

Forschungsbericht BWPLUS

## **STABISORP-2**

Autoren:

Stefan K. Henninger, Philipp P.C. Hügenell,  
Gunther Munz, Max Baumgartner,  
Harry Kummer, Felix Jeremias

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, ISE  
Freiburg

Förderkennzeichen: BWE12001

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit  
Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

September 2015

# **STABISORP-2 (BWE12001)**

Untersuchung des Degradationsverhaltens von Sorptionsmaterialien und Verbundsystemen zur Wärmespeicherung und -transformation

**Dr. Stefan K. Henninger**  
**Dipl.-Ing.(FH) Philipp P.C. Hügenell**  
**Dipl.-Phys. Gunther Munz**  
**B .Eng. Max Baumgartner**  
**Dipl.-Chem. Harry Kummer**  
**Dr. Felix Jeremias**

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, ISE  
Heidenhofstr. 2, 79110 Freiburg

Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2012 – 30.04.2015  
Berichtszeitraum : 01.05.2012 – 30.04.2015

# Inhaltsverzeichnis

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>3</b>
<b>ABBILDUNGEN</b> .....	<b>5</b>
<b>1 KURZFASSUNGEN</b> .....	<b>8</b>
1.1 DEUTSCHE KURZFASSUNG .....	8
1.2 ENGLISCHE KURZFASSUNG - ABSTRACT .....	9
<b>2 EINLEITUNG</b> .....	<b>10</b>
2.1 MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG .....	10
2.2 WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND ZU BEGINN DES VORHABENS .....	11
2.3 PLANUNG UND ABLAUF DES PROJEKTES .....	12
<b>3 EINGEHENDE DARSTELLUNG DER ERZIELTEN ERGEBNISSE</b> .....	<b>13</b>
3.1 BESCHREIBUNG DER ANLAGEN UND TESTSTÄNDE .....	13
3.1.1 <i>Thermische Analyse und Adsorptionseigenschaften</i> .....	13
3.1.2 <i>Teststand für Vorkonditionierung</i> .....	14
3.1.3 <i>Pulverzyklentest</i> .....	14
3.1.4 <i>Porenanalyse</i> .....	15
3.1.5 <i>Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD)</i> .....	15
3.1.6 <i>Infrarot-Spektroskopie</i> .....	16
3.1.7 <i>NMR-Spektroskopie</i> .....	16
3.2 ERGEBNISSE AP 1 – ZYKLISCHE DEGRADATIONSANALYSE .....	18
3.2.1 <i>Kurzzyklisierung</i> .....	18
3.2.2 <i>Ergebnisse der Langzeitzyklisierungen</i> .....	19
3.2.3 <i>Einfluss auf die Dynamik</i> .....	26
3.3 ERGEBNISSE AP 2 ZYKLENUNABHÄNGIGE BELASTUNGEN .....	32
3.3.1 <i>Mechanische Belastungstests an beschichteten Blechen</i> .....	32
3.3.2 <i>Ergebnisse – Gitterschnittprüfung</i> .....	33
3.3.3 <i>Ergebnisse Dornbiegetest</i> .....	33
3.3.4 <i>Mechanische Belastungstests an Granulaten:</i> .....	34
3.3.5 <i>Kritische Zustände</i> .....	36
3.4 ERGEBNISSE AP 3 SCHADMECHANISMEN .....	38
3.4.1 <i>Spezifische Strukturschädigung und Schadmechanismus am Beispiel SAPO-34</i> 38	
3.5 EINFLUSS DER RANDBEDINGUNGEN AUF DIE ART DER STRUKTURSCHÄDIGUNG UND NACHWEIS DER SPEZIFISCHEN SCHÄDIGUNG .....	49
3.5.1 <i>Einfluss der Randbedingungen : Proben- und Szenarienauswahl</i> .....	49
3.5.2 <i>Versuchsaufbauten und Versuchsdurchführung der verschiedenen Szenarien</i> 50	
3.5.3 <i>Ergebnisse der Untersuchungen</i> .....	54
3.5.4 <i>Ergebnisse der Untersuchungen am Y-Zeolithen (INV-01)</i> .....	54
3.5.5 <i>Ergebnisse der Untersuchungen an dem 13X-Zeolith (Probe KOE-06)</i> .....	58
3.5.6 <i>Ergebnisse der Untersuchungen an dem SAPO-34 (Probe SC-01)</i> .....	65
3.5.7 <i>Ergebnisse der Untersuchungen an dem OK-01, Ocker Siogel (Probe OK-01)</i> 70	
3.5.8 <i>Ergebnisse der Untersuchungen an dem Aluminiumfumarat, (Probe OVH-17)</i> 75	
3.5.9 <i>Ergebnisse der Untersuchungen an dem Aluminiumisophthalat-MOF CAU-10-         H, (Probe AH-45)</i> .....	80
3.6 FAZIT .....	85
<b>4 FORSCHUNGSTRANSFER</b> .....	<b>87</b>

4.1	ÜBERFÜHRUNG DER FORSCHUNGSERGEBNISSE IN DIE PRAXIS.....	87
4.1.1	<i>Wissenschaftliche Publikationen aus dem Projekt.....</i>	<i>87</i>
4.1.2	<i>Weitere Praktische Verwertung der Ergebnisse und Erfahrungen.....</i>	<i>88</i>
5	<b>LITERATUR.....</b>	<b>89</b>

# Abbildungen

Abb. 01: Übersicht Arbeitspakete und Meilensteine.....	12
Abb. 02: Exsikkator-Turm mit Datenerfassung und Messrechner .....	14
Abb. 03: Aufbau des Pulverzyklenteststandes .....	15
Abb. 04: Degradation des Basolite F300 durch in-situ Kurzzyklentests, zu erkennen an der mit jedem Zyklus sinkenden Wasserdampfkapazität .....	18
Abb. 05: Temperatur- und Feuchtverlauf im Pulverzyklentest.....	20
Abb. 06: Stickstoffsorptionsergebnisse der im Pulverzyklentest untersuchten Proben.....	21
Abb. 07: Ergebnisse der Wassersorptionsmessungen vor und nach der Zyklisierung.....	22
Abb. 08: Probenhalter für Granulate zur Verwendung in der geschlossenen Zyklisierungsanlage. ....	25
Abb. 09: Übersicht der Langzeitzyklisierungen an granularen Proben.....	26
Abb. 10: Übersicht der Kinetik-Proben vor und nach der Zyklisierung .....	27
Abb. 11: Desorptionsverlauf des SAPO-34. Blau dargestellt der Verlauf vor der Zyklisierung, grün nach der Zyklisierung. ....	28
Abb. 12: Beladungsverlauf der Probe P0261 (Y-Zeolith). Blau dargestellt der Verlauf vor der Zyklisierung, grün nach der Zyklisierung. ....	28
Abb. 13: Beladungsverlauf des Silicagel 1. Blau dargestellt der Verlauf vor der Zyklisierung, grün nach der Zyklisierung. ....	29
Abb. 14: Beladungsverlauf der Probe Silicagel 2. ....	29
Blau dargestellt der Verlauf vor der Zyklisierung, grün nach der Zyklisierung. ....	29
Abb. 15: Während der Kurzzyklisierung der imprägnierten Naturzeolithe erreichte Beladungsmaxima. Die ersten und letzten beiden Punkte stellen die Gleichgewichtsbeladung. ....	30
Abb. 16: Darstellung der Kurzzyklisierung der Probe P0845-Ti-01. Blau dargestellt die relative Beladung, rot das Temperatursignal und grün die relative Feuchte. ....	31
Abb. 17: Temperatur-programm des thermischen Beständigkeitstests. ....	32
Abb. 18: Gitterschnitt der 200°C , 350°C Probe (mittig) sowie die abgeblätterte Schicht der 500 °C Probe (rechts). ....	33
Abb. 19: Ergebnisse des Dornbiegeversuchs .....	33
Abb. 20: Mechanische Belastung von Silicagel-Granulen vor und nach einer Zyklisierung ....	35
Abb. 21: Ergebnisse der mechanischen Belastungstests in Abhängigkeit der Feuchte und den hydrothermalen Belastungen.....	35
Abb. 22: Auflichtmikroskopische Aufnahme der Probe PMT-09 nach der Behandlung mit Wasser. Hier sieht man direkt eine Rekristallisation von $\text{CaCl}_2$ außerhalb der Probe .....	36
Abb. 23: Oberfläche und Porenvolumen vor und nach einer Behandlung mit flüssigem Wasser. ....	37
Abb. 24: Vergleich der isobaren Adsorptionscharakteristik bei 1.2 kPa vor und nach einer hydrothermalen Zyklisierung. ....	39
Abb. 25: Hydrothermale Zyklisierung der Probe TI-01 mit sehr starker Degradation innerhalb von 50 Kurzzyklen. ....	40
Abb. 26: REM Aufnahmen der Probe TI-01. Links, Material im Lieferzustand, Mitte nach einer ersten Charakterisierung und Rechts nach 50 Zyklen. ....	41
Abb. 27: Kurzzyklentest an der SAPO-Probencharge 2. Auch hier zeigt sich eine schnelle Degradation innerhalb weniger Zyklen.....	42
Abb. 28: Kurzzyklentest am SAPO-34 in der geschlossenen Thermowaage. Rot dargestellt die Temperatur, Blau die Probenmasse und Grün der Dampfdruck.....	43
Abb. 29: Untersuchung des möglichen Schadmechanismus „siedendes Wasser“. ....	45
Abb. 30: :Kurzzyklisierung der Probe Ti-02 in der offenen Thermowaage nach Entgasen der Gasbefeuchtungseinheit. ....	47
Abb. 31: Kurzzyklisierung der Probe Ti-02 in der geschlossenen Thermowaage mit Eindosierung von $\text{CO}_2$ sowie Luftsauerstoff. ....	48
Abb. 32: Übersicht der ausgewählten Materialien für die Szenarien.....	50

Abb. 33: Szenarien des Parameterraums.....	50
Abb. 34: Versuchsaufbaus für das Szenario hohe Temperatur und hohe Feuchte. Hierzu wurde ein Sandbad als offener Versuchsaufbau realisiert. ....	52
Abb. 35: Versuchsaufbau für Szenario 7.1 und 7.2.....	53
Abb. 36: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe INV-01 (Y-Zeolith DDZ 70) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	55
Abb. 37: Vergleich der DA-Porenradienverteilungen der Probe INV-01 (Y-Zeolith DDZ 70) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.....	55
Abb. 38: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für INV-01. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen. ....	56
Abb. 39: Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) der Probe INV-01 (Y-Zeolith DDZ-70) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	57
Abb. 40: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe INV-01 (Y-Zeolith DDZ-70) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Cu-K $\alpha$ -Strahlung.....	58
Abb. 41: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe KOE-06 (13X-Zeolith, binderfrei) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	59
Abb. 42: Vergleich der DA-Porenradienverteilungen der Probe KOE-06 (13X-Zeolith, binderfrei) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.....	60
Abb. 43: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für KOE-06. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen.....	60
Abb. 44: Auflichtmikroskopie-Aufnahmen zeigen die Farbänderung von 13X-BF-Zeolith nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Korndurchmesser ca. 2 mm. ....	61
Abb. 45: Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) der Probe KOE-06 (13X-Zeolith, binderfrei) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	62
Abb. 46: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe KOE-06 (13X-Zeolith, binderfrei) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Cu-K $\alpha$ -Strahlung. ....	63
Abb. 47: Chemische Verschiebungen der <sup>29</sup> Si-NMR-Signale von Alumosilikaten in Abhängigkeit von der Koordinationsgeometrie. Quelle: E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1981, 103, 4992-4996. 10.1021/ja00407a002 .....	64
Abb. 48: <sup>29</sup> Si-CP-MAS-Spektren der frischen (links) und bis zur Degradation von 98% zyklerten(rechts) Probe des 13XBF-Zeolithen. ....	64
Abb. 49: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe SC-01 (SAPO-34) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.....	66
Abb. 50: Vergleich der DA-Porenradienverteilungen der Probe SC-01 (SAPO-34) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	66
Abb. 51: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für SC-01. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen. ....	67
Abb. 52: Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) der Probe SC-01 (SAPO-34) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	68
Abb. 53: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe SC-01 (SAPO-34) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Cu-K $\alpha$ -Strahlung.....	69
Abb. 54: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe OK-01 (Kieselgel) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	70
Abb. 55: Vergleich der DA-Porenradienverteilungen OK-01 (Kieselgel) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	71
Abb. 56: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für OK-01. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen. ....	71
Abb. 57: Einfluss der Feuchte, Temperatur und Druck auf die optischen Eigenschaften der Probe OK-01.....	73

Abb. 58: Vergleich der Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) der Probe OK-01 (Kieselgel) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.....	74
Abb. 59: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe OVH-17 (Al-Fumarat-MOF) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	76
Abb. 60: Vergleich der DA-Porenradienverteilungen der Probe OVH-17 (Al-Fumarat-MOF) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	76
Abb. 61: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für OVH-17. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen.....	77
Abb. 62: Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) der Probe OVH-17 (Al-Fumarat-MOF) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.. ....	78
Abb. 63: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe OVH-17 (Al-Fumarat-MOF) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Cu-Ka-Strahlung. ....	79
Abb. 64: : Vergleich der DA-Porenradienverteilungen der Probe AH-45 (MOF CAU-10-H)nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	80
Abb. 65: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe AH-45 (MOF CAU-10-H) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.....	81
Abb. 66: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für AH-45. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen. ....	82
Abb. 67: Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) der Probe AH-45 (MOF CAU-10-H) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. ....	83
Abb. 68: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe AH-45 (MOF CAU-10-H) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Cu-Ka-Strahlung. ....	84
Abb. 69: Besuchergruppe im Labor im Rahmen des Tag der offenen Tür anlässlich des Landesjubiläums. Im Hintergrund die Langzeitzyklentzestanlage. Neben den Arbeiten zu Stabisorp und Stabisorp2 wurden auch die Arbeiten zum Projekt Sorluko vorgestellt. ....	88

# 1 Kurzfassungen

## 1.1 Deutsche Kurzfassung

Wärmetransformationssysteme wie thermisch angetriebene Sorptionswärmepumpen und Kältemaschinen erlauben Wärme- und Kältebereitstellung auf Basis von Umweltwärme, Abwärme wie auch Solarwärme. Gleichzeitig bietet die Sorptionstechnik auch die Möglichkeit einer nahezu verlustfreien Wärmespeicherung. Diese ist für den verstärkten Einsatz von erneuerbaren Energien zwingend notwendig. Im Hinblick auf den Markteintritt von Sorptionssystemen und der damit verbundenen Gewährleistung der Funktion über einen langen Zeitraum wurde im Rahmen dieses Projektes die Stabilität von aktuell verfügbaren und eingesetzten Materialien wie Silicagelen, Zeolithen, AlPOs und SAPOs, aber auch von neu entwickelten Materialien aus der Klasse der MOFs untersucht.

Dieses Vorhaben knüpfte dabei direkt an die Ergebnisse und Erfahrungen aus vorangegangenen Untersuchungen insbesondere aus dem Projekt StabiSorp sowie einem Workshop zur Stabilität von Sorptionsmaterialien an.

In dem vorhergehenden Projekt waren bereits die Grundlagen für die Festlegung von eindeutigen Verfahren/Richtlinien und Testbedingungen, welche die durch reale Prozesse entstehenden Belastungen wiedergeben, geschaffen worden. In Stabisorp 2 wurden diese nun weiter vertieft.

Da die Randbedingungen sehr vielfältig sind, wurden diese im Rahmen des neuen Vorhabens noch auf dynamische Eigenschaften und den Einfluss von Zyklendauer und Schaltzeiten erweitert.

Die Untersuchungen wurden hierbei an der ganzen Materialpalette, vom reinen Syntheseprodukt in Pulverform bis hin zu Verbundproben bestehend aus metallischen Trägerstrukturen und sorptiven Beschichtungen durchgeführt. Darüber hinaus wurde versucht, die Alterungsmechanismen zu verstehen und zu klassifizieren, um mögliche beschleunigte Alterungsverfahren für zukünftige Schnelltestmethoden zu entwickeln. Als Ergebnis der Zyklenuntersuchungen konnten zahlreiche stabile Materialien für die Verwendung in Wassersorptionsprozessen identifiziert werden. Neben den reinen Zyklentest konnten zusätzlich spezifischer Strukturschädigungen nachgewiesen werden.

In einer systematisch angelegten Versuchsreihe wurde zudem versucht, die einzelnen Parameter des Degradationsmechanismus zu isolieren. Hier zeigte sich in Kombination aus Temperatur, hoher Feuchte und hohem Druck eine sehr starke Degradation aller Proben. Weiterhin konnten klare Abstufungen unter reduzierten Bedingungen gefunden werden. So zeigte sich eine je nach Materialklasse typische „Schalttemperatur“, ab welcher die Degradation deutlich schneller voranschritt. Zusammenfassend konnte in dieser umfangreichen Studie die dominanten Parameter für Strukturschädigungen bei Exposition mit Wasserdampf für eine Vielzahl von Materialien gezeigt werden. Gleichzeitig traten neue Fragestellungen auf, die weitere Untersuchungen notwendig machen.

## 1.2 Englische Kurzfassung - Abstract

Heat transformation systems like thermally driven adsorption chillers and heat pumps are a very promising approach towards an efficient use of energy as well as an effective climate protection through reduced CO<sub>2</sub> emission of conventional heating and cooling devices.

With regard to current market entrance of this technology, the work schedule of this project was focused on the stability of currently available materials like silica gels and zeolites, recently developed materials like aluminophosphates (AlPOs) and silica-aluminophosphates (SAPOs) and novel materials like metal-organic frameworks (MOFs) under both cyclic and stationary hydrothermal stress.

As an outcome of a previous work, several open questions regarding hydrothermal and mechanical stability of sorption materials and compounds still exist. Thus, a new treatment procedure was developed, with regard to the planned usage of these adsorbents e.g. as thermal storage materials subject to comparatively few adsorption/desorption cycles, up to heat pumps where as many as 50'000 cycles over the estimated service life are demanded..

As thermal stress acting upon the adsorbent differs for the various applications, different methods and test conditions were defined and consequently addressed in this work.

A final aim was to isolate and understand the degradation mechanism in order to simulate and develop fast aging procedures. This was the most ambitious and hard to tackle aim of the project.

As result of the performed analyses, stable materials under cyclic hydrothermal conditions for use in water sorption processes could be identified. In addition to cycle tests, specific structural degradation could be observed.

In order to isolate the individual parameters of the degradation mechanism, a systematically applied set of experiments was conducted.

The combination of high temperature, high humidity and high pressure lead to very strong degradation of all samples. Furthermore, clear gradations were found under reduced conditions. Thus, a typical "switching temperature", depending on the material class was identified, from which the degradation progressed significantly faster.

In summary, the dominant parameters for a structural damage under exposition to water vapor for a variety of materials are shown in this study. Furthermore new issues came up which require further investigations.

## 2 Einleitung

### 2.1 Motivation und Aufgabenstellung

Energieeffiziente Wärmetransformationsprozesse und der wachsende Einsatz regenerativer Energien sind wichtige Säulen für eine nachhaltige Energiepolitik insbesondere auch im Land Baden-Württemberg. Thermisch angetriebene Wärmepumpen, Kältemaschinen sowie Wärmespeicher auf Basis von Sorptionsverfahren erlauben die bedarfsgerechte Bereitstellung von Wärme und Kälte auf Basis von Umweltwärme, Abwärme oder Solarwärme. Mit Hilfe von neuen, verbesserten Materialien und deren Applikation in Wärmeübertragern und Einbindung in bestehende Systeme können deutlich höhere Effizienzen und dauerhaft niedrigere Betriebskosten des Gesamtsystems erreicht werden.

Diese neuen Materialien und Verbundsysteme müssen allerdings im Hinblick auf eine erfolgreiche Markteinführung auf ihre Stabilität in den entsprechenden Anwendungsszenarien untersucht werden. Die Notwendigkeit derartiger Stabilitätstests wurde insbesondere auch im Rahmen eines vor Projektbeginn durchgeführten Workshops mit Experten aus allen beteiligten Branchen wie der Materialproduktion, Komponentenherstellung und Anwendung als sehr wichtig erachtet.

In diesem Vorhaben sollten Sorptionsmaterialien, beginnend am Syntheseprodukt in Pulverform bis hin zu Verbundproben bestehend aus metallischen Trägerstrukturen und sorptiven Beschichtungen auf ihre hydrothermale wie auch mechanische Stabilität hin untersucht werden.

Die Testbedingungen sollten dabei so ausgewählt werden, dass reale Belastungen abgebildet werden können, und es waren entsprechende Verfahren und Richtlinien zur Untersuchung zu schaffen. Neben dem Einfluss auf die Gleichgewichte wurde auch der Einfluss der Materialalterung auf deren dynamisches Verhalten untersucht.

Ein weiterer wichtiger, aber auch sehr anspruchsvoller Arbeitspunkt war die Verbesserung des Verständnisses der Alterungsmechanismen.

Ziel dieses Arbeitspunktes war die Ableitung möglicher beschleunigter Alterungsverfahren, um gleichzeitig auch Hinweise auf Möglichkeiten Stabilisierung der Materialien zu finden.

Dieses Vorhaben knüpft daher direkt an die Ergebnisse und Erfahrungen aus vorangegangenen Untersuchungen, insbesondere aus dem Projekt StabiSorp, an.

## 2.2

### Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Die Ergebnisse dieses vorangegangenen Projektes zeigten deutlich, dass keine breite Datenbasis zur Stabilität von Sorptionsmaterialien unter genau definierten Bedingungen vorliegt.

In der Literatur werden zudem verschiedene Stabilitätskriterien definiert, wie beispielsweise das Kochen in Wasser oder in wässrigen Lösung von Säuren und Alkalien über verschiedene Zeiträume, etc. [1–3]

Insbesondere das Kochen in Wasser mit anschließender Untersuchung auf Veränderung der Röntgen-Kristallstruktur ist ein für die Klassifizierung der hydrothermalen Stabilität akzeptiertes Verfahren. Die Rückschlüsse, die aus diesen Verfahren gezogen werden können, sind aber sehr eingeschränkt bis nahezu unbrauchbar. Die Belastungen, die in einem geschlossenen oder auch offenen Adsorptionszyklus, sei es für die Entfeuchtung oder in Kältemaschinen/Wärmepumpen auftreten sind völlig anderer Natur.

Dies wurde in zahlreichen Publikationen, die auch mit Ergebnissen aus dem vorangegangenen Projekt gestützt wurden, offengelegt [4–7]. Das wichtigste Ergebnis zu Beginn des Vorhabens war daher die Akzeptanz der Notwendigkeit dieser dedizierten Untersuchungen, sowohl in der wissenschaftlichen wie auch industriellen Gemeinschaft.

Die Notwendigkeit dieser Untersuchungen und damit verbunden die Akzeptanz der erarbeiteten Methoden aus dem vorangegangenen Projekt zeigt sich auch in der vermehrten Übernahme der Messmethoden an verschiedenen universitären Gruppen wie auch an Forschungseinrichtungen.

## 2.3 Planung und Ablauf des Projektes

Die anvisierten Arbeiten im Projekt Stabisorp2 wurden in einzelne Arbeitspakete mit dedizierter Aufgabenstellung gegliedert.

Schwerpunkt des *Arbeitspakets 1* war die zyklische Degradationsanalyse. Im Hinblick auf die unterschiedlichen Anwendungsfälle (Wärmespeicherung vs. Wärmepumpe) sowie unter Berücksichtigung der verfügbaren Materialien wurde die Analyse sowohl in Form von Kurzzyklentests mit Fokus auf kleineren Zyklenzahlen (<100), als auch in Form von Langzeitzyklentests mit deutlich höheren Zyklenzahlen (>1000) durchgeführt.

Zusätzlich war der Einfluss der Belastung auf die Dynamik der Sorptionsmaterialien ein Arbeitspunkt.

Im *Arbeitspaket 2* sollte der Einfluss von zyklenunabhängigen Belastungen auf die Materialeigenschaften untersucht werden. Dies umfasste beispielsweise mechanische Belastungen und kritische Betriebszuständen (z.B. Betauung, lang anhaltende hohe Temperaturen) als auch weitere zyklenunabhängige Alterungsvorgänge (z.B. Einfluss der Lagerung oder Kontakt mit Fremdgasen) untersucht.

In den Untersuchungen zeigte sich eine enge Verknüpfung mit *Arbeitspaket 3* (Arbeiten zum Verständnis der Degradationsmechanismen). Diese Arbeiten werden daher in diesem Endbericht auch teilweise zusammengefasst dargestellt. Ein Schwerpunkt des AP3 war der Nachweis der verschiedenen Strukturschädigungen und der Einfluss verschiedener Strukturparameter auf die Materialstabilität.

Der Ergebnistransfer in Form von Veröffentlichungen und Konferenzbeiträgen sowie Berichten wurde in *Arbeitspaket 4* bearbeitet. Die beschriebenen Arbeitspakete sind in der unten angeführten Tabelle skizziert.

<b>Arbeitspaket</b>	<b>Inhalt</b>	<b>Meilensteine</b>
AP 1	Zyklische Degradationsanalyse	M2: Kurzzyklisierung an 10 Proben abgeschlossen M5: Langzeitzyklisierung an 5 Proben abgeschlossen
AP 2	Zyklenunabhängige Belastungen	M3: Mechanischer Belastungstest an 5 Proben durchgeführt
AP 3	Schadmechanismen	M4: Theoretisches Modell für Strukturschädigungen erstellt oder Nachweis einer spezifischen Strukturschädigung erbracht
AP 4	Projektmanagement und Ergebnistransfer	M1: Prüfprozedur validiert bzw. Reproduzierbarkeitsanalyse erbracht M6: Richtlinienkatalog für Probehandlung und Belastungsanalysen erstellt

**Abb. 01: Übersicht Arbeitspakete und Meilensteine**

## 3 Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

.....  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
.....

### 3.1 Beschreibung der Anlagen und Teststände

Die in diesem Bericht vorgestellten Ergebnisse wurden durch Analysen an verschiedene Anlagen und Teststände erzielt. Hierbei wurden kommerziell erhältliche Messsysteme eingesetzt, für spezifische Analysen und Belastungsversuchen wurden auch Teststände selbst aufgebaut. In diesem Abschnitt werden diese kurz aufgeführt. Bei den kommerziell erhältlichen Systemen wird hierbei nur der Hersteller und die Art des Geräts genannt, gegebenenfalls kurz auf Besonderheiten eingegangen. Die selbst hergestellten Teststände werden etwas ausführlicher beschrieben.

#### 3.1.1 Thermische Analyse und Adsorptionseigenschaften

Die thermischen Analysen, die Gleichgewichtsaufnahmen sowie die in-situ-Kurzzyklisierung wurden auf kommerziell erhältlichen Analysegeräten durchgeführt.

Für die gravimetrischen Analysen unter Feuchtgasstrom wurden zwei verschiedene Systeme der Fa. *Setaram*, eine *SetSys*<sup>®</sup> sowie eine kombinierte *TG-DSC 111* eingesetzt. Die TG-Messung erfolgt bei beiden Geräten über eine Balkenwaage mit einem Messbereich von  $\pm 200$  mg und einer Genauigkeit von  $0,4 \mu\text{g}$ . Die Probe wird dabei von einem konstanten Argonstrom mit  $30 \text{ ml/min}$  bei Umgebungsdruck umströmt, dessen Feuchte über die angeschlossene Befeuchtungsanlage *Setaram WetSys*<sup>®</sup> eingestellt wird. Dabei wird die Feuchte des Gasstroms nach  $h$  einem *Rotronic*<sup>®</sup> Feuchtesensor mit einer Genauigkeit von  $1,5 \%$  r.F. geregelt. Bei der *TG-DSC 111* werden der Probenziegel und ein Referenzziegel zusammen in einem Tian-Calvet-Kalorimeter bilanziert. Dadurch ist es möglich, kombinierte thermogravimetrische und kalorimetrische Messungen unter Feuchteatmosphäre durchzuführen.

Zusätzlich wurde das volumetrische Sorptionsanalysesystem *Hydrosorb-1000 HT* der Firma *Quantachrome* eingesetzt. Die Wasserdampfsorption wird statisch-volumetrisch gemessen, d.h. in einem Messsystem mit kalibrierten Volumina durch Analyse der Gleichgewichtsdrücke. Die *Hydrosorb-1000 HAT* besitzt ein beheizbares Volumensystem, so dass verfälschende Kondensationseffekte im Dosiervolumen, den Ventilen und Leitungen verhindert wird. Die Bestimmung der Wasserdampfisothermen (Ad- und Desorption) erfolgt vollautomatisch und bietet verschiedene Möglichkeiten der Auswertung: Bestimmung von Oberfläche, Porenvolumen, Wasseraufnahme oder auch der differentiellen Adsorptionswärme. Die Proben wurden vor der eigentlichen Messung für 24h im Feinvakuum ausgeheizt und anschließend das Trockengewicht bestimmt. Die Analysen im Rahmen des Projektes Stabisorb 2 wurden isotherm bei  $25^\circ\text{C}$  und einem Relativdruck  $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,9$  durchgeführt.

### 3.1.2 Teststand für Vorkonditionierung

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Es wurde ein Teststand mit mehreren Exsikkatoren aufgebaut. Dieser wurde benutzt, um Proben für verschiedene Tests zu konditionieren (Einstellung der Probenfeuchte für mechanische Belastungstests) sowie zur reinen Untersuchung der Belastung durch Feuchte (Zyklusunabhängige Belastungen/ Untersuchung der Schadmechanismen). Weiterhin kann mit diesem Aufbau durch Wiegen auf Laborwaagen eine schnelle Vermessung der Wasseradsorptionseigenschaften verschiedener Proben als Anhaltspunkt (Fingerprint) erreicht werden.

Die unterschiedlichen relativen Feuchten in den Exsikkatoren wurde mittels verschiedener, gesättigter Salzlösungen hergestellt, die jeweils eine substanzspezifische relative Feuchte im darüberliegenden Gasraum gewährleisten..

Folgende Salze wurden ausgewählt: Kaliumhydroxid für 10%RH, Kaliumacetat für 22%RH, Kaliumcarbonat für 43%RH, Natriumchlorid für 75%RH und Dinatriumhydrogenphosphat für 95%RH. Die Auswahl wurde anhand der spezifischen relativen Feuchten, chemischer Beständigkeit/Gefährlichkeit und Preis getroffen., Die relativen Feuchten und Temperaturen wurden mithilfe von Klimaloggern aufgezeichnet.

Die Exsikkatoren werden in einer Vitrine in einem auf 25°C klimatisiertem Labor gelagert (siehe Abb. 02:)



**Abb. 02: Exsikkator-Turm  
mit Datenerfassung und  
Messrechner**

### 3.1.3 Pulverzyklentest

Für die Untersuchung von pulverförmigen oder granularen Proben mit höheren Zyklenzahlen musste ein neuer Messaufbau konzipiert werden. Zwar erlauben die bestehenden Thermowaagen die Durchführung von Zyklierungsversuchen, allerdings sind diese als Messgerät konzipiert und für Vielzyklen-Belastungsversuche ungeeignet. Daher wurde im Rahmen des Vorhabens ein spezieller Messaufbau realisiert, der sich zur hydrothermalen Zyklisierung von granulat- oder pulverförmigen Proben im Bereich 100 – 1000 Zyklen eignet.

Der Aufbau ist in Abb. 03: dargestellt. Die Probenzelle wird abwechselnd mit heißer und trockener Luft (~125°C) und kühler (40°C) sowie feuchter (>80%r.H.) Luft

durchströmt, die durch ein Heizregister bzw. eine Blasen-Befeuchtungseinheit mit nachgeschalteter Auskondensation von Überschussfeuchte bereitgestellt wird. Dadurch wird die Probe zyklisch be- und entladen. Temperatur, Feuchte und Flussmenge der jeweiligen Gasströme werden elektronisch geregelt und erfasst.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----



**Abb. 03: Aufbau des Pulverzyklenteststandes**

### 3.1.4 Porenanalyse

Vor und nach den thermischen Belastungstests wurden die Proben mittels isothermer Stickstoffsorption bei  $T = 77 \text{ K}$  an einer *NOVA 3000e* der Fa. *Quantachrome* auf Veränderung der inneren Oberfläche und des Porenvolumens hin untersucht. Hierzu wurden die Proben vor der Messung 24h im Feinvakuum bei  $150^\circ\text{C}$  ausgeheizt und anschließend das Trockengewicht bestimmt. Aus der Adsorptionsisothermen bei  $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,20$  wurde die innere Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller bestimmt. Weiterhin wurde aus der gesamten Isothermen und insbesondere am höchsten Adsorptionspunkt das totale Porenvolumen bestimmt.

### 3.1.5 Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD)

Die meisten in diesem Projekt untersuchten Adsorbentien sind kristallin. Wenn sich eine kristalline Probe durch verschiedene Belastungen verändert, treten zwangsläufig auch Veränderungen an der Kristallinität auf (z.B. Verlust der Kristallinität oder Bildung neuer kristalliner Phasen). Die Pulver-Röntgendiffraktometrie gestattet es, auch kleinste Veränderungen der Probenkristallinität zuverlässig zu bestimmen und somit Aufschluss über Degradationsprodukte und –mechanismen zu erhalten.

Zur Verfügung stand ein *Bruker-D8-Advance*-Pulverröntgendiffraktometer mit Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung mit *Lynxeye*<sup>®</sup>-1D-Halbleiterdetektor. Gemessen wurde in Bragg-Brentano-Geometrie bei konstanter Probenbeleuchtung (Variable Slit).

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

### 3.1.6 Infrarot-Spektroskopie

Bei der Infrarotspektroskopie wird die Wechselwirkung der Probe mit Infrarotstrahlung untersucht. Chemische Bindungen, bzw. aus chemischen Bindungen aufgebaute Gruppen oder Material-Gerüststrukturen wechselwirken dabei mit Infrarotstrahlung spezifischer Frequenz. Das Infrarot-Absorptionsspektrum einer Probe gibt daher Aufschluss über das Vorhandensein bestimmter chemischer Gruppierungen im Material. Technisch wird dabei über ein Michelson-Interferometer die Fouriertransformierte (FT) des Spektrums aufgezeichnet und dann am Rechner in das gewünschte Spektrum überführt.

Die in diesem Projekt untersuchten Materialien sind sämtlich aus polaren und somit stark infrarot-aktiven Bausteinen aufgebaut. Kleinste chemische Veränderungen der Probe können am Infrarotspektrum abgelesen werden. Für die Fragestellung im Rahmen dieses Projektes eignet sich die relativ moderne Messmethode der abgeschwächten Totalreflexion (attenuated total reflection, ATR), bei der die Probe auf einen speziellen Kristall (hier: Diamant) aufgedrückt wird, an dessen innerer Oberfläche der IR-Lichtstrahl je nach Absorptionsverhalten der Probe entweder totalreflektiert wird, oder in die Probe übertritt, um dort absorbiert zu werden.

Aus historischen Gründen wird als Einheit für die Abszisse eines IR-Spektrums die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  (Kehrwert der Wellenlänge) in der Einheit cm<sup>-1</sup> gewählt, auf der Ordinate wird der aus historischen Gründen als „Transmission“ bezeichnet (also der bei der jeweiligen Wellenlänge nicht absorbierte Anteil des IR-Lichtes) in Prozent angegeben. Somit liegt die Basislinie des Spektrums bei 100 %, die Banden erstrecken sich nach unten hin zu geringeren Werten.

Geräteseitig wurde ein Spektrometer „*Spectrum Two*“ der Fa. PerkinElmer mit Diamant-ATR-Einheit verwendet.

### 3.1.7 NMR-Spektroskopie

Über die NMR-Spektroskopie (NMR = *nuclear magnetic resonance*, Kernspinresonanz) kann die chemische Umgebung, also die Bindungspartner, einzelner Atomarten quasi direkt beobachtet werden. Dabei wird ausgenutzt, dass sich der Spin einzelner Atomkerne, wenn diese in ein statisches Magnetfeld eingebracht werden, über zusätzlich eingestrahlte elektromagnetische Strahlung umkehren lässt. Die Frequenz der diese Spinumkehr hervorrufenden Strahlung ist die Messgröße und hängt dabei u.A. von der chemischen Umgebung der beobachteten Kerne ab. Aufgezeichnet wird die Abweichung der Spinumkehr-Frequenz der Probe von der derjenigen einer Referenzsubstanz (in ppm).

Die NMR-Spektroskopie ist mit Sicherheit das wertvollste Werkzeug zur Beurteilung der chemischen Struktur einer Probe überhaupt, aber mit enormem apparativem Aufwand verbunden – erst recht, wenn die zu untersuchenden Proben nicht in Lösung vorliegen, sondern, wie eben in Stabisorp 2, Festkörper sind (Prinzip MAS – Magic Angle Spinning). Im Rahmen dieses Projektes wurden einige wenige Proben zur Beantwortung gezielter Fragestellung von einem befreundeten Institut auf einem 300-MHz-Spektrometer gemessen. Ein 4-mm-MAS-Rotor wurde dabei mit der Probe

gefüllt und in Rotation versetzt, dann ein Pulsprogramm zur Kreuzpolarisations-Messung von  $^{29}\text{Si}$  über  $^1\text{H}$  angewandt.

.....  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
.....

## 3.2

### Ergebnisse AP 1 – Zyklische Degradationsanalyse

.....  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
.....

#### 3.2.1

##### Kurzzyklisierung

Entsprechend dem Arbeitsplan wurden die zu untersuchenden Materialien und Composite zunächst einem Kurzzyklentest unterzogen. Zusätzlich zu den etablierten Materialien wurden auch neuartige Materialien aus der Klasse der Metall-Organischen Gerüstmaterialien (MOF) in die Analyse einbezogen.

Die neuartige Klasse der Metallorganischen Gerüstmaterialien zeichnen sich durch enorm hohe Wasserdampfkapazitäten aus. Allerdings sind viele Verbindungen nicht dauerhaft wasserdampfstabil.

Der Untersuchung der Zyklenstabilität kommt daher eine bedeutende Rolle in der Entwicklung dieser neuen Materialklasse zu.

Im Rahmen des Vorhabens und in Synergie zu laufenden anderen Vorhaben wurden verschiedene selbst synthetisierte und kommerziell erhältliche MOFs analysiert.

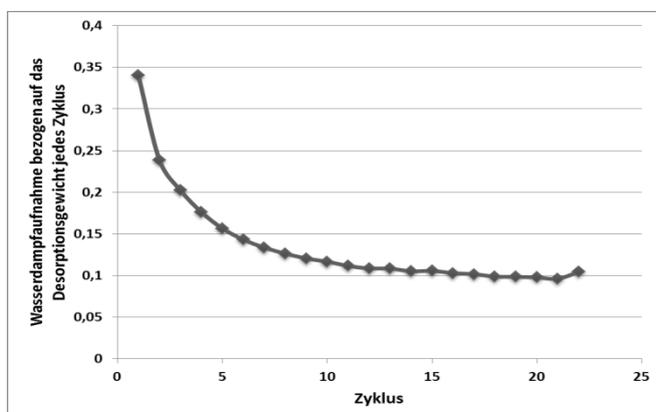
So wurden die kommerziellen MOF-Varianten Basolite® C300, A100, F300 und Z1200 auf ihre hydrothermale Stabilität hin untersucht [5].

Diese zeigten sich leider allesamt als nicht ausreichend stabil, bzw. im Fall von Basolite® Z1200 als wasserabweisend. Daher wurden im Rahmen weiterer Arbeiten, insbesondere innerhalb des Forschungsvorhabens Nextsol, weitere Materialien aus der Klasse der MOFs synthetisiert und evaluiert. Nach Durchlaufen der beschriebenen Kurzzyklisierung konnten einige Verbindungen als bedingt wasserdampfstabil eingeordnet werden. Dies sind insbesondere MIL-101(Cr) [8], MIL-100(Al,Fe) [9] sowie verschiedene Modifikationen von MIL-125 und UiO-66 [10].

Beispielhaft ist die Degradation der Probe Basolite® F300 in Abb. 04: gezeigt. Beim angewandten Messprogramm handelt es sich um einen Kurzzyklus, der zu Beginn und am Ende eine Gleichgewichtsmessung enthält, während die dazwischen liegenden Zyklen nach einer festen Zeit programmiert und damit Nicht-Gleichgewichtszustände sind, um praktikable Versuchszeiten zu erreichen.

Die Zyklenbedingungen sind hierbei: max. Desorptionstemperatur: 140°C bei 5,6 kPa Wasserdampfdruck im Ar-Strom; minimale Adsorptionstemperatur 40°C bei 5,6 kPa im Ar-Strom.

Hierbei erkennt man zunächst im Vergleich zwischen dem ersten und dem letzten Zyklus eine deutliche Degradation sowie im Trend zwischen dem zweiten und den folgenden Zyklen eine kontinuierliche Abnahme der Wasserdampfkapazität.



**Abb. 04: Degradation des Basolite F300 durch in-situ Kurzzyklentests, zu erkennen an der mit jedem Zyklus sinkenden Wasserdampfkapazität**

Die Gleichgewichtsbeladung im ersten Zyklus wurde mit 0,340 g/g bestimmt. Die Gleichgewichtsbeladung im letzten Zyklus wurde mit 0,104 bestimmt, was einem Verlust der Beladungskapazität von knapp 70% entspricht.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Da diese Untersuchungen nicht alleine im Rahmen des Vorhabens Stabisorp2 durchgeführt wurden, werden diese hier nicht näher ausgeführt. Der Fokus dieses Berichts liegt vielmehr auf Ergebnissen an Materialien, die zunächst dediziert für das Projekt Stabisorp2 untersucht wurden. Neben den Untersuchungen an den neuartigen Materialien aus der Klasse der MOFs wurden daher auch neuartig imprägnierte Naturzeolithe untersucht. Die Imprägnierung einer Trägermatrix, beispielsweise eines Zeolithen oder eines Silicagel/Silicagels mit einem Salz ist seit langem bekannt und es finden sich zahlreiche Publikationen hierzu. [11] Während die Untersuchungen stark auf die maximale Wasserdampfkapazität solcher Materialien abzielen, sind Stabilitätsuntersuchungen selten im Fokus der Analysen.[12] Im Rahmen des Projektes konnten jedoch neuartig imprägnierte Zeolithe beschafft und untersucht werden. Diese zeigen neben einer sehr guten Wasserdampfaufnahme eine gute erste Stabilität gegenüber Zyklierungsuntersuchungen.

Zusammenfassend wurden als erste Evaluation verschiedene Proben durch Kurzzyklierungen untersucht. Aus diesen ersten Vorversuchen wurden die vielversprechendsten Materialien für eine weitere Zyklierung ausgesucht und weiteren Untersuchungen unterzogen die im Folgenden näher erläutert werden.

### **3.2.2 Ergebnisse der Langzeitzyklierungen**

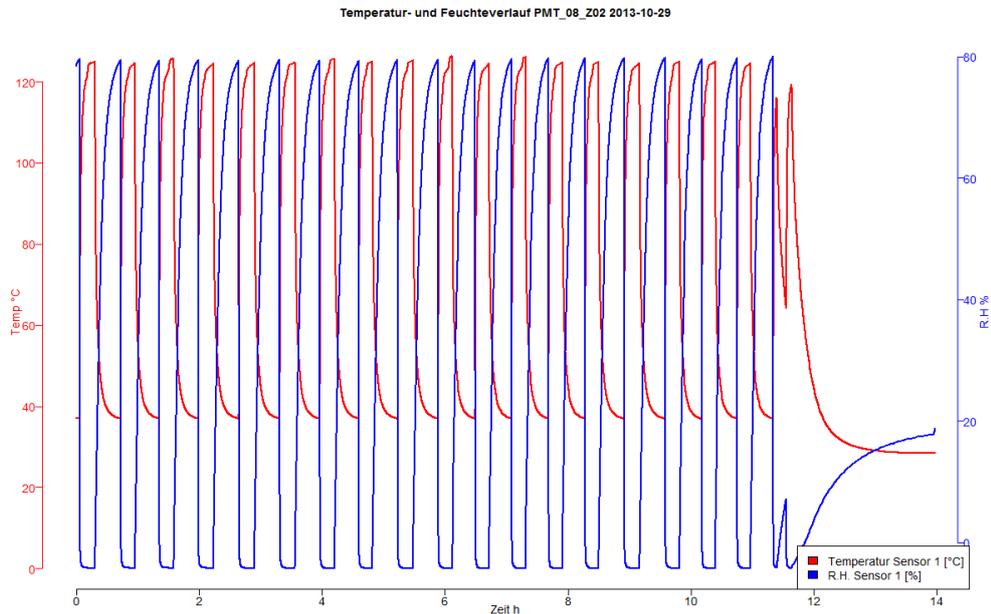
Nach den ersten Untersuchungen im Rahmen der Kurzzyklentests wurden ausgewählte Materialien einem Langzeitzyklentest von mehr als 100 Zyklen unterzogen. Durch eine Anregung der Gutachter wurden neben Verbundproben, beispielsweise beschichteten Blechen, auch Pulver und Granulate untersucht, denn insbesondere in der Anwendung eines Sorptionsspeichers, aber auch bei Sorptionswärmepumpen ist die Verwendung von granularen Schüttungen Stand der Technik.

#### **3.2.2.1 Ergebnisse an Granulen und Pulvern im offenen Zyklentest**

Für diese Untersuchungen wurde im Rahmen des Vorhabens ein spezieller Pulverzyklenteststand (siehe Abschnitt 3.1.3) aufgebaut, der eine höhere Zyklierung innerhalb kurzer Zeit erlaubt. Die Charakterisierung kann aufbaubedingt nur getrennt von der Zyklierung durchgeführt werden. Daher wird zunächst eine Referenzcharakterisierung an einer Thermowaage durchgeführt. Diese umfasst einige wenige charakteristische Adsorptions- und Desorptionspunkte und erlaubt die Bewertung des Beladungsumsatzes der Probe in einigen typischen Anwendungsfällen.

Anschließend werden diese in der Zyklentestapparatur einem einige hundert bis einige tausend Zyklen dauernden Belastungstest unterzogen. Nach Abschluss der Zyklisierung findet eine erneute Charakterisierung in der Thermowaage statt.  
In Abb. 05: ist beispielhaft der Temperatur- und Feuchteverlauf einer typischen Zyklisierung dargestellt.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----



**Abb. 05: Temperatur- und Feuchteverlauf im Pulverzyklentest.**

Im Folgenden ist eine tabellarische Übersicht der im Pulvertest oder in den Thermowaagen zyklisierten Proben gegeben, die einer Zyklisierung mit mehr als 100 Zyklen ausgesetzt waren.

Als erste Analyse wurden Stickstoffsorptionsmessungen durchgeführt und die berechnete BET Oberfläche sowie das totale Porenvolumen am höchsten Adsorptionspunkt der unzyklisierten und der zyklisierten Probe verglichen.

Es zeigt sich eine große Bandbreite zwischen keiner nachweisbaren Degradation, über leichte Degradationen im Bereich 10% bis hin zu einer deutlichen Degradation mit einem Kapazitätsverlust von mehr als 60%.

-----  
 Eingehende Darstellung der  
 erzielten Ergebnisse  
 -----

**Abb. 06: Stickstoffsorptionsergebnisse der im Pulverzyklentest untersuchten Proben.**

Probe	Probennummer	Zyklenzahl	Oberfläche nach BET / m <sup>2</sup> /g	Totales Porenvolumen / cm <sup>3</sup> /g	bei rel. Druck p/p <sub>0</sub>
MOF CAU-10-H	P0320-		525	0.292	0.9025
	P0321-	700	612	0.263	0.8958
		Änderung [%]	116%	90%	
MOF CAU-10-H	P1231-		578	0.278	0.9044
	P1232-	1023	537	0.233	0.8483
		Änderung [%]	93%	84%	
Köstrolith NaMSX	P0688-		466	0.230	0.8503
	P0993-	200	450	0.217	0.8483
		Änderung [%]	96%	94%	
Köstrolith 13X BF	P0689-		648	0.320	0.9044
	P0994-	186	717	0.316	0.8544
		Änderung [%]	111%	99%	
TiAPSO	P0786-		585	0.253	0.9051
	P0787-	279	514	0.276	0.9009
		Änderung [%]			
SG-123	P0790-		749	0.396	0.9857
	P0791-	200	725	0.385	0.9924
		Änderung [%]	97%	97%	
127B	P0789-		654	0.344	0.9956
	P0992-	174	675	0.344	0.9875
		Änderung [%]	103%		
Hydrophile Aktivkohle [TUD-03]	P1276-		539	0.323	0.9047
	P1392-	255	638	0.278	0.9044
		Änderung [%]	118%	86%	

Zusätzlich wurden auch die Wassersorptionskapazitäten bei unterschiedlichen relativen Dampfdrücken verglichen.

Hier zeigte sich zudem, dass der Kapazitätsverlust nicht zwingend gleichverteilt über die gesamte Isotherme zu beobachten war.

So konnte im niedrigen Dampfdruckbereich eine zum Teil deutlich stärkere Degradation als im hohen Dampfdruckbereich beobachtet werden. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die entsprechenden Messfehler insbesondere bei niedrigen Beladungen deutlich stärker ins Gewicht fallen. Dieser Einfluss wird im Folgenden exemplarisch an ausgewählten Proben gezeigt. Hier die Wasserdampfaufnahmekapazität vor und nach der Zyklisierung bei verschiedenen Dampfdrücken aufgeführt (siehe Abb. 07:).

Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

Probenart	Probe	Zyklen	Beladung und Veränderung bei rel. Dampfdruck $p/p_0$					
			0,02	0,27	0,72	0,06	0,02	
hydrophilisierte Aktivkohle	P0018	214	rel. Beladung [g/g]	0,021	0,080	0,623	0,018	0,000
			rel. Beladung [g/g]	0,009	0,078	0,572	0,019	0,004
			Veränderung [%]	42,2	97,4	91,7	108,7	---
Silikagel- KC Trockenperlen	P0982	124	rel. Beladung [g/g]	0,011	0,130	0,431	0,041	0,014
			rel. Beladung [g/g]	0,014	0,123	0,406	0,040	0,014
			Veränderung [%]	119,2	94,8	94,2	97,6	103,0
Silikagel KC Trockenperlen "N"	P0980	165	rel. Beladung [g/g]	0,012	0,110	0,385	0,049	0,025
			rel. Beladung [g/g]	0,012	0,102	0,387	0,034	0,013
			Veränderung [%]	94,6	92,0	100,4	70,2	50,3
Zeolith Köstrolith NaMSX	P0993	200	rel. Beladung [g/g]	0,110	0,204	0,239	0,170	0,113
			rel. Beladung [g/g]	0,106	0,200	0,231	0,164	0,106
			Veränderung [%]	96,9	98,0	96,3	96,5	94,2
Zeolith Köstrolith 13X BF	P0994	186	rel. Beladung [g/g]	0,147	0,261	0,289	0,220	0,148
			rel. Beladung [g/g]	0,132	0,245	0,271	0,203	0,132
			Veränderung [%]	89,8	93,6	93,8	92,3	89,5
Zeolith Köstrolith Na MSX P-Tr	P1206	176	rel. Beladung [g/g]	0,139	0,254	0,280	0,212	0,139
			rel. Beladung [g/g]	0,137	0,256	0,282	0,212	0,136
			Veränderung [%]	98,4	100,7	100,8	100,0	98,1
FAMZ02	P0718		rel. Beladung [g/g]	0,025	0,282	0,330	0,064	0,026

**Abb. 07: Ergebnisse der Wassersorptionsmessungen vor und nach der Zyklisierung**

	P1003	219	rel. Beladung [g/g]	0,025	0,276	0,322	0,062	0,025
			Veränderung [%]	100,1	97,9	97,4	97,2	95,7
geschredder tes	P0744		rel. Beladung [g/g]	0,006	0,115	0,297	0,030	0,005
Silikagelgra nulat	P1004	288	rel. Beladung [g/g]	0,005	0,103	0,292	0,028	0,005
			Veränderung [%]	90,9	90,4	98,2	95,4	99,2
Silikagel Sorbisil®	P0745		rel. Beladung [g/g]	0,010	0,156	0,347	0,043	0,010
Chameleon ®	P1005	214	rel. Beladung [g/g]	0,006	0,125	0,394	0,031	0,006
			Veränderung [%]	62,2	80,6	113,7	72,8	54,6
natürlicher Zeolith	P0752		rel. Beladung [g/g]	0,024	0,235	0,603	0,088	0,023
imprägniert mit CaCl <sub>2</sub>	P0979	128	rel. Beladung [g/g]	0,023	0,220	0,564	0,086	0,023
			Veränderung [%]	97,3	93,4	93,6	97,0	99,9
	P0790		rel. Beladung [g/g]	0,007	0,142	0,370	0,037	0,010
Silicagel SG- 123	P0791	200	rel. Beladung [g/g]	0,008	0,130	0,336	0,034	0,008
			Veränderung [%]	109,7	91,7	90,6	89,9	75,4
	P0789		rel. Beladung [g/g]	0,007	0,114	0,334	0,030	0,006
Silicagel 127B	P0992	174	rel. Beladung [g/g]	0,007	0,137	0,316	0,036	0,008
			Veränderung [%]	107,6	120,4	94,6	120,1	130,3
	P0845		rel. Beladung [g/g]	0,035	0,074	0,081	0,070	0,036
SAPO-34	P1203	213	rel. Beladung [g/g]	0,015	0,025	0,029	0,029	0,021
			Veränderung [%]	44,3	33,5	35,3	41,4	56,9
	P0786		rel. Beladung [g/g]	0,018	0,276	0,323	0,051	0,019
Zeolith DDZ- 70	P0787	279	rel. Beladung [g/g]	0,020	0,261	0,304	0,050	0,021
			Veränderung [%]	110,8	94,5	94,3	98,1	108,5
	P0788		rel. Beladung [g/g]	0,014	0,260	0,312	0,037	0,015
SAPO-34	P1209	214	rel. Beladung [g/g]	0,017	0,249	0,300	0,041	0,017
			Veränderung [%]	120,7	95,6	95,9	109,3	111,8

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Bei den ausgewählten Proben wurden jeweils vor und nach der Zyklisierung Adsorptions- und Desorptionsisobaren aufgezeichnet. In der Tabelle sind exemplarisch 3 Adsorptionspunkte für einen relativen Dampfdruck von 0,02, 0,27 und 0,72 sowie zwei Desorptionspunkte für einen relativen Dampfdruck von 0,06 und 0,02 aus den jeweiligen Isothermen ausgewählt und die Beladung dargestellt.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Fast alle untersuchten Proben zeigten eine Degradation, die unterschiedlich stark ausgeprägt war.

Die prozentualen Änderungen bei geringen Dampfdrücken ist mit einem relativ hohem Fehler behaftet (wie z.B. bei Silicagel KC Trockenperlen). Hier zeigt sich ein Verlust der Kapazität beim abschließenden Desorptionspunkt mit  $p/p_0 = 0,02$  von 50%. Allerdings sind die Beladungen sehr gering, weshalb der Messfehler und insgesamt die Signifikanz hier für die Gesamtbetrachtung eher gering sind.

Daher müssen in der obigen Tabelle zur jeweiligen Veränderung auch die Absolutzahlen betrachtet werden.

Bemerkenswert ist der Effekt der Zyklisierung auf das Silicagel Sorbsil (P0745 bzw. nach Zyklisierung P1005).. Dieses zeigt bei niedrigeren relativen Dampfdrücken eine geringere Beladung als im frischen Zustand, im Punkt des größten relativen Dampfdrucks von 0,72 ist die Maximalbeladung allerdings nach der Zyklisierung sogar deutlich höher.

Andere Proben wie beispielsweise der SAPO-34 des Herstellers Tianjin Chemical (P0845 bzw. nach Zyklisierung P1203) stellten sich als sehr instabil heraus. Allerdings zeigte dieser SAPO bereits in vorangegangenen Untersuchungen eine starke Degradation. Diese wurde nun erneut bestätigt, wobei sich bereits eine Schädigung durch die reine Lagerung ergab. Dies wird an den Absolutzahlen sehr deutlich.

Ein SAPO-34 des Herstellers Südchemie (P0788 + P1209) zeigte dahingegen beim höchsten relativen Dampfdruck von 0,312 nur eine Degradation von ca. 4% nach über 200 Zyklen.

Dies zeigt, dass nicht nur die reine Materialstruktur, sondern offensichtlich auch die Produktionsroute einen enormen Einfluss auf die Materialstabilität haben können.

Die Gruppe der Zeolithe zeigte sich erfreulich stabil. So zeigte der Köstrolith NaMSX eine Degradation von nur ca. 4% in allen Messpunkten.

### 3.2.2.2

#### Langzeitzyklisierung von Granulaten im geschlossenen Zyklentest

Obwohl mit dem Pulverzyklentest z.T. Zyklenzahlen größer 1000 erreicht werden können, ist eine noch weitergehende Zyklisierung notwendig.

Hierzu kann der im vorangegangene Projekt aufgebaute geschlossene Zyklenteststand eingesetzt werden. Hierbei werden die zu untersuchenden Proben auf eine thermostatisierbare Metallplatte (Coldplate) befestigt und schnellen Temperaturwechseln unterzogen, während sie in einer konstanten Wasserdampfatosphäre platziert sind und somit Ad- und Desorptionsvorgänge durchlaufen.

Um eine ausreichende thermische Ankopplung und gute Handhabbarkeit der Granulate für die Langzeitzyklisierung zu gewährleisten, wurden spezielle Halterungen angefertigt. Die Netto-Probenmasse betrug dabei jeweils circa 2 g.

Die Halterung besteht aus einem Aluminiumblech, welches auf die Coldplate gut fixiert werden kann und damit eine ausreichende thermische Ankopplung gewährleistet.

Die Granulate werden dabei von einem Edelstahlnetz auf der Grundplatte so fixiert, dass die einzelnen Granulat-Kügelchen gut von der Wasserdampfatosphäre erreichbar sind und gleichzeitig ein ausreichender Kontakt mit dem Blech besteht.



**Abb. 08: Probenhalter für Granulate zur Verwendung in der geschlossenen Zyklierungsanlage.**

.....  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
.....

Die thermische Ankopplung der Granulatkügelchen über die Tiegeln an die Coldplates der Zyklierungsanlage wurde mit einer Thermographiekamera überprüft. Dabei konnte eine vollständige Erwärmung nach ca. 1:30 min beobachtet werden.

Für weitergehende Langzeituntersuchungen wurden 2 Materialien durch den Industriepartner Vaillant zur Verfügung gestellt.

Bei den beiden untersuchten Materialien handelt es sich um 2 weiße, granulatförmige Sorptionsmaterialien eines unbekanntes Hersteller. Bei Probe VA-01 handelt es sich um einen handelsüblichen Zeolithen, bei Probe VA-02 um ein zeolithähnliches Material.

Die Proben wurden in die Halterung eingebracht und vor Beginn der Zyklierung in der thermogravimetrischen Apparatur (TG) vermessen.

Nach der ersten Referenzcharakterisierung wurden die Proben in die Zyklierungsanlage überführt und für insgesamt 10.000 Zyklen be- und entladen.

Aufgrund eines institutsweiten Stromausfalles kam es zu einem Ausfall der Anlage, wodurch Wasser in den Probenkammern und an den Proben kondensierte. Die Proben wurden daraufhin aus der Anlage ausgebaut und vermessen.

Um einen Einfluss der Kondensation ausschließen zu können, wurde eine erneute Zyklierung mit frischem Probenmaterial durchgeführt (VA-01-b, VA-02-b).

Die Proben VA-01 und VA-02 wurden in einer thermogravimetrischen Anlage auf ihre Wassersorption hin untersucht. Proben beider Materialien wurden mit 315 Zyklen (VA01) bzw. 500 Zyklen (VA-02) belastet und erneut charakterisiert.

Die Adsorptionskapazität hat sich bei beiden Proben nur sehr geringfügig verändert.

Weitere Proben von VA-01 und VA-02 wurde mit 10000 Zyklen belastet.

Bei der Charakterisierung der mit 10'000 Zyklen belasteten und auch der unabsichtlich in die Kondensation gefahrenen Probe zeigte sich auch hier nur eine minimale Degradation, die im Rahmen der Messungenauigkeit liegt (siehe Abb. 09:).

Probenname	Zyklen	max. Beladung / g/g	Nach Zyklisierung verbleibende Beladungskapazität %
VA01-b	0	0,3027	--
VA01-b-315	315	0,2986	98,6%
VA01-a-10000-b	10.000	0,3011	99,5%
VA-02-a	0	0,3406	--
VA-02-a-10000	10.000	0,3389	99,5 %
VA-02-b	0	0,3290	--
VA-02-b-500	500	0,3263	99,2 %

**Abb. 09: Übersicht der Langzeitzyklierungen an granularen Proben.**

Die beiden untersuchten Proben erwiesen sich somit gegenüber den hydrothermalen Belastungen von einigen hundert bis hin zu 10000 Zyklen im Rahmen der Messungenauigkeit als stabil. Weiterhin zeigten sich die Proben als stabil gegenüber kritischen Zuständen wie Kondensation. Die Ergebnisse werden zusätzlich durch die Röntgenstrukturanalysen bestätigt.

Der Vergleich der Struktur mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie zwischen den unbehandelten Proben, sowie denen, die schon 10.000 Zyklen ausgesetzt waren, zeigt keine große Auffälligkeiten.

### 3.2.3 Einfluss auf die Dynamik

Der Einfluss der Belastung und einer möglichen Degradation auf die Dynamik des Sorptionsprozesses wurde ebenfalls untersucht, da sich die Degradation nicht nur durch eine Verringerung der absoluten Wasser-Kapazität oder Hydrophobisierung des Materials, sondern auch durch bei identischen Randbedingungen verminderte Sorptions-Kinetik bemerkbar machen. Gleichzeitig bestimmt die Dynamik aber unmittelbar die Leistung einer Adsorptionskältemaschine bzw. -wärmepumpe. Die Adsorptions-Dynamik über mehrere Tausend Zyklen konstant hoch zu halten, ist also eine wesentliche Voraussetzung für den störungsfreien Betrieb.

#### 3.2.3.1 Zeitgesteuerte Temperaturrampen mit Warten auf Adsorptionsgleichgewicht

Der Einfluss auf die Adsorptionsdynamik wurde an verschiedenen Proben untersucht. Hier zeigten sich mehrere Schwierigkeiten, die die Aussagekraft doch deutlich schmälern.

So wurde an verschiedenen Proben vor und nach der Zyklisierung eine definierte Heizrampe als zeitprogrammierte Desorption durchgeführt. Hierzu wurde die Probe in der TGDSC111 bei 40°C und 5,6 kPa Wasserdampfpartialdruck im Ar-Gasstrom für 7 h gesättigt und anschließend mit einer Heizrampe von 20K/min aufgeheizt.

Der dynamische Desorptionsverlauf wird im Folgenden anhand der Beladung dargestellt, da das reine Massesignal durch unterschiedliche Einwaagen nicht aussagekräftig ist.

Zusätzlich wird die Beladungsabnahme pro Zeit durch Differenzieren des Beladungssignals gebildet. Diese Kurve gibt einen zeitlichen Verlauf der Beladung wieder und ist damit im Prinzip eine Desorptionsgeschwindigkeit. In Abb. 10: ist eine Übersicht über die vermessenen Proben mit Maximalbeladung und maximaler Beladungsänderung ( $dload_{max}$ ) dargestellt. Zusätzlich wird der Zeitpunkt bestimmt, an dem die maximale Beladungsänderung auftritt.

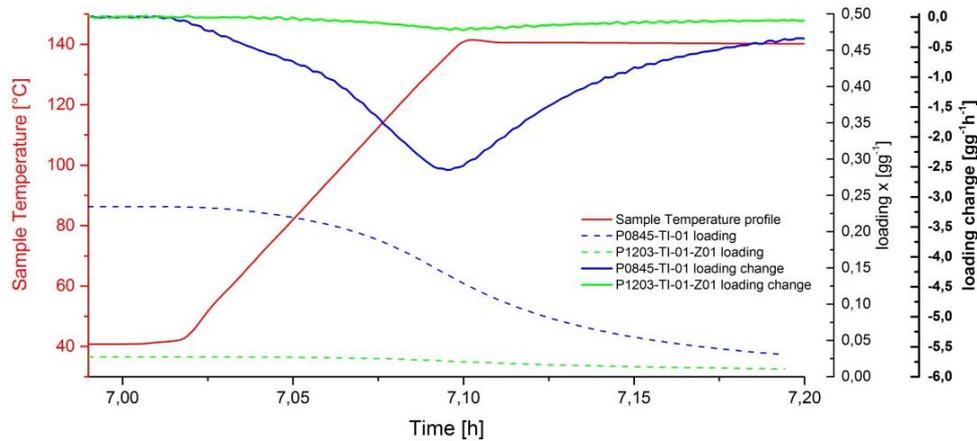
-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Probenname	Art	Zyklen	max. Beladung / $gg^{-1}$	max. Beladungsänderung / $gg^{-1}h^{-1}$	Zeitpunkt $dload_{max}$ nach Beginn der Heizrampe / min
P0845	SAPO-34	0	0,2343	-2,546	5,7
P1203	SAPO-34 zykliert	213	0,027	-0,233	6,0
P0261	Y-Zeolith	0	0,2202	-2,328	5,9
P1210	Y-Zeolith zykliert	280	0,2080	-2,085	5,9
P0744	Silicagel 1	0	0,2763	-5,054	5,5
P1004	Silicagel 1 zykliert	288	0,2922	-5,383	5,6
P0745	Silicagel 2	0	0,4006	-5,261	6,1
P1005	Silicagel 2 zykliert	214	0,3094	-4,506	5,8

**Abb. 10: Übersicht der Kinetik-Proben vor und nach der Zyklisierung**

Die Probe P0845 (SAPO-34) zeigt vor der Zyklisierung einen Desorptionsumsatz von 0,2343 g/g mit einer maximalen Beladungsänderung von 2,5 g/gh (0). Nach der Zyklisierung zeigt das Material einen deutlich reduzierten Desorptionsumsatz und damit eine starke Degradation.

Hinsichtlich der Dynamik zeigt sich aber, dass diese geringe Wassermenge ähnlich stark gebunden zu sein scheint wie im nicht degradierten SAPO-34, da sich der Peak der maximalen Beladungsänderung zu längeren Desorptionszeiten verschiebt. Beladungsverlauf der Probe P0845 (SAPO-34)



-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

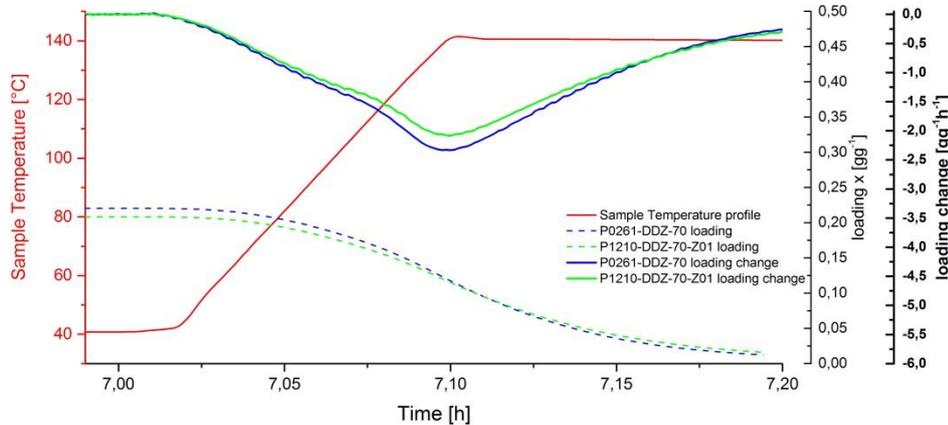
**Abb. 11: Desorptionsverlauf des SAPO-34. Blau dargestellt der Verlauf vor der Zyklisierung, grün nach der Zyklisierung.**

Eigentlich wäre bei der Zerstörung der Porenstruktur und Verringerung der Wasseraufnahme eine Beschleunigung der verbleibenden Desorption zu erwarten gewesen.

Bei der Probe P0261 (Y-Zeolith) (Abb. 12:) zeigt sich nach der Zyklisierung eine Abnahme des maximalen Desorptionsumsatzes.

Damit verbunden ist auch eine Änderung der maximale Beladungsänderung, der Verlauf und der Zeitpunkt bleiben gleich.

Die Degradation ist somit auf die Kapazität beschränkt, während die Dynamik unverändert bleibt.



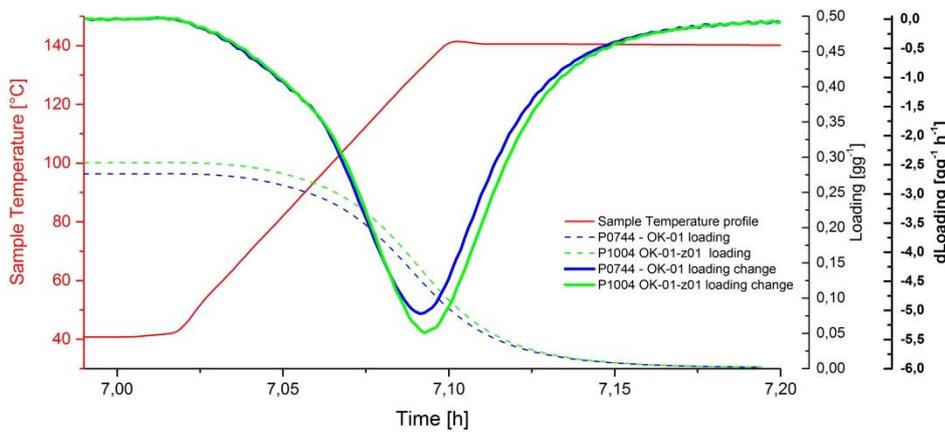
**Abb. 12: Beladungsverlauf der Probe P0261 (Y-Zeolith). Blau dargestellt der Verlauf vor der Zyklisierung, grün nach der Zyklisierung.**

Bei der Probe P0744 (Silicagel 1) (Abb. 13:) findet man nach der Zyklisierung eine Zunahme der Beladung.

Dadurch verschiebt sich der Beladungsverlauf der zyklisierten Probe.

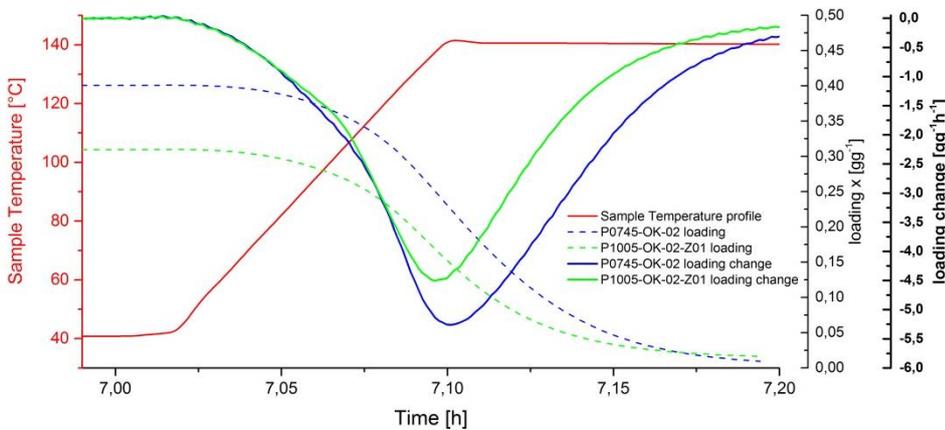
Die maximale Beladungsänderung erreicht höhere Desorptionsgeschwindigkeiten, allerdings wird der Zeitpunkt der maximalen Beladungsabnahme 0,1 min später erreicht.

-----  
 Eingehende Darstellung der  
 erzielten Ergebnisse  
 -----



**Abb. 13: Beladungsverlauf des Silicagel 1. Blau dargestellt der Verlauf vor der Zyklisierung, grün nach der Zyklisierung.**

Bei der Probe P0745 (Silicagel 2) verläuft die Beladungsabnahme zunächst gleich. Allerdings gibt die Probe nach der Zyklisierung ca. 23% weniger Wasserdampf ab. Der Zeitpunkt der maximalen Beladungsänderung verschiebt sich um 0,3 min zu einem früheren Zeitpunkt wie auch die das Maximumum der Beladungsänderung leicht geringer ausfällt.



**Abb. 14: Beladungsverlauf der Probe Silicagel 2. Blau dargestellt der Verlauf vor der Zyklisierung, grün nach der Zyklisierung.**

Insgesamt sind diese Werte bedingt aussagekräftig im Hinblick auf eine isolierte Degradation der Kinetik.  
 So überlagert entweder eine Verringerung der Kapazität bzw. eine Erhöhung des Wasserumsatzes die Kinetik.  
 Weiterhin wird hier nur der Desorptionspfad untersucht, daher sind Einflüsse auf den Adsorptionspfad nicht zu erkennen.  
 für den Gesamtzyklus, da nur die Desorption bei einer festen Heizrampe betrachtet wurde. Der Adsorptionspfad kann daher abweichen.

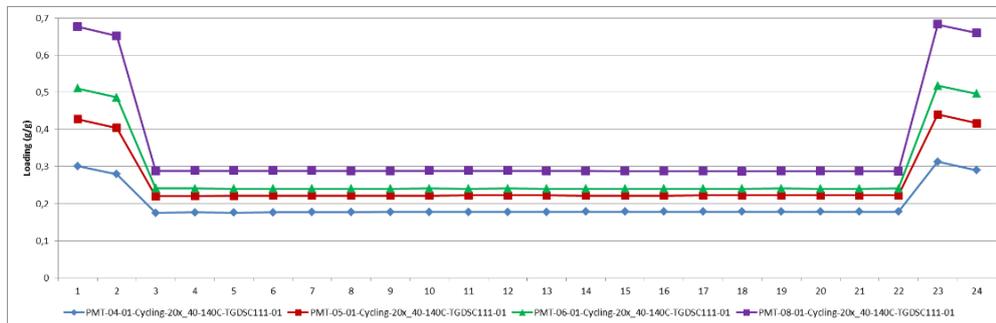
### 3.2.3.2 Kinetische Interpretation der Kurzzyklenmessungen

Neben den Gleichgewichtsmessungen ist es möglich, mehrere Heiz- und Kühlzyklen hintereinander zu programmieren und somit die Desorption und Adsorption nach einer bestimmten Zeit abzubrechen. Hier erhält man dann eine maximal/minimal Beladung die stark abhängig ist von der Kinetik der jeweiligen Probe.

Im Prinzip bilden die in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Kurzzyklierungen genau dieses Phänomen ab. Die Zyklierung wird dabei unter einem befeuchteten Argonstrom mit 76,3%RH nach einem festen Zeitschrittprogramm zwischen 140°C und 40°C mit einer Haltezeit von jeweils 1,5 h bei 140°C sowie 40°C und einer Aufheiz- und Abkühlzeit von zusammen 17 min gewählt. Am Eingang und Ausgang der Messung werden jeweils Adsorptions-Gleichgewichtspunkte angefahren um eine Änderung in Gesamtbeladung zu bilanzieren.

In Abb. 15: ist beispielhaft eine Untersuchung an imprägnierten Naturzeolithen mit unterschiedlichen Salzgehalten dargestellt.

Die ersten und die letzten beiden Punkte sind hierbei Gleichgewichtspunkte. Bei diesen Beladungspunkten wurde die Haltezeit entsprechend lang gewählt, bis das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wurde. Die Punkte 3 bis 22 sind feste Zyklen. Wie man im Unterschied zu den Gleichgewichtspunkten erkennen kann, reicht die Haltezeit in der Zyklierung für eine Beladung von ca. 50%-75% im Vergleich zur Maximalgleichgewichtsbeladung aus. Dies ist ein stark kinetischer Effekt, der sich aber insgesamt über die gesamte Zyklierung nicht verändert.



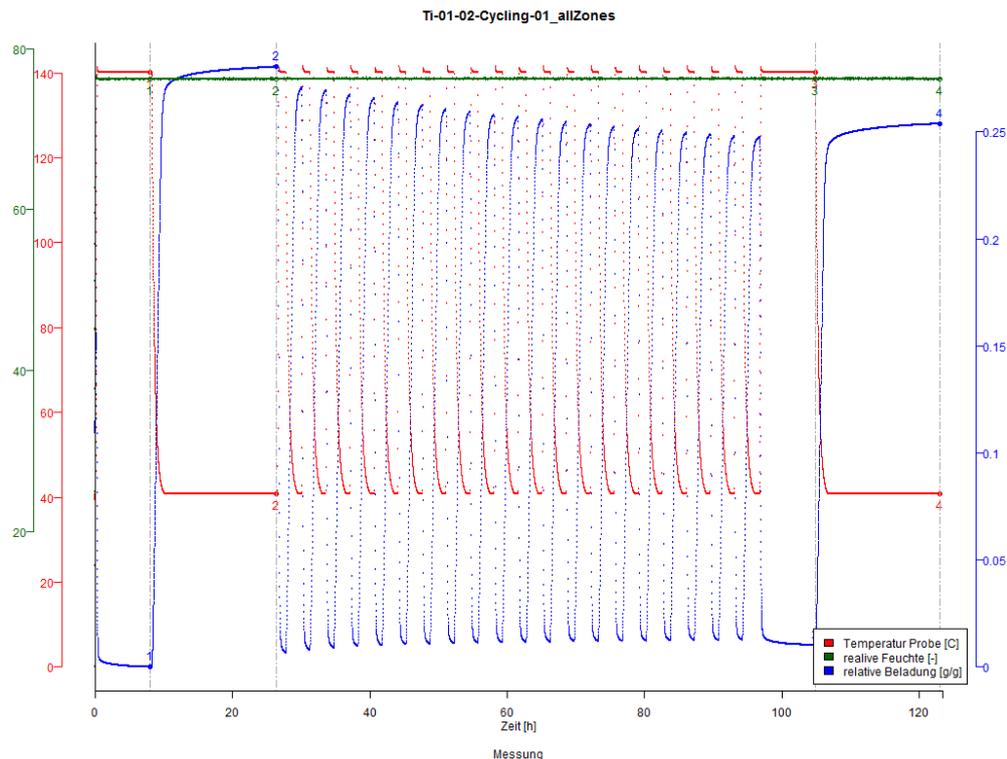
-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

**Abb. 15: Während der Kurzzyklierung der imprägnierten Naturzeolithe erreichte Beladungsmaxima. Die ersten und letzten beiden Punkte stellen die Gleichgewichtsbeladung.**

Alle 4 Proben zeigen in diesem Beispiel keine ersichtliche Degradation in den Gleichgewichtspunkten.

Da auch die mit einem festen Zeitschritt programmierten Beladungspunkte von Punkt 3 bis 22 sind über den gesamten Messzeitraum stabil sind, zeigt keine der untersuchten salzimpregnierten Proben eine Degradation in der Absolutbeladung wie auch in der Kinetik.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Kurzzyklierung der Probe P0845-Ti-01, eines SAPO-34 aus der Klasse der Silica-Aluminophosphate. Nach 20 Zyklen zeigte die Probe eine Reduktion der Wasserdampfaufnahme von ca. 13% gegenüber der ursprünglichen Kapazität (siehe Abb. 16:).



-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

**Abb. 16: Darstellung der Kurzzyklisierung der Probe P0845-Ti-01. Blau dargestellt die relative Beladung, rot das Temperatursignal und grün die relative Feuchte.**

Analog zum obigen Vorgehen war der erste und jeweils Adsorptionspunkt eine Gleichgewichtscharakterisierung, in dieser Abbildung mit Punkt 2 und Punkt 4 gekennzeichnet und entsprechend mit langer Haltezeiten durchgeführt.

Die dazwischen liegenden Punkte wurden mit festem Zeitschritt durchgeführt, um eine mögliche Änderung der Kinetik zu beobachten.

Hier zeigt sich eine reduzierte Wasserdampfaufnahme während der Zyklisierung, die einen kinetischen Effekt vermuten lassen könnte. Jedoch zeigt sich im Schlussegment der Messung, dass auch die Gleichgewichtsbeladung stark abgenommen hat. Die kontinuierliche Reduktion der Wasserdampfaufnahme ist daher eher der kontinuierlichen Degradation der Probe zuzuschreiben.

An diesen Beispielen zeigt sich sehr deutlich die Schwierigkeit der dynamischen Untersuchung und Ableitung einer „kinetischen Degradation“.

Während bei den hydrothermal stabilen Proben auch kein Einfluss auf die Dynamik sichtbar war, dominiert bei den instabilen Proben die Gesamtdegradation und ist damit nur in Kombination zu betrachten.

Insgesamt konnte keine isolierte Degradation der Adsorptionsgeschwindigkeit („Dynamische Degradation“) ohne einen Verlust an Gesamtkapazität („Gleichgewichtsdegradation“) beobachtet werden.

### 3.3

## Ergebnisse AP 2 Zyklusunabhängige Belastungen

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen zu zyklusunabhängigen Belastungen dargestellt. Diese Belastungen könnten beispielsweise bei der Lagerung oder dem Transport auftreten.

Die mechanischen Belastungstests wurden in zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Zum einen die Untersuchung der Hafteigenschaften von beschichteten Blechen, wie diese in schnell zyklierenden Systemen Anwendung finden. Zum anderen wurde auf Hinweis der Gutachter die mechanische Belastbarkeit von Granulen untersucht.

Während die mechanischen Belastungstests somit unabhängig von den Schadmechanismen durchgeführt wurden, zeigte sich bei den kritischen Zuständen sowie insbesondere der Alterung eine sehr enge Verbindung zu den Schadmechanismen. Daher werden diese Untersuchungen im Zusammenhang mit den Arbeiten zum AP 3 gemeinsam dargestellt.

#### 3.3.1

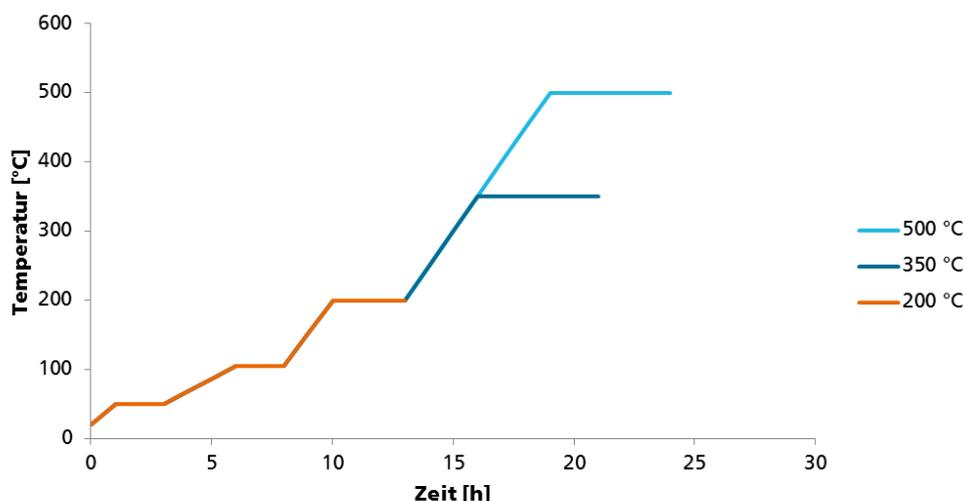
#### Mechanische Belastungstests an beschichteten Blechen

Um die mechanische Stabilität von möglichen Bindern für beschichtete Wärmeüberträger in Abhängigkeit der Temperatur zu evaluieren, wurden mehrere Testreihen durchgeführt, die nach genormten Verfahren durchgeführt wurden. Diese bestanden aus:

- 1) Impact Test/ Schlagartige Verformung: ISO 6272-1:2010
- 2) Dornbiegeversuch/cylindrical Mandrel Test: ISO 1519
- 3) Gitterschnittprüfung /Cross-Cut-Test: ISO 2409:2013

Als Binder wurde ein Silikonharz ausgewählt, welches gute Hafteigenschaften aufweist und in vorangegangenen Veröffentlichungen als aussichtreicher Binder identifiziert wurde. [13,14]

Zuerst wurde die Temperaturbeständigkeit untersucht. Hierzu wurden die Proben bei 3 verschiedenen Temperaturen (siehe Abb. 17:) ausgeheizt.



**Abb. 17: Temperaturprogramm des thermischen Beständigkeitstests.**

Zuvor wurden die Proben vorbehandelt und anschließend beschichtet. Die Vorbehandlung besteht hierbei aus einem mildalkalischen Reinigungsbad sowie Spülen

mit destilliertem Wasser. Anschließend wurde die Dispersion von Hand mit einer Pipette auf die Bleche aufgebracht und temperiert. Die Dornbiegeversuche wurden mit einem Dorndurchmesser von 32, 16, und 8 mm durchgeführt. Der Impact Test wurden mit Fallhöhen von 10, 25 und 50 mm durchgeführt.

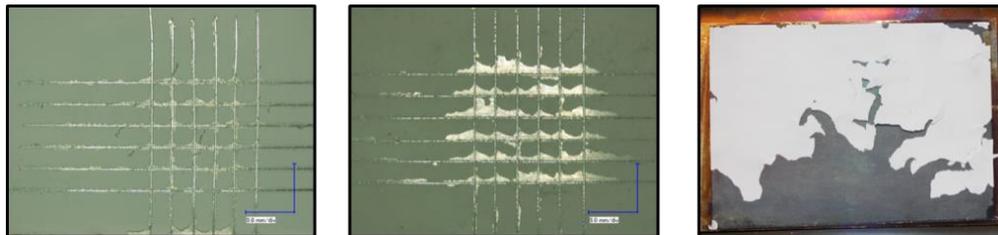
-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

### 3.3.2 Ergebnisse – Gitterschnittprüfung

Durch die Temperaturbehandlung konnte eine deutliche Verschlechterung des Gitterschnittkennwerts (GK) beobachtet werden. Je nach Zustand unterscheidet man Gitterschnitt-Kennwerte von 0 (sehr gute Haftfestigkeit) bis 5 (sehr schlechte Haftfestigkeit).

Mit diesem Kennwerte konnte eine Verschlechterung von 2 bei 200 °C GK-3 bei 350 °C beobachtet werden.

Weiterhin zeigte sich, dass die 500 °C Proben schon durch den Härtingsprozess im Ofen so stark beschädigt wurden, dass keine Bestimmung des Gitterschnittkennwerts mehr zulässig war und damit mit GK-5 zu bewerten ist.



**Abb. 18: Gitterschnitt der 200°C), 350°C Probe (mittig) sowie die abgeblätterte Schicht der 500 °C Probe (rechts).**

### 3.3.3 Ergebnisse Dornbiegetest

Auch im Dornbiegetest zeigte sich, dass die 350°C-Proben etwas schlechtere Haftungseigenschaften aufweisen als die 200°C-Proben, während die 500 °C-Proben aufgrund der Vorschädigung nicht untersucht werden konnten.

Probe	Ø 32 mm	Ø 16 mm	Ø 8 mm
200°C	nicht beschädigt	nicht beschädigt	beschädigt
350°C	nicht beschädigt	beschädigt	kein Test
500°C	kein Test	kein Test	kein Test

**Abb. 19: Ergebnisse des Dornbiegeversuchs**

### 3.3.4

#### **Mechanische Belastungstests an Granulaten:**

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Die mechanische Festigkeit von granulatformigen Proben in Abhängigkeit der relativen Feuchte wurde mithilfe einer Zug-Dehn Apparatur der F.A. Zwick-Roell untersucht. Dabei wurde von jedem gewählten Material eine Probe nach Lieferung und eine weitere Probe nach zyklischer Ad- und Desorptionsbelastung untersucht (siehe Abb. 21:).

Von jeder Probe wurden 3 Einzelproben mit mindestens 5 Granulen entnommen, die auf verschiedenen relativen Feuchtigkeitsstufen in den Exsikkatoren 1 Woche lang konditioniert wurden.

Hierbei wurden drei Stufen gewählt:

- Trocken: 0% r.H.,
- mittlere feuchte mit 43% r.H.
- hohe Feuchte mit 95% r.H.

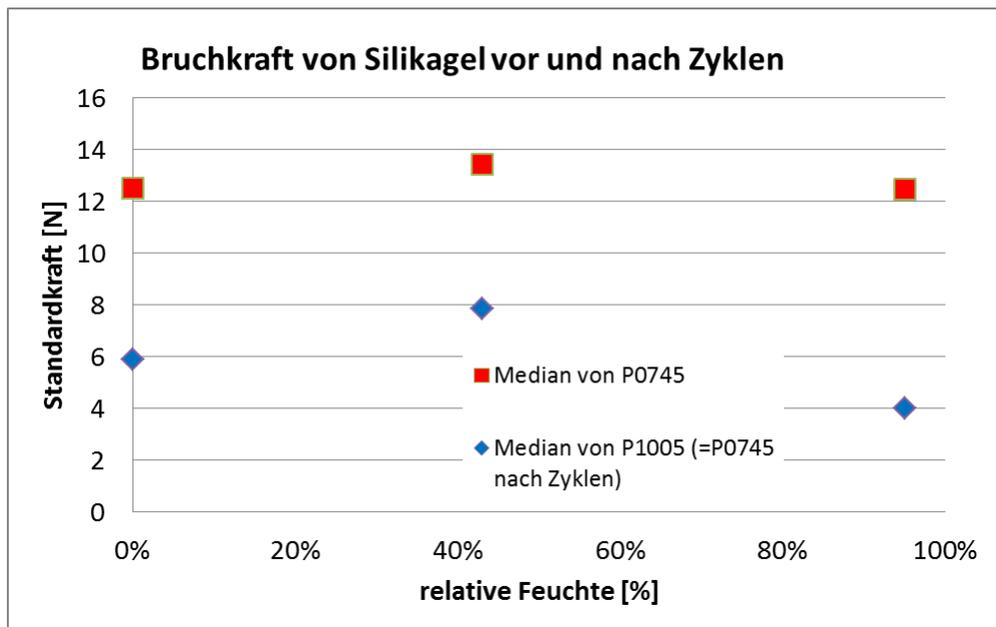
Von jeder Probe wurde zu jeder Feuchtestufe Messungen an etwa 5 Granulen durchgeführt. Dies ergab eine Versuchsreihe mit 70 Messungen bei 0%, 72 Messungen bei 43%, und 83 Messungen bei 95%. Die unterschiedliche Anzahl der Messungen ergibt sich dadurch, dass bei einigen Proben mehr Granulen gemessen wurden, und manche Proben (wie z.B. Silicagel und ein Zeolith) schon beim Einbau in die Zug-Dehn-Apparatur zerbarsten und somit nicht messbar waren.

Die Auswertung dieser Daten ist durch die große Streuung der Messungen schwierig. Einige Proben zeigten einen sehr klaren Bruch-Peak.

Bei anderen traten mehrere Kraftpeaks pro Versuch auf, da die Granulen einzeln zerbrechen und kurz darauf die so entstandenen Bruchstücke in noch kleinere Bruchstücke zerbrechen. Weiterhin zeigt sich, dass die Granulen bei höher Feuchte nicht schlagartig zerbersten, sondern sich eher ein fließendes Verhalten einstellt und die Proben somit langsam zusammengestaucht werden.

Deshalb wurde von jedem Versuch der signifikanteste Peak ausgewählt und aus diesen Werten jeweils der Median, der Maximalwert und der Mittelwert gebildet.

Exemplarisch sind im Folgenden die Ergebnisse eines Silicagels dargestellt. Im trockensten Zustand ist die Probe sehr spröde, was ihre Festigkeit beeinträchtigt. Bei 42% r.H. ist sie am stabilsten, und bei sehr hohen Feuchten von 95% r.H. wird die Probe weich.



Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

**Abb. 20: Mechanische Belastung von Silicagel-Granulen vor und nach einer Zyklisierung**

Probenmaterial derselben Probe nach einer hydrothermalen Belastung zeigt denselben Trend, ist jedoch im direkten Vergleich deutlich instabiler (siehe Abb. 21:). Die Kräfte variierten über einen sehr großen Bereich von weniger als 10 N bis hin zu über 250 N.

Proben	vor/nach Zyklus	Standkraft bei 0% r.F. / N	Standkraft bei 43% r.F. / N	Standkraft bei 95% r.F. / N
<b>Silicagel KC Trockenperlen "N" SiO2 Al2O3</b>	P0044	64,79	54,33	24,26
	P0980	63,33	57,71	61,29
<b>Silicagel- KC Trockenperlen</b>	P0043	195,05	277,33	172,18
	P0982	42,89	257,37	10,26
<b>Zeolith Köstrolith NaMSX</b>	P0688	6,91	6,12	5,42
	P0993	nicht mgl.	17,40	15,88
<b>Zeolith Köstrolith 13X BF</b>	P0689	11,13	13,70	3,75
	P0994	9,77	7,53	12,97
<b>Silicagel Sorbsil® Chameleon®</b>	P0745	12,52	13,42	12,47
	P1005	5,88	7,84	4,02
<b>Silicagel SG-123</b>	P0790	5,33	5,55	5,56
	P0791	4,86	4,56	3,93
<b>Silicagel 127B</b>	P0789	254,49	177,65	160,67
	P0992	nicht mgl.	18,14	17,72

**Abb. 21: Ergebnisse der mechanischen Belastungstests in Abhängigkeit der Feuchte und den hydrothermalen Belastungen**

nicht mgl. = beim Einspannen in Gerät zersprungen

Im Allgemeinen zeigten sich die zyklisierten Proben als mechanisch instabiler, was evtl. an entstehenden Spannungsrissen in der Probe durch die wiederholten schnellen Temperatur und Feuchtwechsel während der Zyklisierung liegen könnte. Eine

Ausnahme stellt z.B. das Silicagel (Probe P0044) bzw. dessen zyklisierte Probe P0980 dar, die nach Zyklisierung stabiler war.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

### 3.3.5 Kritische Zustände

In diesem Arbeitspaket sollte der Einfluss von kritischen Zuständen wie beispielsweise Kondensation und Überhitzung untersucht werden.

Eine hohe thermische Belastung ist ein naheliegender Schadensmechanismus. Daher wurden diese Untersuchungen in Zusammenhang mit AP 3 und durchgeführt und dementsprechend weiter unten dargestellt.

An dieser Stelle wird der kritische Zustand „Kondensation“ dokumentiert.

Kondensation tritt ein, wenn z.B. aufgrund einer technischen Störung das Adsorbens auf eine Temperatur unterhalb des Taupunktes des umgebenden Mediums abgekühlt wird: Die Probe beschlägt.

Insbesondere für Komposit-Materialien, bestehend aus einem Träger und einer Salz-Imprägnierung, ist eine hohe Anfälligkeit gegenüber Kondensation und damit Kontakt mit flüssigem Wasser anzunehmen.

Im Folgenden sind die Untersuchungen an den mit verschiedenen Salzen imprägnierten Naturzeolithen dargestellt.

Zur Untersuchung wurden jeweils ca. 2g Material mit 4ml Wasser vermischt.

Die Proben zeigten stark hydrophobe Eigenschaften, weshalb das Material durch mehrminütiges Schütteln im Wasser suspendiert wurde. Die Proben wurden anschließend bei 50°C im Ofen für 24h getrocknet und anschließend mit einem Auflichtmikroskop optisch sowie mittels Stickstoffsorption analysiert.

Bei den mit  $\text{CaCl}_2$  imprägnierten Zeolith-Proben konnte auf den Auflichtmikroskopaufnahmen teilweise Kristalle identifiziert werden. Dies kann auf ein »Auswaschen« von Salz aus den Poren hindeuten.

Allerdings liegt bedingt durch den Herstellungsprozess teilweise  $\text{CaCl}_2$  in freier Form in der pulverförmigen Probe vor. Weiterhin konnte nach der Behandlung mit Wasser bei einigen Proben optisch eine Rekristallisation von  $\text{CaCl}_2$  außerhalb der Proben erkennen (siehe Abb. 22:).



**Abb. 22: Auflichtmikroskopische Aufnahme der Probe PMT-09 nach der Behandlung mit Wasser. Hier sieht man direkt eine Rekristallisation von  $\text{CaCl}_2$  außerhalb der Probe**

Daher wurden zusätzlich Stickstoff-Adsorptionsisothermen bei 77 K gemessen. Da die Imprägnierung nahezu vollständig ist, liegt in der unbehandelten Probe nur sehr wenig freies Porenvolumen vor, was die Aussagekraft der Messung erschwert. Deshalb wurde eine weitere Messreihe mit  $\text{CO}_2$  als Analysegas durchgeführt.

Die Überprüfung durch  $\text{CO}_2$  Adsorption zeigte ebenfalls keine Veränderung des Porenvolumens bzw. der BET Oberfläche.

Bei den mit N<sub>2</sub> gemessenen Werten lässt sich ein allgemeiner Trend zu größeren Porenvolumen nach der Wasserbehandlung erkennen. Diese Werte sind allerdings aufgrund der sehr geringen gemessenen absoluten Oberfläche wie auch Porenvolumen mit Vorsicht zu bewerten.

Bei den nicht-imprägnierten Materialien wurden ebenfalls nur kleine Änderungen nach der Behandlung mit Wasser beobachtet. In Abb. 23: sind die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Sorptionsuntersuchungen jeweils vor und nach einer Behandlung mit flüssigem Wasser dargestellt. Die Oberfläche wurde als Multi-Point BET für 3 Adsorptionspunkte bei einem relativen Druck  $p/p_0 < 0.2$  bestimmt. Das Porenvolumen wurde hierbei als totales Porenvolumen an dem höchsten Adsorptionspunkt berechnet.

Die beobachteten Änderungen sind klein und wie auch bei den imprägnierten Zeolithen mit Vorsicht zu bewerten, da die gemessenen BET Oberflächen der Materialien einer gewissen Streuung unterliegen, da nicht die gesamte Probe sondern immer nur Teilmengen untersucht wurden.

Im Falle des Silicagels 127B konnte ein deutliches Knacken bei Kontakt mit Wasser beobachtet werden. Teilweise zersprangen die Granulate.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Probe	Typ	BET, vor/nach [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen vor/nach [cm <sup>3</sup> /g]	Änderung BET	Änderung Porenvolumen
SC-01	SAPO-34	612 / 555	0,254 / 0,244	-9%	keine
GRA-01	Silicagel 127B*	654 / 627*	0,344 / 0,361*	-4%*	+5%*
KOE-14	Na-YBF Zeolith	789 / 756	0,357 / 0,358	-4%	keine
VA-01	Zeolith	629 / 675	0,343 / 0,328	+7%	-4%
VA-05	Zeolith	437 / 421	0,344 / 0,329	-3%	-4%

Abb. 23: Oberfläche und Porenvolumen vor und nach einer Behandlung mit flüssigem Wasser.

\* Die Probe zersprang bei Kontakt mit flüssigem Wasser teilweise

## 3.4 Ergebnisse AP 3 Schadmechanismen

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Wie bereits in den vorangegangenen Untersuchungen deutlich wurde, ist das grundlegende Verständnis des Schadmechanismus ein wichtiger Punkt bei aktuellen und zukünftigen Materialentwicklungen.

Nur wenn die Schadmechanismen verstanden sind, können beschleunigte Alterungstests entwickelt oder verbesserte und beständigere Materialien gezielt entwickelt werden.

Ein wichtiger Schritt zum Verständnis ist der Nachweis einer spezifischen Strukturschädigung.

Im Rahmen der Untersuchungen zeigte sich jedoch sehr schnell, dass die Schädigungen und damit verbunden auch der Schadmechanismus spezifisch für eine Materialklasse bzw. zum Teil auch materialspezifisch ist.

Im Folgenden wird daher zunächst eine spezifische Strukturschädigung und der zu Grunde liegende Schadmechanismus an dedizierten Materialien beschrieben.

### 3.4.1 Spezifische Strukturschädigung und Schadmechanismus am Beispiel SAPO-34

Im Rahmen des vorangegangenen Projektes war ein Silicaaluminophosphat aus chinesischer Produktion bereits untersucht wurden. Hierbei war teils eine sehr starke Degradation feststellbar, deren Ursache anschließend mit einer Reihe verschiedener Messungen versucht wurde zu ermitteln.

Röntgenstrukturuntersuchungen hatten einen kompletten Verlust der Kristallinität innerhalb von 50 Zyklen gezeigt, während ein SAPO-34-Material aus deutscher Produktion die Kristallinität unter den gleichen Bedingungen vollständig beibehalten hatte.

Der Verlust der Kristallinität ist hierbei mit dem Verlust der Wasserdampfkapazität gekoppelt. Diese Ergebnisse wurden auch bereits publiziert. [5]

Da für viele Anwendungen SAPO-34 immer noch das beste verfügbare Material darstellt, wurden die Analysen fortgesetzt.

Im Rahmen einer internationalen Gremienarbeit der IEA wurden daher Materialproben und hydrothermale Zyklierungen verglichen. Bei einem Vergleich mit Untersuchungen desselben Materials mit dem Kooperationspartner ITAE-CNR aus Messina zeigte sich jedoch eine unterschiedlich starke Degradation des Materials. Um Unterschiede in den Chargen des Lieferanten auszuschließen wurde ein Austausch der Proben durchgeführt.

Bei den nachfolgenden Untersuchungen mit der Lieferung an das Institut in Messina wurde am Fraunhofer ISE hingegen wieder eine schnelle Degradation festgestellt.

Um diese divergierenden Ergebnisse weiter zu untersuchen, wurde im Folgenden eine Reihe weiterer Messungen durchgeführt.

Die untersuchten Proben wurden intern mit der Bezeichnung TI-01 und TI-02 bezeichnet. Hierbei handelt es sich im ersten Fall um die vom Fraunhofer ISE bestellte Charge, die zweite Probe ist eine Vergleichsprobe aus Messina. Beide Proben stammen vom selben Lieferanten Tianjin Chemist Scientific Ltd. und haben die Herstellungsbezeichnung CTF-03.

Es handelt sich hierbei um einen SAPO-34 mit unbekannter Syntheseroute.

### 3.4.1.1 Gleichgewichtscharakterisierung

Die Probe TI-01 wurde nach dem Eingang an einer offenen Thermowaage im befeuchteten Luftstrom vermessen. Hierbei wurde zunächst eine Desorptionsmessung zur Bestimmung der Trockenmasse durchgeführt. Im Folgenden wurde eine isobare Adsorption im Temperaturbereich 140°C bis 40°C bei 1.2 kPa durchgeführt. Die Gleichgewichtszeiten waren zum Teil etwas zu kurz gewählt, so dass in manchen Segmenten die maximale Beladung noch nicht erreicht war. Dennoch zeigt sich die bekannte Adsorptionscharakteristik mit einer steilen Adsorptionsflanke bis zu einem relativen Dampfdruck von  $p/p_0 = 0.2$ . Die maximale Beladung innerhalb dieser Messung konnte zu 0,317 g/g bei einem rel. Dampfdruck von  $p/p_0 = 0,436$  bestimmt werden.

Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

### 3.4.1.2 Hydrothermale Kurzzyklentests SAPO-34-Probencharge 1

Die Probe wurde nach der Gleichgewichtscharakterisierung in einer Kurzzyklisierung in einer offenen Thermowaage mit befeuchtetem Gasstrom hydrothermal belastet. Dabei wurde die Probe zwischen 40°C und 140°C und einer relativen Feuchte von 76,3 % r.F., was einem Dampfdruck von 5.6 kPa entspricht, zyklert. Nach 20 Zyklen zeigte die Probe eine Reduktion der Wasserdampfaufnahme von ca. 13% gegenüber der ursprünglichen Kapazität (siehe Abb. 24:).

Zusätzlich zur bereits beschriebenen dynamischen Untersuchung wurde Gleichgewichts-Adsorptionscharakteristik aufgenommen. Hier zeigt sich bis zu einem relativen Dampfdruck von  $p/p_0 = 0,1$  ein identischer Verlauf. Im Folgenden jedoch wird die maximale Beladung der vorangegangenen Messung nicht erreicht.

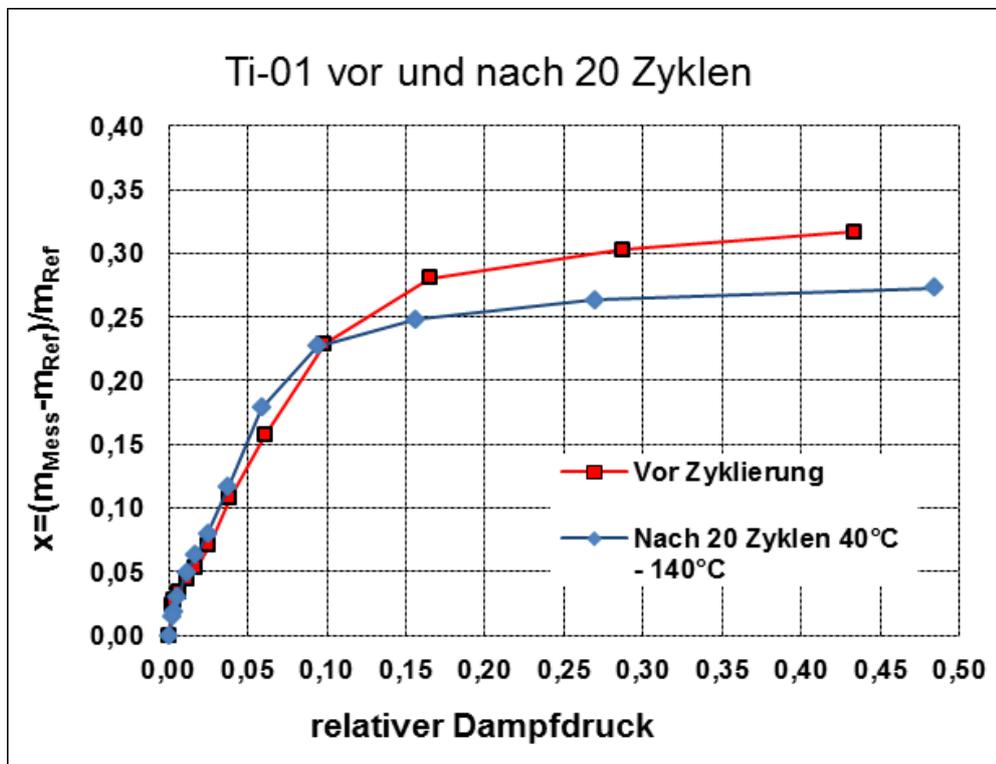


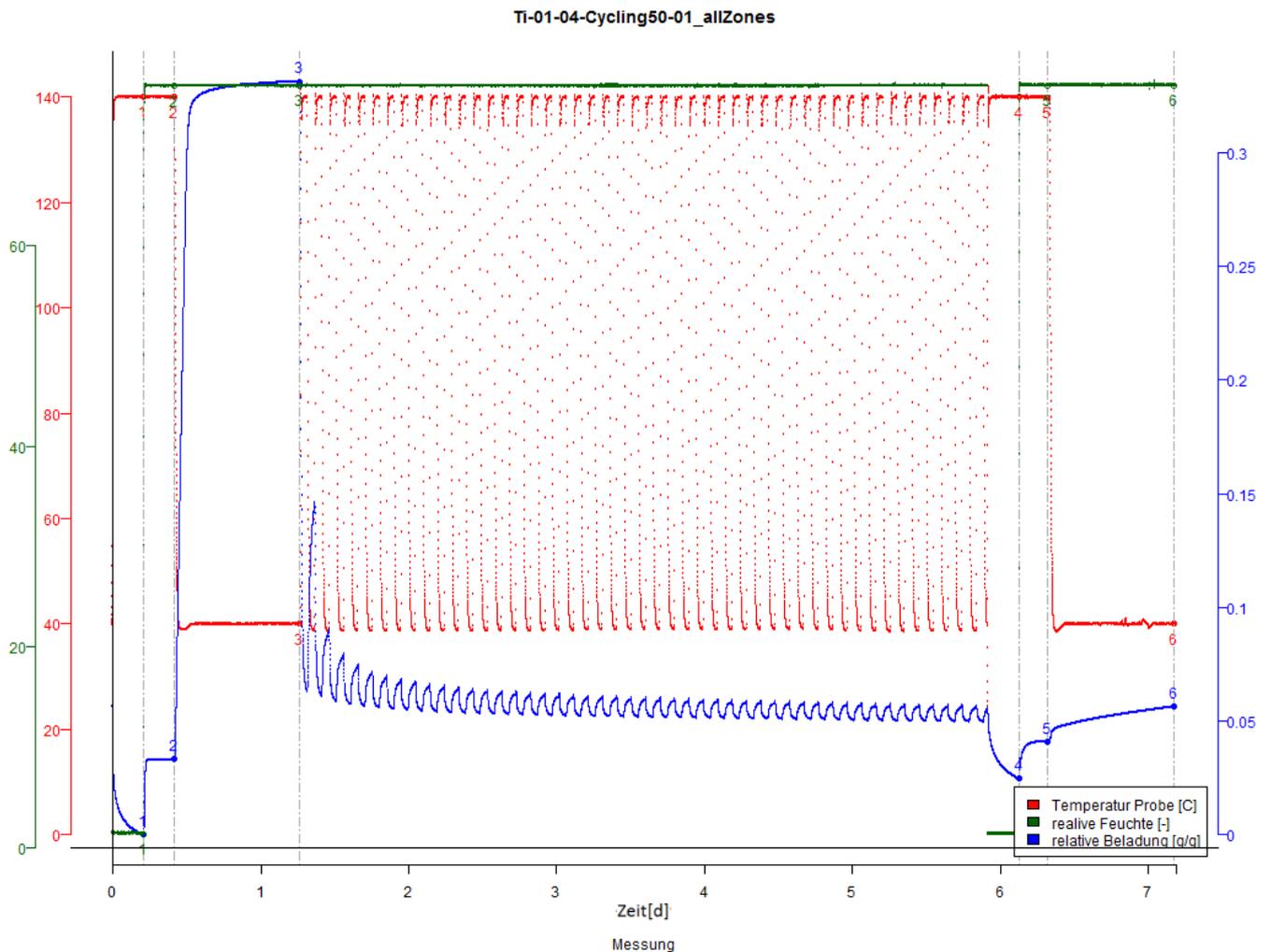
Abb. 24: Vergleich der isobaren Adsorptionscharakteristik bei 1.2 kPa vor und nach einer hydrothermalen Zyklisierung.

Um eventuelle Verunreinigungen der Probe, der Teilprobe oder des Tiegels sowie Fehler der Anlage auszuschließen wurde eine »frische« Teilprobe aus der Lieferung entnommen und erneut zyklert.<sup>1</sup>

Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

In dieser Zyklierung, die erneut nach derselben Messprozedur mit einer erhöhten Zyklenzahl von 50 Zyklen durchgeführt wurde, zeigte sich eine sehr starke Reduktion der Wasserdampfaufnahme und damit eine sehr starke Degradation des Materials. Gleichzeitig erhöhte sich die Trockenmasse leicht (siehe Abb. 25:).

**Abb. 25: Hydrothermale Zyklierung der Probe TI-01 mit sehr starker Degradation innerhalb von 50 Kurzyklen.**



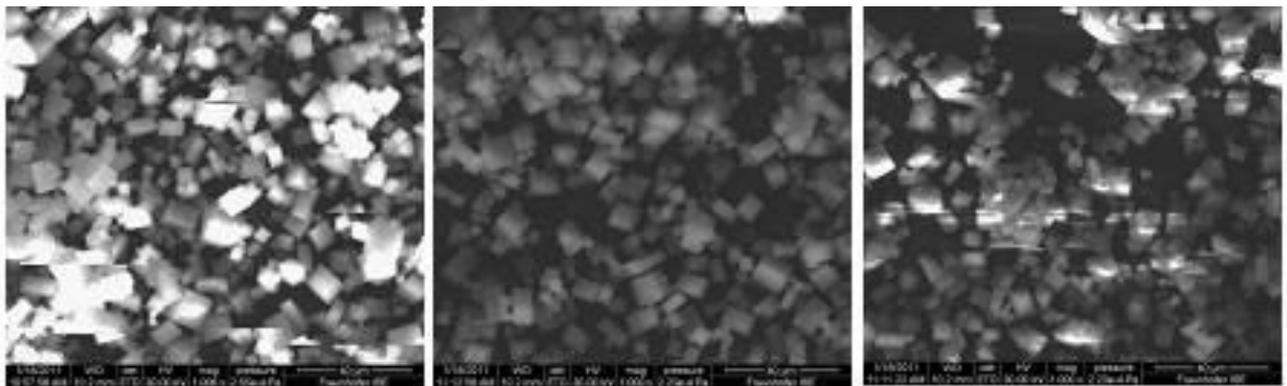
Im direkten Vergleich der maximalen Adsorptionskapazität ergibt sich eine Reduktion von über 90% gegenüber der ursprünglichen Beladungskapazität.

<sup>1</sup> In der internen Bezeichnungen, die z.T. auch in den Diagrammen angegeben sind, werden neue Teilproben der unbehandelten Lieferung mit aufsteigenden Nummern direkt nach der Probenbezeichnung gekennzeichnet. So steht Ti-01-01 für die erste Teilprobe, während Ti-01-04 bereits die vierte Teilprobe kennzeichnet.

Die Zerstörung der Porenstruktur wird hierbei durch die Pulverdiffraktogramme sowie Messungen der inneren Oberfläche mittels hochauflösender Stickstoffsorption untermauert. So zeigt die Probe vor der hydrothermalen Belastung eine BET Oberfläche von 818 m<sup>2</sup>/g sowie ein totales Porenvolumen von 0,357 cm<sup>3</sup>/g. Nach der Zyklisierung konnte nur noch eine Oberfläche von ca. 3 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,007 cm<sup>3</sup>/g gemessen werden.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Die Degradation ist hierbei auf die Porenstruktur und damit die Kristallstruktur auf atomarer Ebene begrenzt, da die Probe in der Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) auch nach der Zyklisierung deutlich sichtbare kubische Kristallite enthält (siehe Abb. 26:).



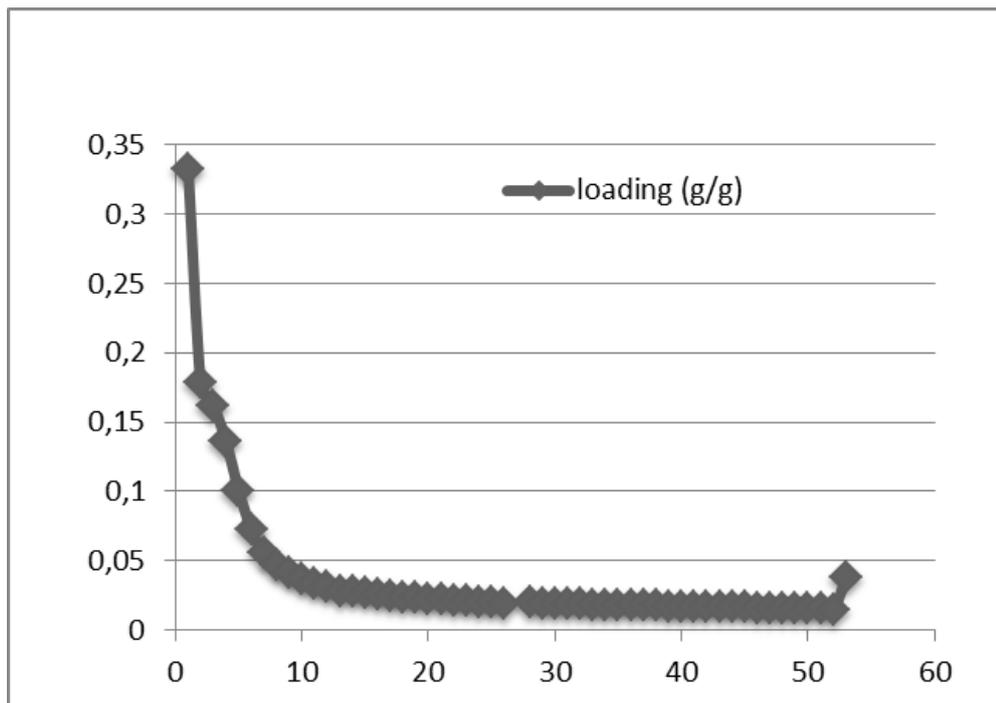
**Abb. 26: REM Aufnahmen der Probe TI-01. Links, Material im Lieferzustand, Mitte nach einer ersten Charakterisierung und Rechts nach 50 Zyklen.**

### 3.4.1.3 Hydrothermale Kurzzyklentests SAPO-Probencharge 2

Die zweite Probencharge wurde am CNR-ITAE in Messina untersucht und dort zunächst als stabil ohne Degradation bewertet.

Daher wurden die Proben ausgetauscht und erneut Kurzzyklentests durchgeführt. Auch hier zeigte sich wieder eine sehr schnelle Degradation des Materials. So konnte eine Reduktion der Gesamtkapazität nach 20 Zyklen um 93% im Vergleich zur ursprünglichen Kapazität gemessen werden (siehe Abb. 27:).

Die aufgetretene Diskrepanz zwischen den Messungen am Fraunhofer ISE und dem CNR-ITAE konnte somit nicht auf unterschiedliche Materialeigenschaften zurückgeführt werden.



.....  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
.....

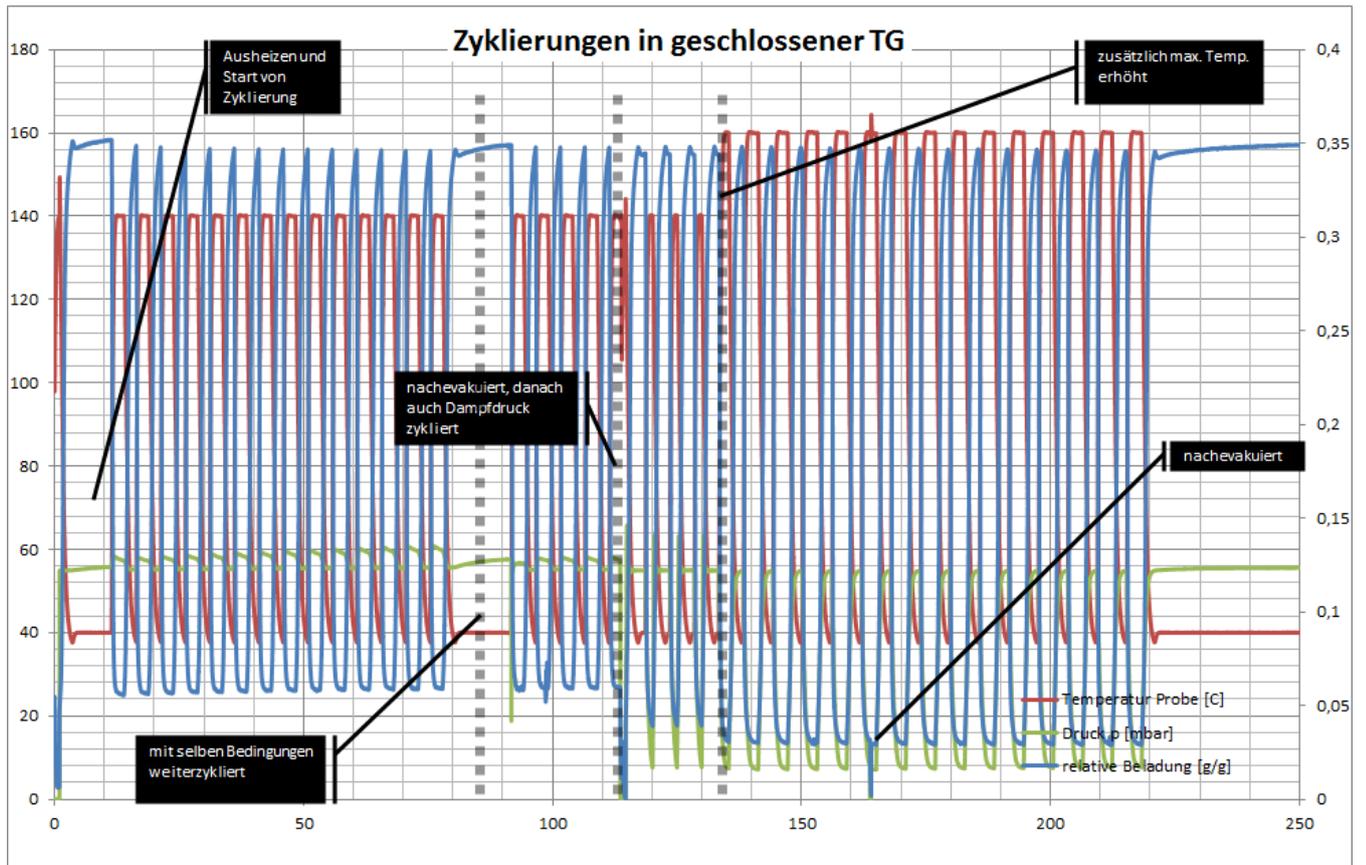
**Abb. 27: Kurzzyklentest an der SAPO-Probencharge 2. Auch hier zeigt sich eine schnelle Degradation innerhalb weniger Zyklen.**

#### 3.4.1.4

#### Untersuchungen zu dem unterschiedlichen Degradationsverhalten und dem zugrunde liegenden Schadmechanismus.

Die Diskrepanz in den Messergebnissen wurde im Folgenden systematisch untersucht. Zunächst konnte ein Unterschied in den Zyklierungsbedingungen festgestellt werden. Während die Messungen am Fraunhofer ISE in einer offenen Thermowaage durchgeführt wurden, sind die Messungen am CNR-ITAE unter reiner Wasserdampfatmosphäre durchgeführt worden.

Als erster Schritt wurde eine weitere Messreihe in der geschlossenen Thermowaage des Fraunhofer ISE durchgeführt. Hierbei wird die Probe von einer reinen Wasserdampfatmosphäre umgeben und bei einem Wasserdampfdruck von 5.6 kPa im gleichen Temperaturbereich zyklert (siehe Abb. 28:).



**Abb. 28: Kurzzyklentest am SAPO-34 in der geschlossenen Thermowaage. Rot dargestellt die Temperatur, Blau die Probenmasse und Grün der Dampfdruck.**

Nach einer ersten Zyklisierung zwischen 40°C und 140°C und einem Dampfdruck von 5,6 kPa konnte keine Degradation beobachtet werden (siehe Segment 1). Nach diesem überraschenden Ergebnis wurde zusätzlich der Dampfdruck des Adsorptivs geändert, indem dessen Temperatur zwischen 10°C und 35°C gegenläufig zur Proben­temperatur zyklisiert wurde, um einen noch größeren Teil des relativen Dampfdruckes zu überstreichen und damit die Probe einer stärkeren Belastung auszusetzen. Auch hier konnte keine Degradation beobachtet werden, weshalb im letzten Segment zusätzlich die maximale Desorptionstemperatur auf 160°C erhöht wurde. Auch diese Verstärkung der Belastungsbedingungen führte zu keinerlei Degradation.

Folgende Vermutungen wurden angestellt und systematisch weiter untersucht:

- Zerstörung der direkten Si-O-Al Bindungen durch Hydrolyse oder Ausbildung einer Zwischenphase, die nur bei erhöhtem Druck auftritt
- »Siedendes Wasser« in den Poren bei offenen Systemen unter Atmosphärendruck beim Überschreiten der Siedetemperatur von 100°C
- Fremdgase wie z.B. CO<sub>2</sub>, Schwefelverbindungen oder Stickoxide und Bildung einer Säure in den Poren

### 3.4.1.5

#### Überprüfung des Schadmechanismus reversible Hydrolyse der Si-O-Al Bindungen

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Im engen Austausch mit den Arbeitsgruppen in Messina sowie dem Literaturstudium wurde eine Vermutung geäußert, dass durch eine Hydratation oder Hydrolyse das Netzwerk der Si-O-Al Verbindungen, insbesondere bei hohen Temperature geöffnet werden könnte. [15]

Sie wird in der Literatur am Beispiel eines SAPO-11 [16] wie auch am Beispiel eines SAPO-34 [4] von der Strukturänderung durch Hydratation berichtet. Das somit eingebaute Wasser könnte jedoch durch ein »Rekalzinieren« entfernt und somit die kristalline Struktur zurückerhalten werden.

«Several authors reported the opening of Si-O-Al bonds in SAPO-34 (by hydrolysis) on hydration. However by water removal (under vacuum!!!!) the ordered structure is normally restored.  
To my opinion the behaviour you are observing is, as you notice, due to the desorption process at "high" pressure.  
It could be a sort of dealumination effect or formation of stable siloxane species, caused by the water expulsion (I don't believe, like you, argon gas has a direct effect). Heating at 700 °C, but in vacuum, could restore the framework order only if the modifications you induced on Si species are reversible, something that we don't know "a priori".

Zitat aus email Austausch mit Prof. Lucio Bonaccorsi, Uni Messina

Beispielsweise konnte die Struktur eines SAPO-40, der durch einen hydrothermale Belastung stark degradiert, durch Erhitzen auf 700°C vollständig zurückerhalten werden. [17]

Daher wurde die bereits degenerierte Probe auf 750°C erhitzt und anschließend erneut mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Wiederherstellung der Kristallstruktur blieb allerdings ohne Erfolg. So zeigte das Pulverdiffraktogramm keine Kristallinität.

Die beschriebene Reaktion bleibt somit plausibel, allerdings ist es unklar warum die Reaktion nur im offenen Fall stattfinden sollt.

### 3.4.1.6

#### Untersuchung des Schadmechanismus »Siedendes Wasser« in den Poren

Ein weiter Unterschied zwischen der offenen und geschlossenen Thermowaage ist, wie bereits erwähnt, der Siedepunkt des Wassers.

In den offenen Thermowaagen wird ein Trägergas befeuchtet. Der Systemdruck entspricht allerdings dem Umgebungsdruck. Damit liegt der Siedepunkt von Wasser bei 100°C. In den geschlossenen Systemen herrscht reiner Wasserdampfdruck. Der Systemdruck entspricht hierbei dem Dampfdruck des Wassers bei der entsprechenden Verdampfer- bzw. Siedetemperatur. Die Probe sowie die Umgebung werden hierbei immer über dem Siedepunkt temperiert, da andernfalls eine Kondensation von Wasser in/an der Probe stattfinden würde (Taupunktunterschreitung).

Um die Kombination aus höherem Druck und Siedepunktüberschreitung als möglicher Schadmechanismus zu überprüfen, wurde eine neue Teilprobe erneut in der offenen Thermowaage zyklert.

In einem ersten Segment wurde die Probe zwischen 40°C und 90°C zyklert. In einem weiteren Segment wurde die maximale Desorptionstemperatur auf 95°C und schließlich auf 110°C erhöht.

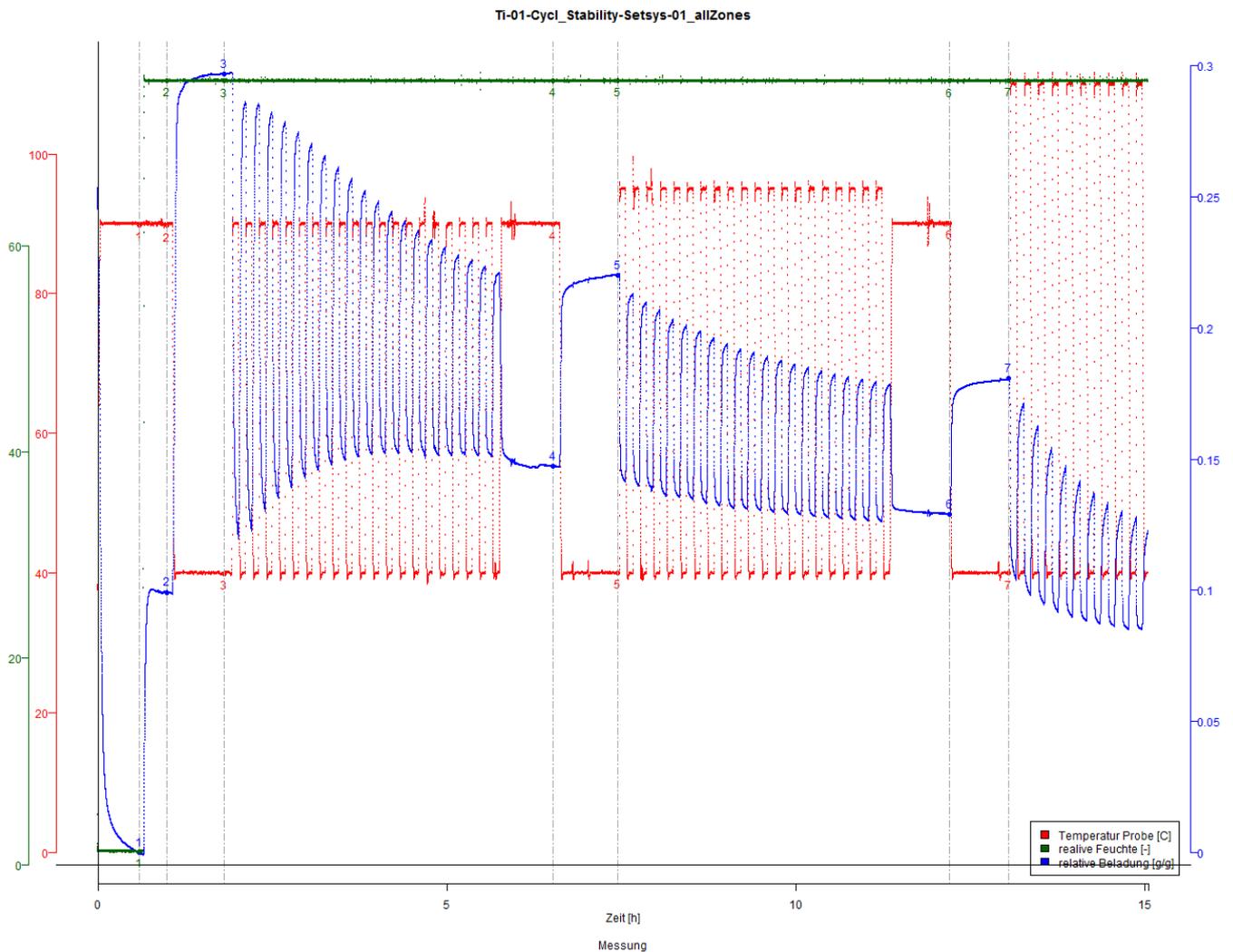
Entgegen der Erwartungen konnte bereits im ersten Segment eine fortschreitende Degradation festgestellt werden, die sich mit höheren Temperaturen dann beschleunigte (siehe Abb. 29:).

Die Ursache hierfür könnte sein, dass aufgrund der geringeren treibenden Kraft im Fall der offenen Anlage (relative Feuchte) gegenüber der geschlossenen Anlage (Vakuum), Wasser noch länger in den Poren verweilt.

Das bedeutet, dass das Wasser in der geschlossenen Anlage unter Vakuum oder Reinatmosphäre bei Überschreiten einer kritischen Temperatur die Poren schneller verlässt als dies in der offenen Anlage der Fall ist.

Damit liegt noch gebundenes Wasser bei hoher Temperatur vor, was wiederum zu einer Hydrolyse führen kann.

Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse



**Abb. 29: Untersuchung des möglichen Schadmechanismus „siedendes Wasser“.**

Neben der deutlichen Reduktion der Wasseraufnahme zeigt sich hier ein weiterer Effekt. So kann das ursprüngliche „Trockengewicht“ nicht wieder erreicht werden. Dies deutet auf das Verweilen bzw. den Einbau des Wassers an Defekten der

Kristallstruktur, d.h. an energetisch besonders günstigen Stellen, hin. Dies wird weiterhin dadurch gestützt, dass bei Erhöhung der Temperatur eine Reduktion in dem Trockengewicht beobachtet werden kann.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

### 3.4.1.7

#### Untersuchung des Schadmechanismus Fremdgase

Als weiterer Unterschied zwischen geschlossenen und offenen Anlagen ist die Möglichkeit des Einflusses von Fremdgasen zu nennen.

Während diese in der geschlossenen Anlage direkt durch eine Änderung des Systemdrucks sichtbar wird, ist dies bei den offenen Anlagen nicht möglich. Weiterhin wird das Trägergas durch eine Befeuchtungseinheit geschleust, welche in regelmäßigen Abständen mit Wasser befüllt werden muss.

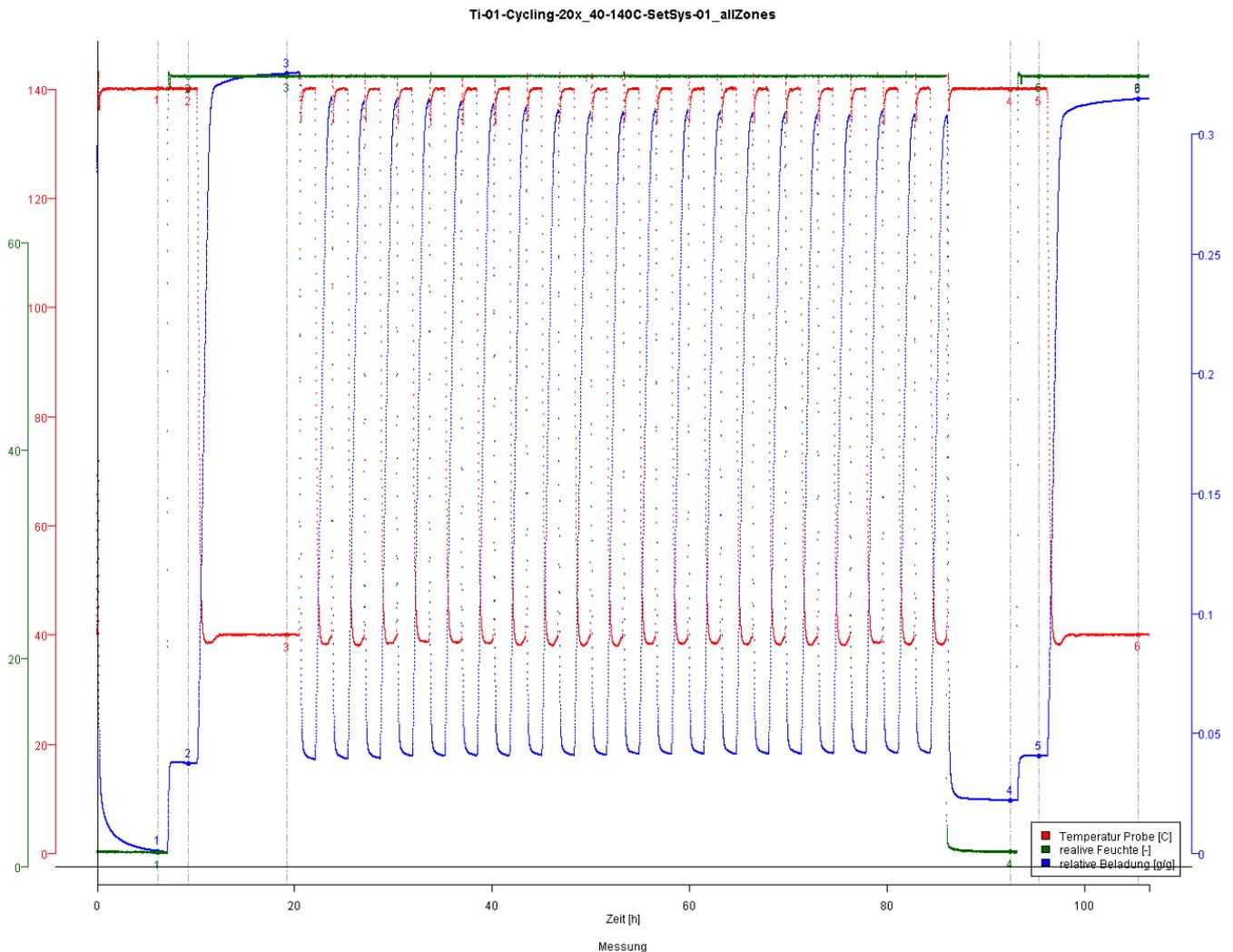
Daher ist es prinzipiell möglich, dass dieses Wasser beim Befüllprozess wie auch über die Betriebsdauer hinweg durch Leckagen oder Ähnliches Fremdgase aus der umgebenden Atmosphäre aufnimmt.

Daher wurde zunächst die Gasbefeuchtungseinheit neu befüllt und anschließend über einen längeren Zeitraum evakuiert. Anschließend wurde eine erneute Zyklisierungsmessung durchgeführt.

Diese Messungen zeigten nun eine nur noch sehr schwach ausgeprägte Degradation (siehe Abb. 30:).

Die Resultate legen die Vermutung nahe, dass tatsächlich ein im Wasser lösliches Fremdgas die Degradation maßgeblich beeinflusst hat.

Im Hinblick auf die Zusammensetzung der vorherrschenden Luftatmosphäre (Volumenanteilen (cl/l) in absteigender Reihenfolge: N<sub>2</sub> 78,08; O<sub>2</sub> 20,94; Ar 0,933; CO<sub>2</sub> 0,039) sowie der ca. 33-fach höheren Löslichkeit von CO<sub>2</sub> gegenüber O<sub>2</sub> in Wasser wurde CO<sub>2</sub> als wahrscheinlichstes Fremdgas vermutet. Gleichzeitig ist CO<sub>2</sub> dasjenige Fremdgas, für welches ein plausibler Schadmechanismus am besten begründet werden kann:



Hierbei könnte unter Anwesenheit von Wasser die Bildung von Kohlensäure in den Poren begünstigt werden was den Schadmechanismus erklären könnte.

**Abb. 30: Kurzyklisierung der Probe Ti-02 in der offenen Thermowaage nach Entgasen der Gasbefeuchtungseinheit.**

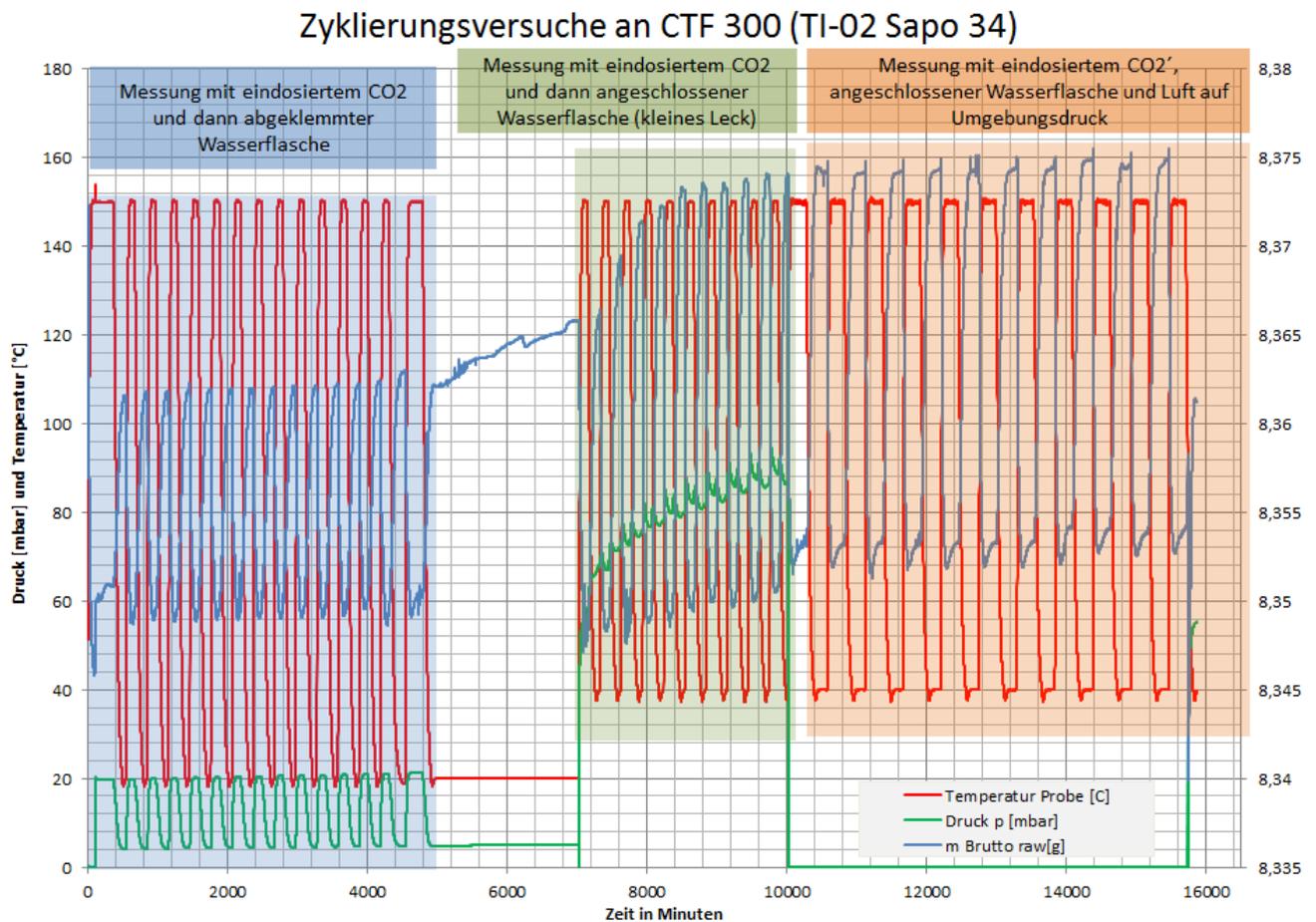
### 3.4.1.8 Kurzyklisierung in der geschlossenen Thermowaage mit CO<sub>2</sub> als Schadgas

Um diese Theorie zu überprüfen, wurde eine Kurzyklisierung in der geschlossenen Thermowaage unter Zugabe von CO<sub>2</sub> durchgeführt. Hierbei wurde zunächst reiner Wasserdampf in das System gegeben und anschließend CO<sub>2</sub> zudosiert. Die folgende Zyklisierung zwischen 20°C und 150°C zeigte keinerlei Degradation des Materials. Dazu wurde zuerst etwas Wasserdampf in das System gegeben, und danach der Dampfdruck von ca. 4 auf 20 mbar erhöht, in dem dazu zusätzlich CO<sub>2</sub> aus einer Gasmaus eindosiert wurde (siehe Abb. 31:).

Dargestellt sind die Absolutmassen (blau) inklusive Tiegel und Aufhängung, der Systemdruck als Mischung aus Wasserdampfdruck und CO<sub>2</sub> (grün) sowie die Temperatur der Probe (rot). Die Trockenmasse des Materials beträgt hierbei ca. 0,104 g und die Beladung der Probe als Co-Adsorption der vorhandenen Atmosphäre variiert

im Bereich 0.0 – 0.1 g/g im ersten Segment, sowie 0.0 – 0.2 g/g im zweiten und dritten Segment.

Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse



In diesen Untersuchungen konnte keine Degradation beobachtet werden. Im letzten Segment wurde zusätzlich Luftsauerstoff zugelassen, um den Einfluss des möglicherweise gelösten Sauerstoffs in der befeuchteten Luft in Kombination mit CO<sub>2</sub> zu untersuchen sowie erneut der Einfluss des Gesamtdrucks zu untersuchen. Auch hier zeigte sich keine Degradation.

**Abb. 31: Kurzyklisierung der Probe Ti-02 in der geschlossenen Thermowaage mit Eindosierung von CO<sub>2</sub> sowie Luftsauerstoff.**

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass der Degradation kein eindeutiger Schadensmechanismus zu Grunde liegt. Die Untersuchungen wie auch die Literatur [4,17–19] geben Hinweise auf eine Schädigung durch Hydrolyse der Si-O- und Al-O-Bindungen. Wie in [19] beschrieben, hängt die Stabilität bzw. deren Labilität stark vom Syntheseweg, dem Si/Al Verhältnis, der Natur der Kationen und des Gittertyps und damit von der Verteilung der Si-O-Al-, Si-O-Si und Al-O-Al-Baueinheiten im Material ab [20]. (Stichwort Silicon Island). Da der Syntheseweg unbekannt ist und damit die Homogenität des Ausgangsmaterials nicht eingeschätzt werden kann, wurde der Hersteller kontaktiert. Leider konnte weder über den ursprünglichen Kontakt noch über andere Wege das Material erneut beschafft werden oder weitere Informationen erhalten werden.

Die Untersuchungen an diesem Material wurden daher an dieser Stelle beendet.

## 3.5

### Einfluss der Randbedingungen auf die Art der Strukturschädigung und Nachweis der spezifischen Schädigung

In diesem Abschnitt werden alle Arbeiten zum Einfluss von externen Parametern wie Temperatur, Feuchte und Druck aufgeführt, die speziell auch nach den Hinweisen der Gutachter und den Ergebnissen der Arbeiten zu den Schadmechanismen durchgeführt wurden.

In einer sehr breiten Studie wurde versucht, die einzelnen Faktoren der Schädigung zu trennen, d.h. den Einfluss auf eine mögliche Schädigung durch Temperatur, Feuchte und Druck zu separieren.

Diese Arbeiten bilden somit eine Querspanne der ursprünglich vorgesehenen Arbeitspakete

- 2.1 Mechanische Belastungen
- 2.3 Zyklenunabhängige Belastungen
- 3.1 Nachweis Strukturschädigungen
- 3.3 Einfluss von Strukturparametern

An allen zu untersuchenden Proben wurde im frischen Zustand, sowie nach Vollzug des jeweiligen Alterungsversuchs, eine Charakterisierung der Mikro- und Mesoporosität sowie der inneren Oberfläche (BET-Modell) mittels isothermer Stickstoff-Ad- und -desorption bei  $T = 77$  K durchgeführt.

Um die Proben von Feuchte und Fremdgasen zu befreien, wurden diese vor der eigentlichen Messung im Hochvakuum für 24h ausgeheizt. Danach wurde das Trockengewicht der Probe mit einer Analysenwaage der Fa. Sartorius mit der Genauigkeitsklasse I bestimmt. Anschließend wurden komplette Isothermen in Ad- und Desorption aufgenommen und ausgewertet. Der relative Druckbereich wurde zwischen  $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,999$  in Adsorption und  $0,999 \geq p/p_0 \geq 0,1$  in Desorption gewählt. Das Porenvolumen wurde am höchsten Adsorptionspunkt als totales Porenvolumen bestimmt. Die innere Oberfläche wurde nach dem Modell von Brunauer, Emmett und Teller (BET) für den Adsorptionszweig für  $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,15$  bestimmt.

#### 3.5.1

##### Einfluss der Randbedingungen : Proben- und Szenarienauswahl

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Untersuchungen zielten auf die möglichst anwendungsnahe Belastung der Proben ab. Für die Ermittlung der Schadmechanismen ist es aber notwendig, die Einflussfaktoren möglichst getrennt zu untersuchen.

Weiterhin können die Materialien nicht nur durch zyklischen »Stress«, sondern auch durch unterschiedliche Umgebungs-Bedingungen (Feuchtigkeit, Druck, Temperatur), oder deren Kombination strukturell und chemisch geschädigt werden.

Um den Einfluss der verschiedenen Parameter sowie der Kombination mehrere Parameter genauer zu ermitteln, wurden statische Versuche an einer Auswahl von sechs verschiedenen Materialien durchgeführt.

Dabei wurden repräsentative Materialien aus allen relevanten Materialklassen ausgewählt (siehe Abb. 32:).

Probe	Bezeichnung	Materialklasse	Typ
P0261	INV-01	Zeolith	Y-Zeolith
P0689	KOE-06	Zeolith	13-X Zeolith
P0786	SC-01	SAPO	TiAPSO
P0744	OK-01	Silicagel	Siogel
P0599	OVH-17	MOF	Al-Fumarat
P1331	AH-45	MOF	CAU-10-H

Abb. 32: Übersicht der ausgewählten Materialien für die Szenarien

Um den Versuchsraum effizient auszulegen, wurden 9 Szenarien entwickelt, die den Parameterraum bestmöglich abdecken. In Abb. 33: sind die grundsätzlichen Szenarien des Parameterraums aufgelistet. Hierbei wurden für die einzelnen Szenarien zum Teil noch Unterpunkte definiert, die im Folgenden noch näher erläutert werden.

Szenario	Parameter	Bedingungen
1	--	unbehandelt
2	T	Lagerung bei Raumtemperatur
3	T,p	350°C unter Vakuum
4	T,p,r.F.	200°C/150°C bei Umgebungsdruck und -feuchte
5	p	Druck 15 MPa unter Inertgas
6	p,T	Druck 15 MPa mit Inertgas bei 200°C
7	p, T, r.F.	Temperatur 150°C – 250°C und Sättigungsdampfdruck 0,5 – 4 MPa
8	r.F.	Raumtemperatur bei 96% r.F.
9	r.F.	Raumtemperatur bei 43% r.F.

Abb. 33: Szenarien des Parameterraums

### 3.5.2

#### Versuchsaufbauten und Versuchsdurchführung der verschiedenen Szenarien

Für die oben definierten Szenarien, mit Ausnahme von Szenario 1 und 2, wurden unterschiedliche Versuchsaufbauten benutzt. Im Folgenden werden diese näher erläutert

#### 3.5.2.1

##### Szenarien 1 & 2: Unbehandelt / Nach Lagerung

Die als „unbehandelt“ gekennzeichneten Proben wurden direkt nach Lieferung untersucht. Die mit „nach Lagerung“ gekennzeichneten Proben wurden in geschlossenen Rollrandgläsern aus Kalk-Soda-Glas oder PVC-Schraubdeckelbehältern à 150 ml für mehrere Monate bei Raumtemperatur gelagert

### 3.5.2.2

#### Szenario 3: Hohe Temperatur unter Hochvakuum (Ausheizstation)

Um die Veränderung der Proben, die allein durch erhöhte Temperaturen, ohne den Einfluss von Fremdstoffen hervorgerufen wird, zu untersuchen, wurde die Probe im Hochvakuum auf eine Temperatur von 350 °C gebracht und für 14 Tage gehalten. Dazu wurde die Ausheizstation einer Autosorb AS 1 (Quantachrome) benutzt.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

### 3.5.2.3

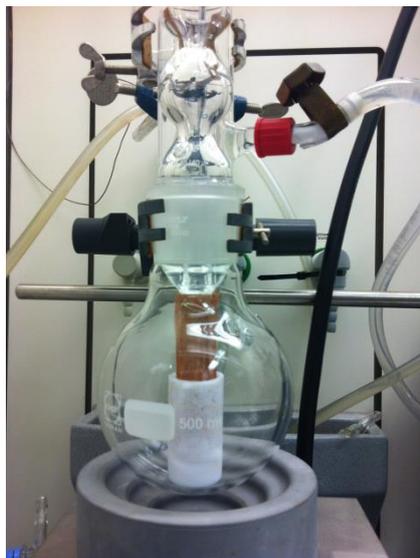
#### Szenarien 4.1 und 4.2: Hohe Temperatur bei hoher Feuchte unter Atmosphärendruck (Sandbad, offener Versuchsaufbau)

Mit diesem Versuch wurde die Probe einer reinen Wasserdampf-atmosphäre bei  $p = 101.3 \text{ kPa}$  (Atmosphärendruck) ausgesetzt. Dafür wurde ein 500-ml-Normschliffkolben etwa zur Hälfte mit gewaschenem, säurebehandeltem und geglühtem Sand befüllt, in welchem die Proben in glasierten Porzellan-Tiegeln eingebettet wurden. Der Kolben wurde bis zum Ende des Schliffs in einen thermostatisierten, elektrischen Heizpilz eingebettet. Im Zentrum des Versuchsaufbaus sorgte ein PTFE-Siedebecher mit flüssigem, permanent leicht siedendem Wasser (in Glaswolle aufgenommen) für die Bereitstellung einer Atmosphäre aus 100 % Wasserdampf (siehe Abb. 34:).

Überschüssiger Wasserdampf wurde in einem auf den Kolben aufgesetzten Soxhlet-Rückflusskühler kontinuierlich auskondensiert und durch Tropfen wieder in den Siedebecher zurück überführt.

Der Tropfweg wurde durch ein Kupferdrahtnetz vom Probenraum abgetrennt. Durch diesen Versuchsaufbau wurde sichergestellt, dass die Proben nur mit Wasserdampf, nicht aber mit spritzendem oder tropfendem flüssigen Wasser in Kontakt kommen. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 150 °C als auch von 250°C, gemessen im Sandbad, für eine Dauer von 7d durchgeführt.

Um zu gewährleisten, dass die Atmosphäre zu 100% aus Wasserdampf bestand, jedoch die Temperatur im Sandbad nicht durch übermäßig starkes Sieden des Wasser-Reservoirs herabgesetzt wurde, wurde die Menge an einzudosierendem Wasser gerade so hoch gewählt, dass im Siedebecher ein leichtes Sieden und im Soxhletkühler ein gerade regelmäßiges Auskondensieren und Zurücktropfen beobachtet werden konnte: Bei 250 °C wurden 10 mL eingesetzt, bei 150 °C 14 mL.





.....  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
.....

**Abb. 34: Versuchsaufbaus für das Szenario hohe Temperatur und hohe Feuchte. Hierzu wurde ein Sandbad als offener Versuchsaufbau realisiert.**

### 3.5.2.4

#### **Szenario 5: Hoher Druck (Inertgas 15 MPa, geschlossener Versuchsaufbau)**

Für den Versuch »hoher Druck« wurden die Proben in einen druckfesten Swagelok-Aufbau eingebracht. Dieser wurde für 7 d mit 15 MPa Helium 15 MPa beaufschlagt.

### 3.5.2.5

#### **Szenario 6: Hoher Druck bei hoher Temperatur (15 MPa & 200°C, geschlossener Versuchsaufbau)**

Für dieses Szenario wurden die Proben wie im vorherigen Szenario in den druckfesten Swagelok-Aufbau eingebracht. Letzterer wurde zusätzlich mittels eines elektrischen Heizbands auf eine Temperatur von  $T = 200\text{ °C}$  temperiert. Die Proben wurden über eine Druckgasflasche mit Helium bei  $p = 15\text{ MPa}$  beaufschlagt und für 7 Tage unter diesen Bedingungen gehalten.

### 3.5.2.6

#### **Szenario 7.1 – 7.6: Hohe Temperatur bei hoher Feuchte unter hoher Druck (Sättigungsdampfdruck in Autoklaven und C-80-Kalorimeter)**

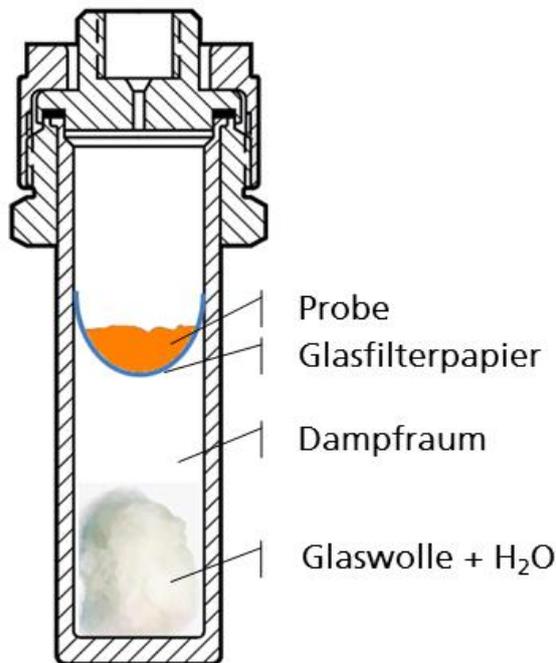
##### **Szenarien 7.1 $T = 200\text{ °C}$ und 7.2: $T = 150\text{ °C}$ - Versuchsdurchführung im Autoklaven:**

Für die Versuchsreihe 7 wurden die Proben zunächst für eine Woche in einem Exsikkator bei 95% Feuchte beladen, d.h. mit Wasserdampf gesättigt. Mit PTFE-Linern ausgerüstete 40-mL-Autoklaven wurden wie folgt vorbereitet: Im unteren Viertel wurde Duranglaswolle eingebracht und mit wenigen mL Wasser getränkt. Ins obere Viertel wurde ein fingerhutartiger Tiegel aus dampfdurchlässigem, temperaturbeständigem Duranglasfilterpapier eingebracht, in den die Probe gegeben wurde. Dann wurde der Autoklav verschlossen und durch externe Beheizung für eine Dauer von 7 d erwärmt. Dieser Versuch wurde zweimal durchgeführt. In Versuchsreihe 7.1 wurde die Probe bei  $200\text{ °C}$  gehalten. Dies entspricht einem Sättigungsdampfdruck von Wasser von 1,56 MPa. In Versuchsreihe 7.2 wurde die Probe bei  $150\text{ °C}$  gehalten. Dies entspricht einem Sättigungsdampfdruck von Wasser von 0,476 MPa. Bei diesem

Versuchsaufbau war nach Öffnen der Autoklaven zu Versuchsende stets Kondensat an den Proben festzustellen.

.....  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
.....

**Abb. 35: Versuchsaufbau  
für Szenario 7.1 und 7.2.**



#### **Szenario 7.4: T = 250 °C - Versuchsdurchführung im C80-Kalorimeter:**

Um Temperaturen von 250 °C bei Wasserdampf-Sättigungsdampfdruck zu erreichen, wurde der entsprechende Versuch in der Zelle eines C-80-Kalorimeters (Setaram) durchgeführt.

Hierzu wurden die Proben ebenso für eine Woche in einem Exsikkator bei 95 % r. F. konditioniert. Anschließend wurden die Proben in eine druckfeste Zelle aus Chromnickelstahl überführt (Volumen = 8,5 cm<sup>3</sup>).

Die Zelle wurde verschlossen und im Kalorimeter für eine Dauer von 7 Tagen auf 250°C, entsprechend einem Sättigungsdampfdruck von 3,98 MPa, temperiert. Nach dem Abkühlen wurden die Proben erneut für eine Dauer von 3 Stunden auf 250 °C erhitzt.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Behandlungsdauer auf die Degradation untersucht, in dem zusätzliche Versuche mit einer auf 24 Stunden verkürzte Reaktionszeit bei ansonsten identischem Temperaturprogramm durchgeführt wurde.

Die entsprechenden Messergebnisse sind in den Diagrammen mit der zusätzlichen Legende »short« gekennzeichnet.

Um eine Vergleichbarkeit der Aussagen aus den Autoklaven- und den Kalorimeterversuchen zu erlauben, wurden zusätzlich einige Kalorimeterversuche auch bei Temperaturen <250°C durchgeführt.

### 3.5.2.7

#### Szenario 8: Niedrige Temperatur | hohe Feuchte (Exsikkatoren)

Für den Versuch »niedrige Temperatur und hohe Feuchte« wurde ein Exsikkator mit 95% Feuchte bei Raumtemperatur (RT) verwendet. Die Proben wurden für eine Dauer von 25 Tagen in den Exsikkator eingebracht.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

### 3.5.2.8

#### Szenario 9: Niedrige Temperatur | niedrige Feuchte (Exsikkatoren)

Für den Versuch »niedrige Temperatur und niedrige Feuchte« wurde ein Exsikkator mit 43% Feuchte bei Raumtemperatur (RT) verwendet. Hierzu wurden die Proben für 25 Tage in den Exsikkator eingebracht.

### 3.5.3

#### Ergebnisse der Untersuchungen

In den folgenden Abschnitten sind die Ergebnisse der oben definierten Versuchsreihen nach den einzelnen Proben dargestellt. Hierbei wurden zunächst Stickstoffsorptionsisothermen bei 77 K als erste Kenngröße aufgenommen. Änderungen an der Struktur sind somit leicht an veränderten Isothermenformen oder reduzierter Kapazität zu erkennen. Zur Quantifizierung wurden zudem die Oberfläche nach BET bestimmt sowie das totale Porenvolumen am höchsten Adsorptionspunkt der Isotherme bei einem  $p/p_0 > 0.98$  bestimmt. Weiterhin wurden auch chemische bzw. strukturelle Analysen mittels Infrarotspektroskopie und, wo möglich und sinnvoll, auch mittels Pulverröntgendiffraktometrie durchgeführt.

### 3.5.4

#### Ergebnisse der Untersuchungen am Y-Zeolithen (INV-01)

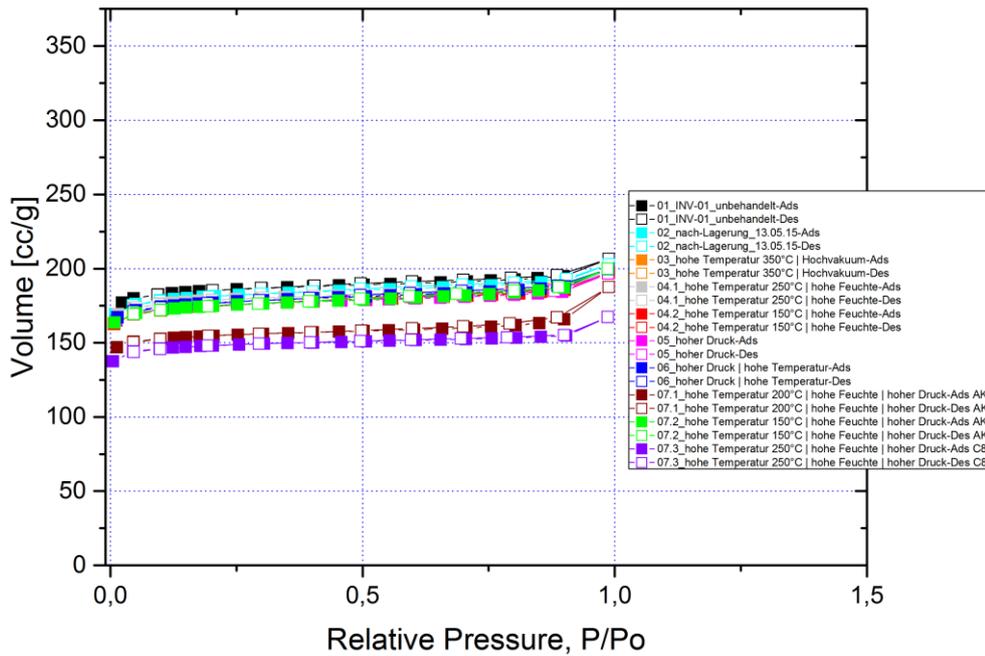
#### 3.5.4.1

##### Porenanalyse

In Abb. 36: sind die N<sub>2</sub>-Isothermen (77 K) des Y-Zeolithen nach den verschiedenen Versuchsreihen dargestellt.

Hier zeigt sich zunächst über alle Versuchsreihen hinweg keine Änderung der Isothermenform. In der Kapazität liegen die Versuchsreihen 3, 4, 5, 6, 8 und 9 im Bereich der Messunsicherheit von ca. 4%.

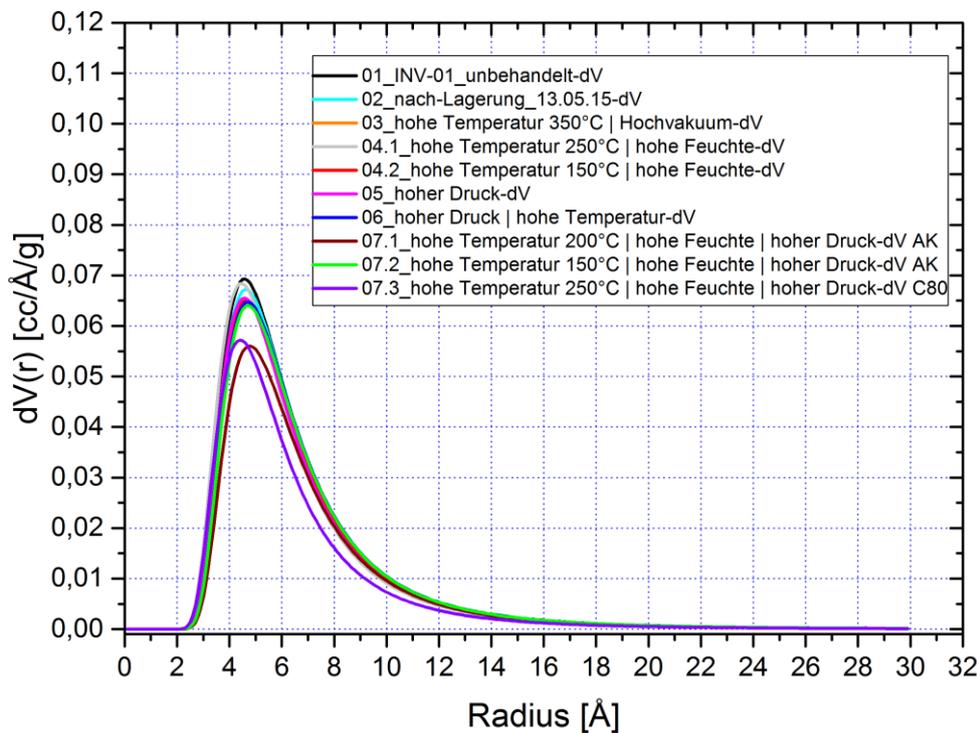
Lediglich die Versuchsreihe 7.1 und 7.3, bei denen die Probe einer Temperatur von 200°C bzw. 250 °C beim Sättigungsdampfdruck von Wasser ausgesetzt war, zeigen eine sichtbar niedrige Kapazität.



Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse

**Abb. 36:** Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe INV-01 (Y-Zeolith DDZ 70) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.

Dies zeigt sich auch in der Porenradienverteilung (siehe Abb. 37:). Hier ist eine sehr leichte Verschiebung für die Versuchsreihe 7.1 und 7.3 erkennbar.



**Abb. 37:** Vergleich der DA-Porenradienverteilungen der Probe INV-01 (Y-Zeolith DDZ 70) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.

Bei der Auswertung der inneren Oberfläche und des Porenvolumens zeigt sich ein ähnliches Bild. Hier gibt es im Rahmen der Messunsicherheit signifikante Abweichungen nur für die Versuchsreihe 7.1 und 7.3 mit einem Verlust an innerer Oberfläche von 14% bzw. 18% sowie einem Verlust an Porenvolumen von 8% bzw. 14% (siehe Abb. 38:).

-----  
 Eingehende Darstellung der  
 erzielten Ergebnisse  
 -----

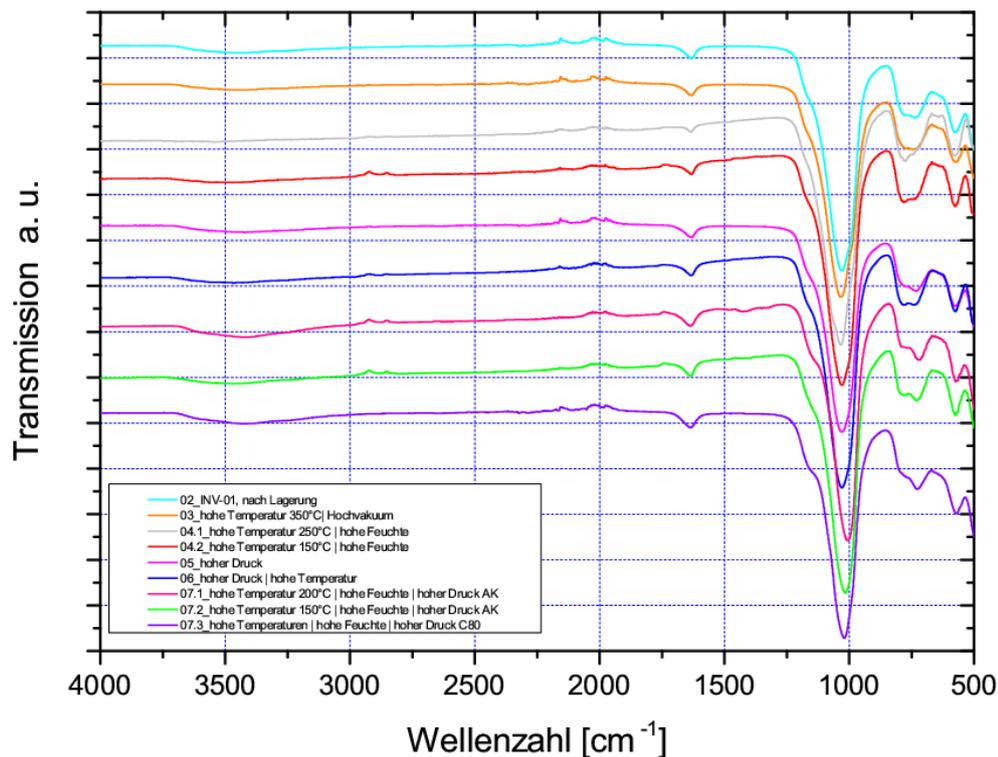
Versuchsreihe	BET Oberfläche /m <sup>2</sup> /g	Differenz zu Nr. 2	Totales Porenvolumen / cm <sup>3</sup> /g	Differenz zu Nr.2
1. unbehandelt	600	-7%	0,320	+2%
2. nach Lagerung	644	--	0,314	--
3. 350°C, Vakuum	621	-4%	0,306	-3%
4.1 250°C, 1 bar, 100% r.F.	642	+/-0%	0,306	-3%
4.2 150°C, 1 bar, 100% r.F.	624	-3%	0,304	-3%
5. p = 15 MPa	629	-2%	0,304	-3%
6. 200°C bei 15 MPa	596	-8%	0,309	-2%
7.1 200°C (Autoklav)	553	-14%	0,290	-8%
7.2 150°C (Autoklav)	622	-3%	0,309	-2%
7.3 250°C (C80)	526	-18%	0,267	-15%
8. RT bei 95% r.F	621	-4%	0,303	-4%
9. RT bei 43% r.F.	651	+1%	0,314	+/-0%

**Abb. 38: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für INV-01. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen.**

### 3.5.4.2 Infrarotspektroskopie (IR)

In Abb. 39: sind die einzelnen ATR-FTIR-Spektren für die verschiedenen Versuchsreihen dargestellt.

Diese sind wie folgt zu interpretieren: Oberhalb einer Wellenzahl von ca. 1300 cm<sup>-1</sup> sind die Spektren im Wesentlichen leer, die unterhalb dieser Grenze auftretenden, starken Banden sind auf Gerüstschwingungen des Materials zurückzuführen [21]. Diese Banden sind für die unterschiedlichen Proben weitestgehend identisch. Damit ist gezeigt, dass über die unterschiedlichen Versuche keine wesentliche chemische Änderung der Gerüststruktur aufgetreten ist, die Probe sich unter den Versuchsbedingungen also als chemisch stabil erwiesen hat.



Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse

**Abb. 39: Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) der Probe INV-01 (Y-Zeolith DDZ-70) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.**

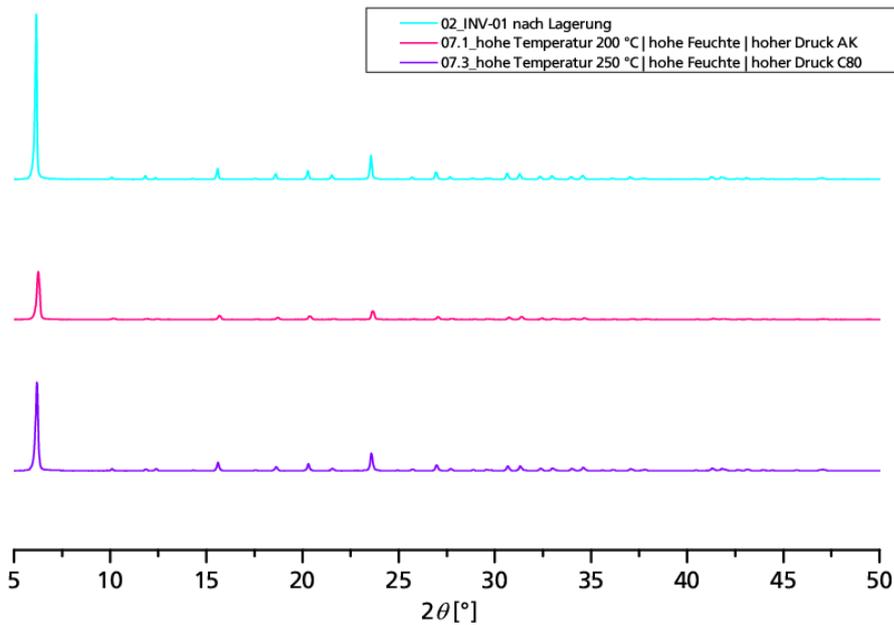
### 3.5.4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Weitergehende Aussagen über die Veränderungen der Kristallstruktur können mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) getroffen werden.

Untersucht wurde hier die frische Probe, sowie die beiden Proben aus der Versuchsreihe 7.1 und 7.3, (200°C, hohe Feuchte und hoher Druck aus dem Autoklavenversuch sowie 250 °C, hohe Feuchte und hoher Druck aus dem Kalorimeterversuch), für die bei den vorhergehenden Stickstoffsorptionsisothermen der höchste Verlust an Porosität gezeigt werden konnte.

Während bei keinem der Versuche neu entstandene kristalline Phasen nachgewiesen werden können, zeigt sich anhand der Intensität der Reflexe, dass die Kristallinität, in beiden Fällen deutlich zurückgegangen ist.

Interessanterweise zeigt die Probe aus dem Kalorimeterversuch 7.3 einen verhältnismäßig geringen Verlust an Kristallinität, obschon die gemessene Porosität deutlich unterhalb derjenigen der Probe aus dem Autoklavenversuch lag. Offensichtlich geht also der Verlust von Porosität und Kristallinität nicht streng Hand in Hand. Dies leuchtet ein, da die Probe aus dem Autoklavenversuch 7.1 eine leichte Aufweitung der Porengrößenverteilung gezeigt hat (siehe Abb. 37): Die Porenstruktur ist also noch vorhanden, allerdings nicht mehr streng kristallin geordnet, sondern »aufgeweicht« – deswegen erscheinen auch die Reflexe insgesamt breiter und weniger scharf.



-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

**Abb. 40: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe INV-01 (Y-Zeolith DDZ-70) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Cu-K $\alpha$ -Strahlung.**

#### 3.5.4.4 Schlussfolgerung zur Probe INV-01: Y-Zeolith DDZ-70

Der Y-Zeolith DDZ-70, eins der technisch relevantesten Zeolith-Materialien überhaupt, zeigt unter statischen Bedingungen eine ausgesprochen hohe Stabilität unter fast allen Einsatz-Szenarien. Lediglich die Behandlung mit Wasserdampf unter autogenem Druck bei mindestens 200 °C in den Szenarien 7.1, und 7.3 vermag die Porosität der Probe nennenswert zu vermindern, aber auch im schlimmsten aller Einsatzfälle bleiben noch > 70 % der Mikroporosität erhalten – auch wenn die Fernordnung im Material, zu erkennen an der Schärfe der PXRD-Reflexe, deutlich abgenommen hat.

Insgesamt zeigt sich somit der Y-Zeolith gegenüber einer thermischen wie auch kombinierten Belastung aus Temperatur, Feuchte und Druck als sehr unempfindlich.

#### 3.5.5 Ergebnisse der Untersuchungen an dem 13X-Zeolith (Probe KOE-06)

##### 3.5.5.1 Porenanalyse

Der 13X Zeolith KOE-06 zeigt nach den Versuchsreihen 4.1 (250°C), 4.2 (150°C), 6 und 7.3 (250°C) und 7.5 (200°C) einen vollständigen Verlust der Porosität.

In Abb. 41: sind die zugehörigen Isothermen dargestellt sowie in Abb. 42: die Porenradienverteilung nach Dubinin-Asthakov.

Die Isothermen zeigen nahezu keine Adsorptionskapazität mehr und damit verbunden keine inneren Porenstrukturen (Hohlräume) mehr. Entsprechend flacht die Porenradienverteilung stark ab.

Die Probe aus Versuchsreihe 7.1 (200°C) zeigt im Vergleich der Isothermen eine deutlich verminderte Adsorptionsfähigkeit gegenüber der Originalprobe, ist aber noch zu ca. 60% intakt. Weiterhin bleibt die Isothermenform (Typ I) erhalten.

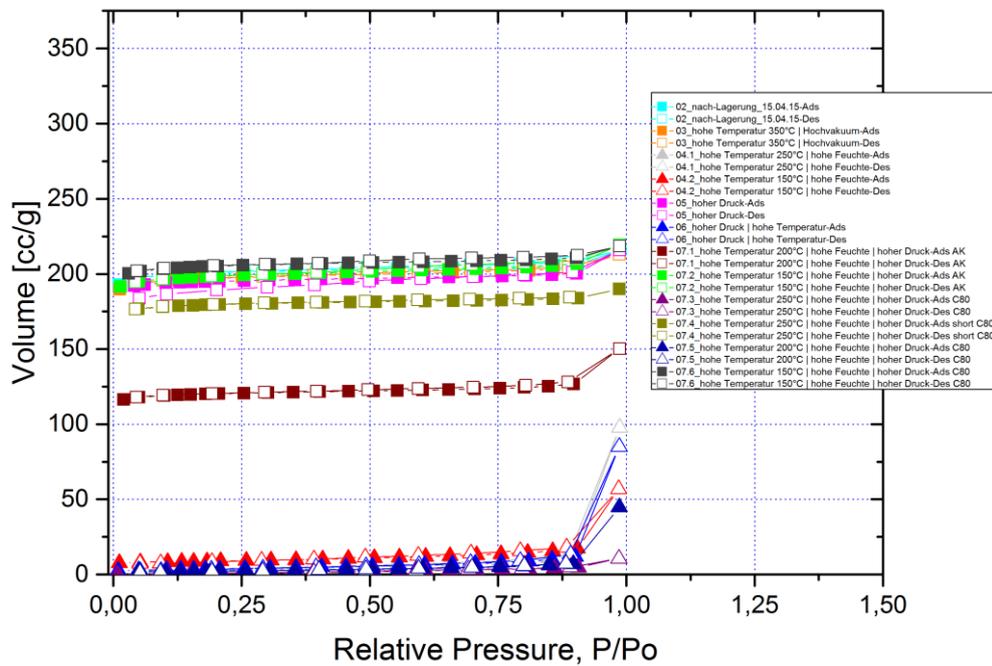
In der Porenradienverteilung ist eine deutliche Reduktion des Volumenanteils der jeweiligen Poren wie auch eine gewisse Aufweitung der Porenradienverteilung zu erkennen (siehe Abb. 42:). Hierbei wird der Hauptpeak in der Auswertung nach DA von einer Porenweite von 3,9 Å auf ca. 4.4 Å verschoben.

Während die Proben nach einer Haltezeit von 7 Tagen unter den hydrothermalen Bedingungen immer einen nahezu vollständigen Verlust der Porosität erlitten, zeigte sich bei verkürzter Dauer von nur 24 h (Versuch 7.4 C80\_short) nur eine Degradation um ca. 10 % verminderte Mikroporosität (siehe Abb. 43:, sowie dunkelgelbe Kurven in Abb. 41: und Abb. 42:).

Daraus ist abzuleiten, dass die Zerstörung der Porenstruktur mit der Reaktionszeit voranschreitet.

Eine Verringerung der Porosität in den Versuchsreihen 3, 5 und 7.6 ist nicht zu erkennen.

Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse



**Abb. 41: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe KOE-06 (13X-Zeolith, binderfrei) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.**

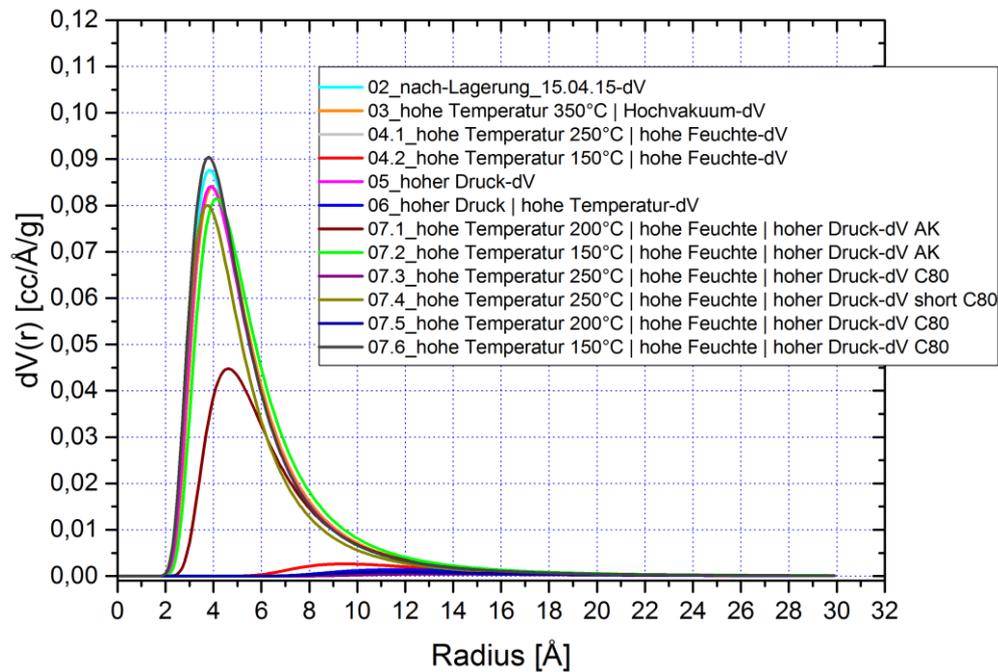


Abb. 42: Vergleich der DA-Porenradienverteilungen der Probe KOE-06 (13X-Zeolith, binderfrei) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.

Versuchsreihe	BET Oberfläche /m <sup>2</sup> /g	Differenz zu Nr. 2	Totales Porenvolumen / cm <sup>3</sup> /g	Differenz zu Nr.2
1. unbehandelt	-	-	-	-
2. nach Lagerung	711	--	0,334	--
3. 350°C, Vakuum	701	-1%	0,320	-4%
4.1 250°C, 1 bar, 100% r.F.	15	-98%	0,151	-55%
4.2 150°C, 1 bar, 100% r.F.	31	-96%	0,088	-74%
5. p = 15 MPa	686	-3%	0,334	+/-0%
6. 200°C bei 15 MPa	13	-98%	0,131	-61%
7.1 200°C (Autoklav)	428	-40%	0,233	-30%
7.2 150°C (Autoklav)	705	-1%	0,339	+2%
7.3 250°C (C80)	5	-99%	0,016	-95%
7.4 250°C (1d C80)	637	-10%	0,330	-1%

Abb. 43: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für KOE-06. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen.

7.5 200°C (C80)	8	-99%	0,069	-79%
7.6 150°C (C80)	729	+3%	0,338	+1%
8. RT bei 95% r.F	692	-3%	0,324	-3%
9. RT bei 43% r.F.	702	-1%	0,331	-1%

Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse

### 3.5.5.2 Optische Analyse

Durch die Belastungstests waren Farbveränderungen der Probe festzustellen (siehe Abb. 43: ). Eine Korrelation zwischen Farbveränderung und Änderung der Porosität konnte allerdings nicht festgestellt werden. Organische Kontaminationen während der Versuchsdurchführung können weitestgehend ausgeschlossen werden: Es wurden ausschließlich ölfreie Turbomolekular-/Membranpumpen verwendet. Weiterhin konnten durch die ATR-FT-IR-Analyse (siehe Abb. 45:) keine organischen Substanzen in der Probe nachgewiesen werden, allerdings ist diese Methode auch nicht für die Spurenanalytik ausgelegt.

Sehr gut denkbar ist auch die Bildung von V-Zentren im Material durch die hydrothermale Belastung, ähnlich wie sie im aluminiumhaltigen Quarz durch ionisierende Strahlung auftritt (wobei ersterer dann als „Rauchquarz“ bekannt ist).



**Abb. 44:**  
Auflichtmikroskopie-  
Aufnahmen zeigen die  
Farbänderung von 13X-BF-  
Zeolith nach den  
unterschiedlichen  
Belastungsversuchen.  
Korndurchmesser ca. 2 mm.

KOE-06 nach Lagerung

KOE-06 Versuchsreihe 7.1



KOE-06 Versuchsreihe 7.3

KOE-06 Versuchsreihe 7.4

### 3.5.5.3 Infrarotspektroskopie (IR)

In Abb. 45: sind die einzelnen Infrarotspektren der Probe KOE-06 nach den verschiedenen Versuchsreihen dargestellt.  
Grundsätzlich sind Infrarotspektren von Zeolithen schwierig zu interpretieren, weil hier im Gegensatz zu organischen Molekülen keine einzeln zu betrachtenden funktionellen Gruppen vorliegen – vielmehr sind die erhaltenen Spektren auf Kombinationen von Grund- und Oberschwingungen der gesamten Gerüststruktur zurückzuführen.  
Grundsätzlich gilt jedoch, dass die starke Bande bei ca.  $900\text{ cm}^{-1}$  und die schwächere Bande bei  $650\text{ cm}^{-1}$  auf Streck- und Biegeschwingungen *innerhalb* der Tetraeder zurückgeführt werden können, der Bereich zwischen diesen beiden Banden geht auf Schwingungen der Bindungen *zwischen* diesen Tetraedern zurück [21]. Für die Proben der Versuche 4.1, 4.2, 6 und 7.5 sind hier deutliche Veränderungen auszumachen. In diesen Fällen hat sich also die Bindungschemie der einzelnen Baugruppen maßgeblich verändert. Dabei handelt es sich um Proben, die auch eine Verringerung der Porosität gezeigt haben. Die Versuche 7.1 und 7.2 hingegen, bei denen ebenfalls ein Verlust der Porosität beobachtet wurde, zeigen keine Veränderungen des IR-Spektrums. Offensichtlich kann also die Porenstruktur auch ohne maßgebliche chemische Veränderung negativ beeinflusst werden.

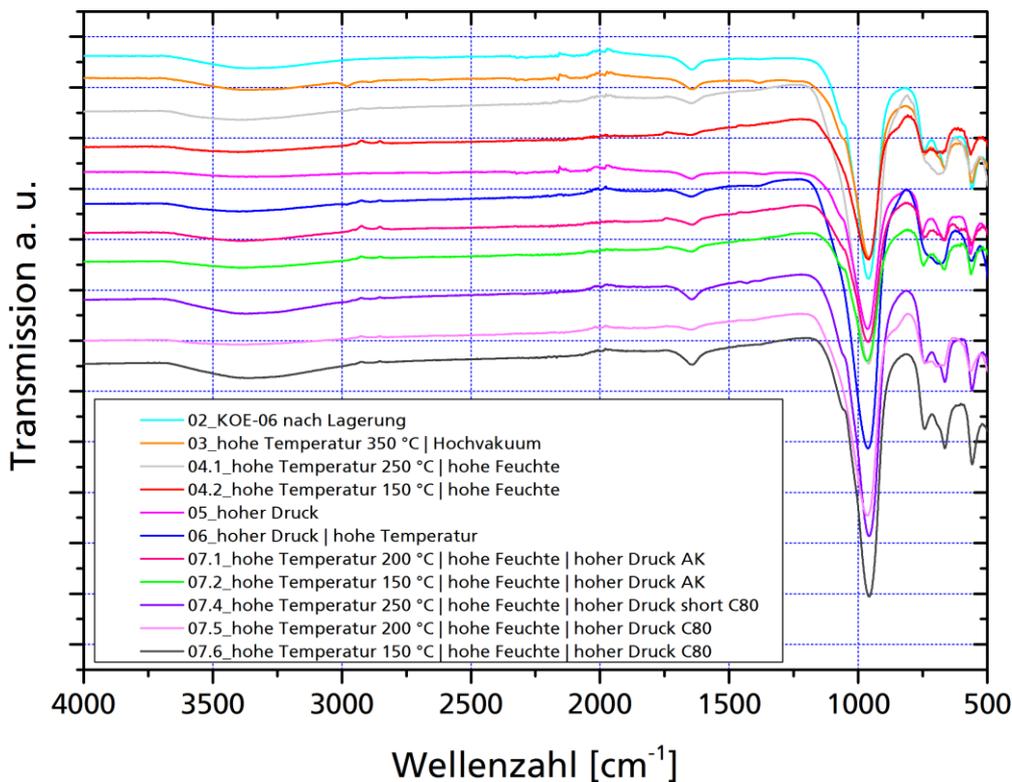


Abb. 45: Vergleich der  
Vergleich der FT-IR-Spektren  
(ATR) der Probe KOE-06 (13X-  
Zeolith, binderfrei) nach den  
unterschiedlichen  
Belastungsversuchen.

### 3.5.5.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

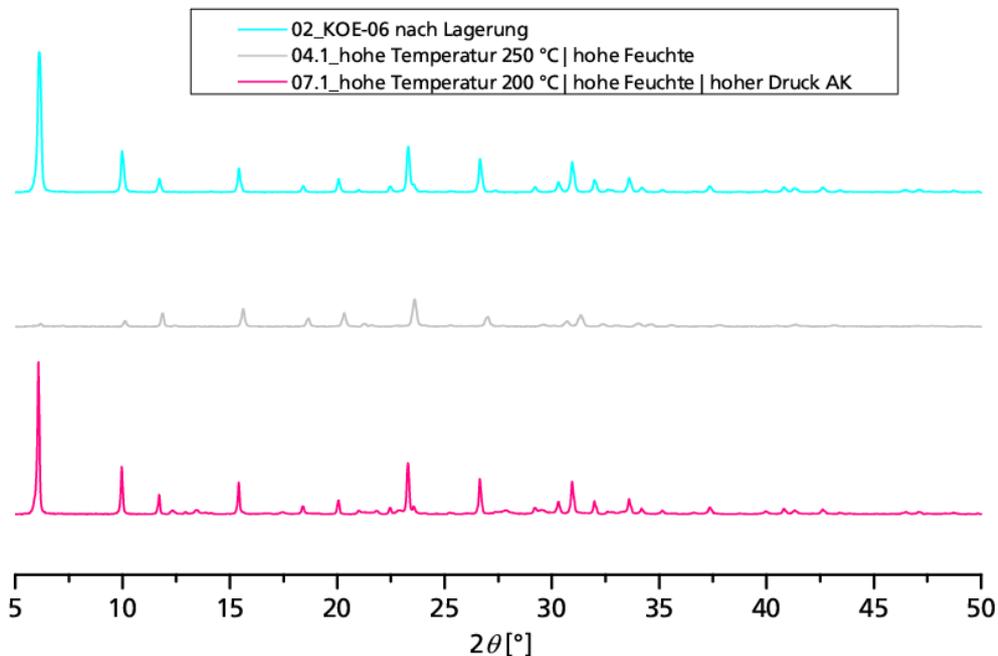
Für die Röntgendiffraktometrie wurden neben der unmodifizierten Probe die Probe der Versuche 4.1 (vollständiger Verlust der Porosität) und 7.1 (Verlust etwa der Hälfte der Porosität) ausgewählt.

Interessanterweise ist für die Probe nach Versuch 7.1 keine Abnahme der Kristallinität zu beobachten, allerdings scheint eine zweite, nicht näher identifizierte kristalline Phase hinzugekommen zu sein (zusätzliche schwache Reflexe ab  $2\theta = 15^\circ$ ). Dies lässt die Interpretation zu, dass die Porenstruktur hier nicht abgebaut wurde, sondern eine zweite kristalline Phase ausgebildet wurde, die z.B. in den Poren sitzen und somit die Zugänglichkeit für Adsorbentien stark verschlechtern könnte.

Weiterhin könnte es sich eventuell um einen Umbau des zugesetzten Metakaolin hin zum Kaolinit o.ä. handeln, der im Produktionsprozess zugegeben wurde, sowie die Ausbildung einer amorphen Silica Gel Phase. [22,23]

Weiterhin könnte die Bildung von Extra-Framework  $\text{SiO}_2$  und  $\text{AlO}_2$  auftreten.[24]

Für die Probe nach Versuch 4.1 hingegen ist die Morphologie stark verändert, insbesondere der Hauptreflex bei  $2\theta = 6^\circ$  ist beinahe vollständig verschwunden. Offensichtlich liegen also dem Verlust der Porosität, der durch hohen Wasserdampfdruck unter hydrothermalen Bedingungen entsteht (Versuch 7.1), und demjenigen, der durch Wasserdampfbehandlung unter hohen Temperaturen entsteht, unterschiedliche Mechanismen zugrunde. Dieses Verhalten könnte in einem Nachfolgeprojekt genauer untersucht werden.

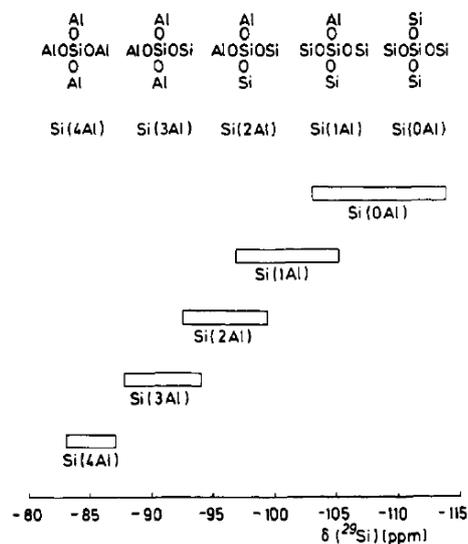


**Abb. 46: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe KOE-06 (13X-Zeolith, binderfrei) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Cu-K $\alpha$ -Strahlung.**

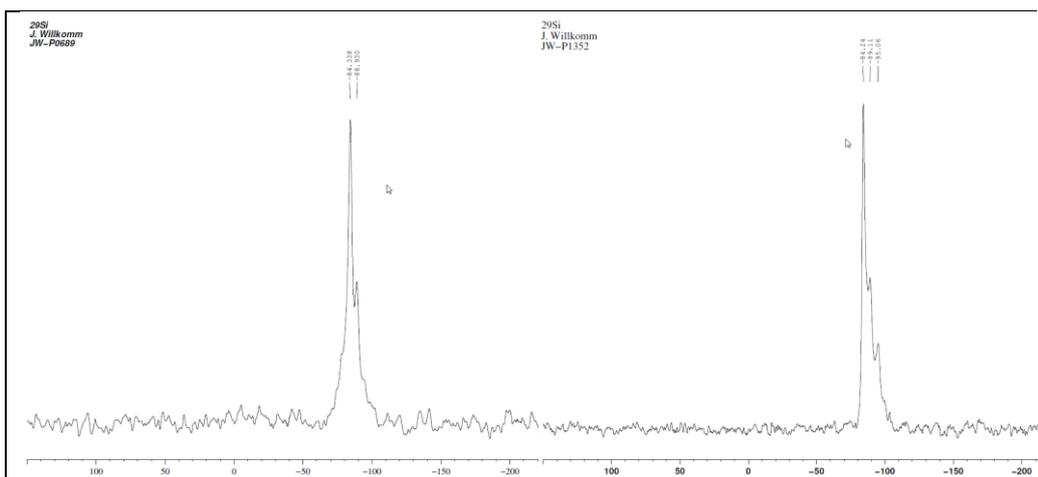
### 3.5.5.5 NMR-Spektroskopie

Um den Mechanismus der Degradation weiter zu erforschen, wurden NMR-Untersuchungen durch die Nachwuchsforschergruppe Neotherm der Universität Magdeburg durchgeführt.

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie liefert wertvolle Hinweise auf die Chemie zeolithischer Materialien. Die chemische Verschiebung der jeweiligen Kerne hängt wie zu erwarten direkt von der Koordinationschemie ab. In der Literatur [25] werden die chemischen Verschiebungen den unterschiedlichen Koordinationsgeometrien wie in der folgenden Grafik abgebildet zugeordnet (vs.  $\text{Me}_4\text{Si}$ ).



**Abb. 47: Chemische Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale von Alumosilikaten in Abhängigkeit von der Koordinationsgeometrie.**  
Quelle: E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4992-4996. 10.1021/ja00407a002



**Abb. 48:  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-Spektren der frischen (links) und bis zur Degradation von 98% zyklerten(rechts) Probe des 13XBF-Zeolithen.**

Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR der frischen, unbehandelten Probe des 13XBF-Zeolithen zeigt zwei wesentliche Signale bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = -84$  und  $\delta = -89$  ppm, gleichzeitig sind Schultern hin zu höheren und niedrigeren chemischen Verschiebungen auszumachen. Diese Schultern können aber aufgrund des unbefriedigenden S/N-

Verhältnisses nicht interpretiert werden. Mit einiger Sicherheit jedoch sind die beiden starken Signale auf  $[\text{Si}(\text{OAl})_4]$  und  $[\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})]$ -zurückzuführen, die somit als wesentliche Baugruppen des frischen 13XBF-Zeolithen ausgemacht werden können. Zu beachten ist allerdings, dass aufgrund der angewandten  $^1\text{H}$ -Kreuzpolarisations-Messmethode kein direkter Zusammenhang zwischen Signalintensität bzw. -Integral und Stöchiometrie hergestellt werden kann, denn die bekanntermaßen anisotrope Lage adsorbierter Wassermolekül-Cluster beeinflusst die Signalintensität der einzelnen Gruppen ganz wesentlich.

Weil bekannt ist, dass Wassermoleküle bevorzugt an Al-reichen Stellen im Material adsorbiert werden, ist davon auszugehen, dass die zu OAl-reichen Si-Atomen gehörigen Signale überproportional stark hervorgehoben werden.

Bei der zyklerten Probe ist ein deutliches Signal bei  $\delta = -95$  ppm hinzugekommen – dieses kann auf neu generierte  $[\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2]$ -Gruppen zurückgeführt werden. Mit Sicherheit kann somit festgestellt werden, dass durch die Zyklenbelastung der Probe eine deutliche Dealuminierung erfolgt ist.

Für weitergehende Aussagen etwa zur Stöchiometrie der Baugruppen müssten die Spektren unter Zuhilfenahme eines internen Standards mit einem verbesserten S/N-Verhältnis und unter Verzicht auf die Kreuzpolarisation aufgenommen werden. Der damit verbundene, deutlich erhöhte Aufwand an Messzeit war im Rahmen der kostenlosen Unterstützung seitens der Universität Magdeburg leider nicht zu erbringen.

### 3.5.5.6

#### Schlussfolgerung zur Probe KOE-06, 13X Zeolith

Der 13X-Zeolith (Probe KOE-06) zeigt eine ausgesprochen schwache Stabilität in der Gegenwart von Wasserdampf. Im Gegensatz zum Y-Zeolith DDZ-70 vermag bereits Wasserdampf bei 101,3 kPa die Mikroporosität des Materials vollständig zu zerstören. Unter hydrothermalen Bedingungen verläuft dieser Reaktionsweg linear zur verstrichenen Zeit. Bei zahlreichen durchgeführten Versuchen zeigt dieser Zeolith eine unterschiedliche Verfärbung von altweiß hin zu braun. Die Ursache dieser Verfärbung ist schwierig zu ermitteln, organische Kontaminationen (z.B. mit Vakuum-Pumpenöl) können aufgrund der Versuchsdurchführung und durch FT-IR weitestgehend ausgeschlossen werden. Am wahrscheinlichsten erscheint die Bildung von Farbzentren ähnlich wie z.B. in aluminiumhaltigen Quarz durch die Einwirkung ionisierender Strahlung, der dann als Rauchquarz bekannt ist. [26]

Diese Fragestellung ließe sich über eine Kombination von Verfahren zur Spurenanalytik (um organische Kontaminationen endgültig auszuschließen) und Elektronenspinresonanz (zum Nachweis der Farbzentren) beantworten, die aber aufwändig ist und im Rahmen des vorliegenden Projektes nicht durchgeführt werden konnte.

### 3.5.6

#### Ergebnisse der Untersuchungen an dem SAPO-34 (Probe SC-01)

#### 3.5.6.1

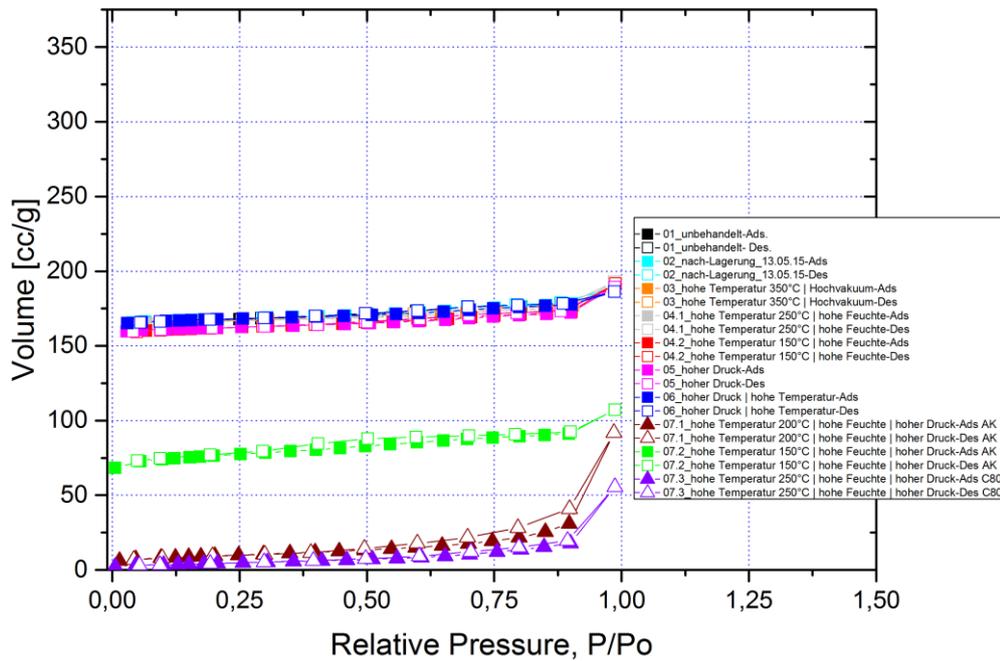
##### Porenanalyse

Der SAPO-34 zeigte sich gegenüber harschen hydrothermalen Bedingungen als sehr anfällig. So zeigt die Porenstruktur bei erhöhten Temperaturen unter Wasserdampf und Druck (Versuchsreihen 7.1, 7.2 und 7.3) eine starke Änderung.

Hingegen zeigten hohe Temperaturen, Inertgasdruck oder eine Kombination dieser Faktoren keine Veränderung der Porenstruktur.

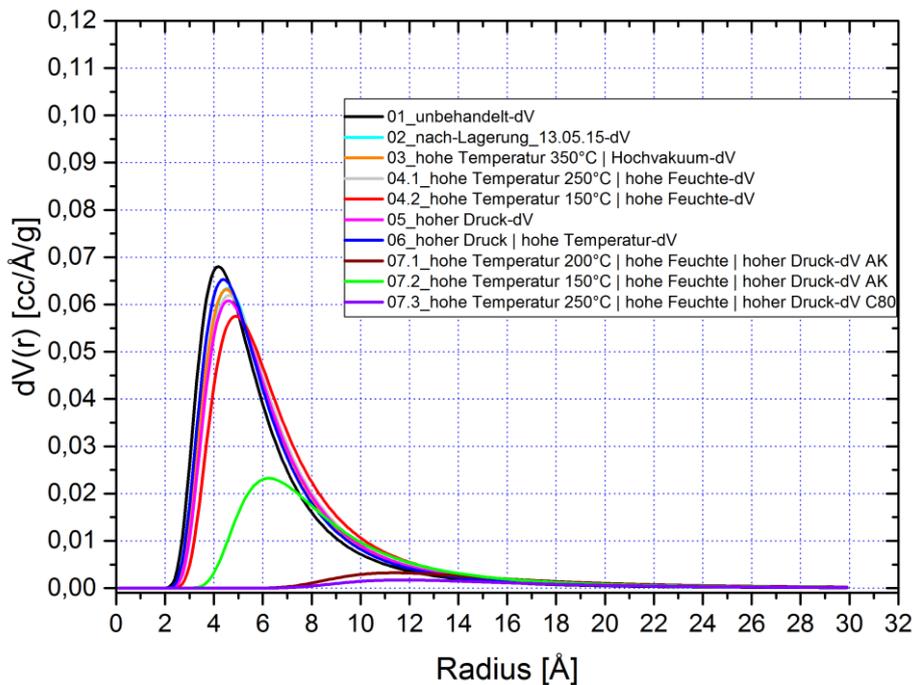
Ebenfalls keine Änderung konnte bei Wasserdampf unter Atmosphärendruck und 150°C bzw. 200°C (Versuchsreihen 4.1 und 4.2) beobachtet werden (siehe Abb. 49:).

.....  
 Eingehende Darstellung der  
 erzielten Ergebnisse  
 .....



**Abb. 49: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe SC-01 (SAPO-34) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.**

Im Vergleich zur unbehandelten Probe zeigen die ausgewerteten Porenradien eine durchgängige Verschiebung in allen Versuchsreihen zu einem höheren Porenradius (siehe Abb. 50:). Die Messmethode und die Auswertung liefert hier zwar nur qualitative Ergebnisse, ein Trend ist dennoch klar auszumachen.



**Abb. 50: Vergleich der DA-Porenradienverteilungen der Probe SC-01 (SAPO-34) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.**

In Tabelle Abb. 51: sind die absoluten Werte aufgeführt

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Versuchsreihe	BET Oberfläche /m <sup>2</sup> /g	Differenz zu Nr. 2	Totales Porenvolumen / cm <sup>3</sup> /g	Differenz zu Nr.2
1. unbehandelt	613	+5%	0,324	+11%
2. nach Lagerung	585	--	0,293	--
3. 350°C, Vakuum	581	-1%	0,294	+/-0%
4.1 250°C, 1 bar, 100% r.F.	579	-1%	0,298	+2%
4.2 150°C, 1 bar, 100% r.F.	565	-3%	0,297	+1%
5. p = 15 MPa	570	-3%	0,293	+/-0%
6. 200°C bei 15 MPa	589	+1%	0,288	-2%
7.1 200°C (Autoklav)	34	-94%	0,142	-52%
7.2 150°C (Autoklav)	270	-54%	0,166	-43%
7.3 250°C (C80)	16	-97%	0,086	-71%
8. RT bei 95% r.F	588	+1%	0,306	+5%
9. RT bei 43% r.F.	640	+9%	0,330	+13%

**Abb. 51: Ergebnisse der BET  
Oberflächen und des  
Porenvolumina der  
unterschiedlichen Messreihen  
für SC-01. Die Differenzen sind  
jeweils auf die Versuchsreihe 2  
bezogen.**

### 3.5.6.2 Infrarotspektroskopie (IR)

In Abb. 52: sind die einzelnen Infrarotspektren der unterschiedlichen Proben dargestellt. Hier fällt insbesondere auf, dass genau diejenigen Proben, die einen deutlichen Verlust an Porosität gezeigt hatten, auch eine Veränderung des Infrarotspektrums im Bereich 500 cm<sup>-1</sup> bis 1000 cm<sup>-1</sup> aufweisen (Proben der Versuche 7.1, 7.2 und 7.3).

Interessant ist, dass hier ein Hinweis auf unterschiedliche Degradationsphänomene vorliegt: Während für die Proben 7.1 und 7.2 die charakteristischen Peaks in diesem Bereich lediglich abgeschwächt sind, hat sich für Probe 7.3, die unter hydrothermalen Bedingungen der höchsten Temperatur von 250 °C ausgesetzt war, ein neuer Doppelpeak bei ca. 750 cm<sup>-1</sup> gebildet, es muss sich also innerhalb des Gerüsts eine neue chemische Baueinheit ergeben haben. Diese zu untersuchen, wäre für ein Folgeprojekt von großem Interesse.

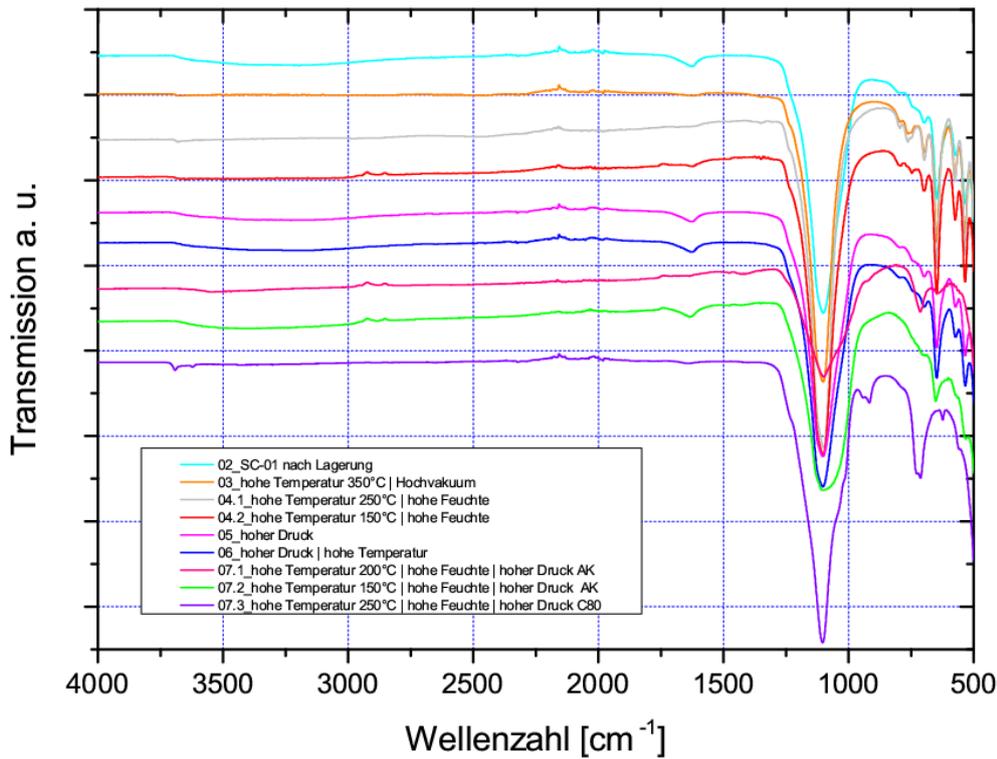
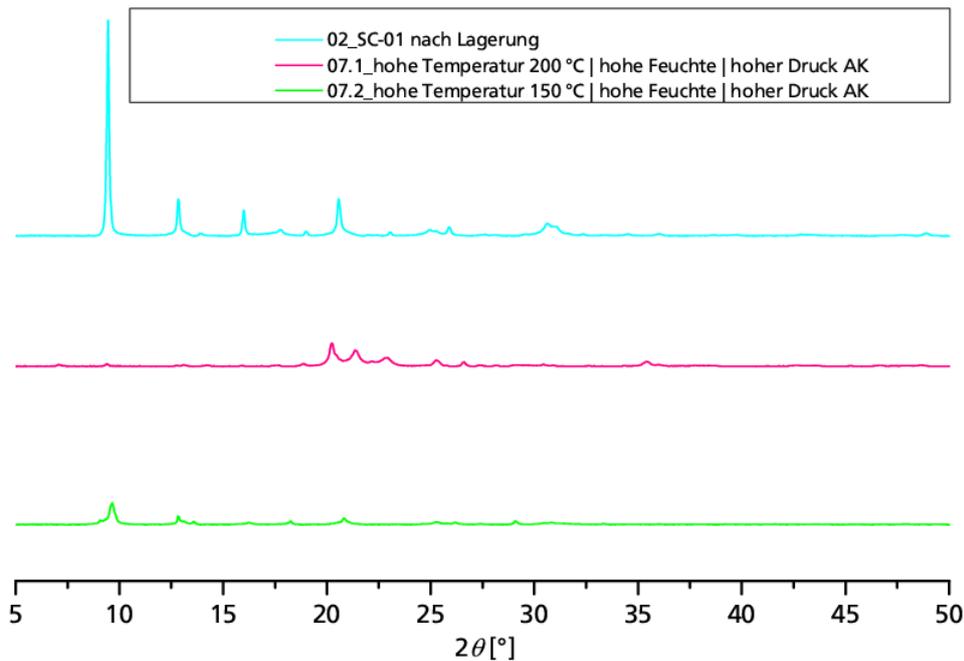


Abb. 52: Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) der Probe SC-01 (SAPO-34) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.

### 3.5.6.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben nach den Versuchen 7.1 und 7.2 weisen deutliche Veränderungen gegenüber der unmodifizierten SAPO-34-Probe auf. Nach der hydrothermalen Behandlung im Autoklaven bei 200 °C hat sich eine völlig neue, bislang nicht identifizierte Kristallphase gebildet, während nach der gleichen Behandlung bei 150 °C noch Reste der ursprünglichen Kristallstruktur auszumachen sind. Der Mechanismus dieses Phasenumbaus sowie die Produkte konnten nicht mehr genauer klassifiziert werden.



.....  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
.....

**Abb. 53: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe SC-01 (SAPO-34) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Cu-Ka-Strahlung..**

#### 3.5.6.4 Schlussfolgerung zur SC-01, SAPO-34

Der Siliciaaluminophosphat SAPO-34 zeigte sich nur unter harschen hydrothermalen Bedingungen als instabil: Während hohe Temperaturen bis zu 350 °C (Szenario 3), Wasserdampf bei 1 atm und Temperaturen von bis zu 250 °C (Szenario 4.1 und 4.2) und hoher Druck auch bei erhöhter Temperatur (Szenarien 5 und 6) die Probe unverändert zurückließen, führte die Einwirkung von Wasserdampf unter autogenem Druck bei 150 °C zur teilweisen, ab 200 °C zur vollständigen Zerstörung des Materials. Dabei findet auch eine chemische Veränderung im Gerüst des Materials statt, bei 200 °C auch die Bildung einer neuen, (schwach) kristallinen Phase. Diese könnte durch Langzeitmessungen und einen Datenbankabgleich und/oder  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie weiter charakterisiert werden, was z.B. Inhalt eines grundlagenwissenschaftlichen Folgeprojektes sein könnte.

### 3.5.7

#### Ergebnisse der Untersuchungen an dem OK-01, Ocker Siogel (Probe OK-01)

##### 3.5.7.1

##### Porenanalyse

Das Silicagel OK-01 zeigt unter hydrothermalen Bedingungen ab 150°C (Versuch 7.1, 7.2, 7.3) eine totale Degradation des Porenvolumens (siehe Abb. 54:).

Gleiches trifft auf die Porenradienverteilung (siehe Abb. 55:) zu.

Eine leichte Degradation von ca. 10 % konnte in den Versuchsreihen 3, Versuch 4.1 und 4.2. sowie 6 beobachtet werden.

Der Versuch 5 zeigt keinen Einfluss auf die Porosität der Kieselgelprobe.

Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse

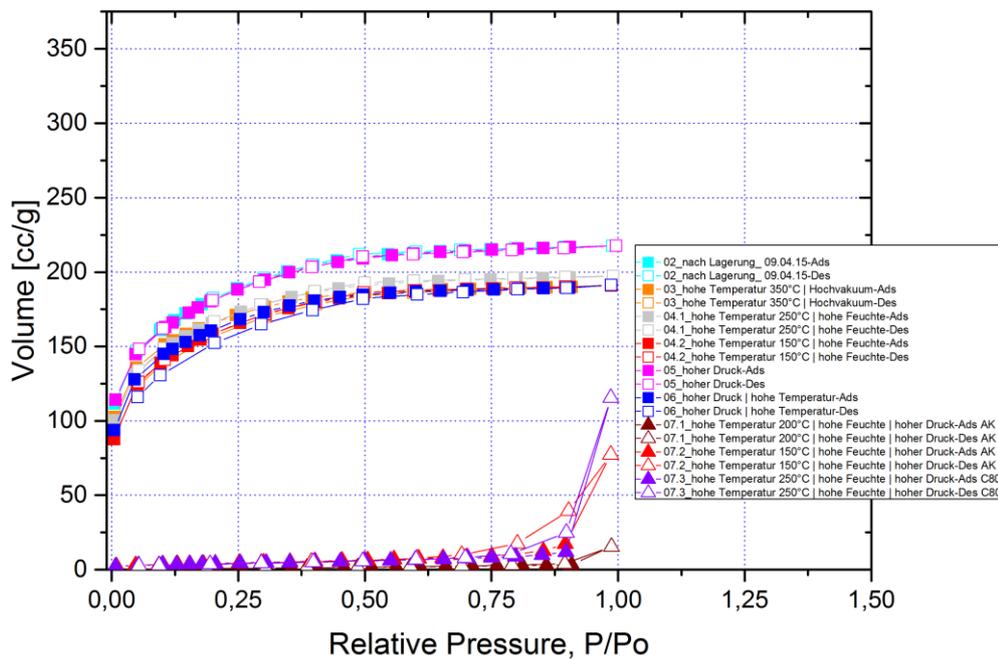
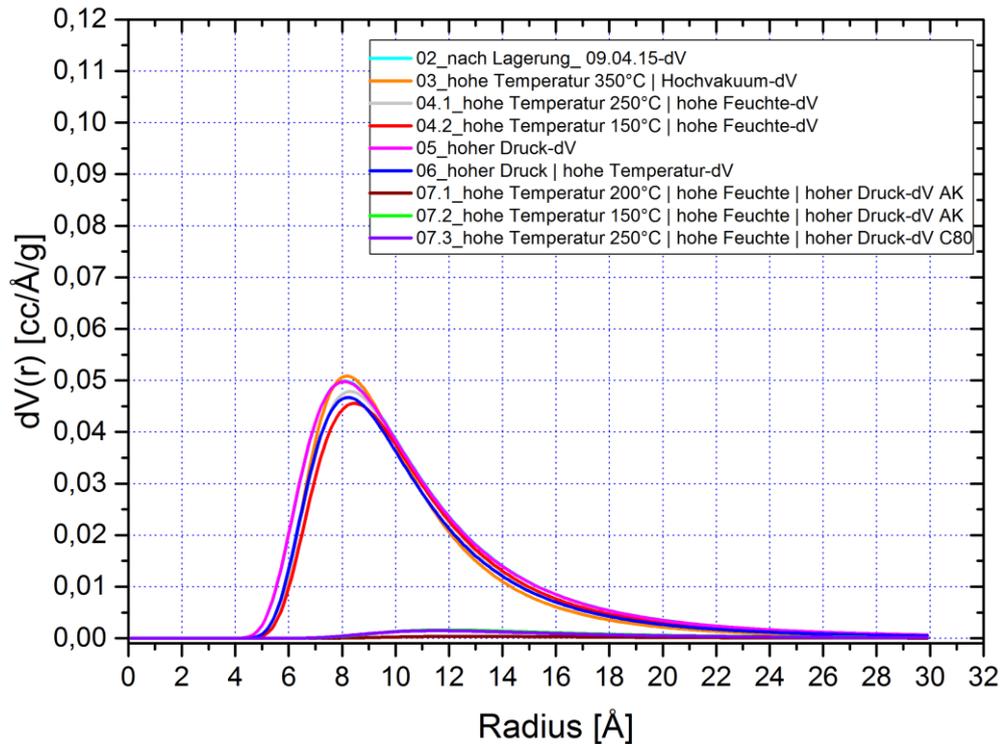


Abb. 54: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe OK-01 (Kieselgel) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.



Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

**Abb. 55: Vergleich der DA-Porenradienverteilungen OK-01 (Kieselgel) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.**

In Tabelle Abb. 56:Abb. 51: sind die entsprechende Werte aufgeführt. Eine größere Abweichung von den erwarteten Werten ergibt sich für die Versuchsreihe 9. Hier konnte nach der Versuchsreihe eine zumindest gegenüber Stickstoff deutlich erhöhte Aufnahmekapazität beobachtet werden, die sich entsprechend in einer höheren Oberflächen und einer höheren Kapazität von +23% spiegelt.

Versuchsreihe	BET Oberfläche /m <sup>2</sup> /g	Differenz zu Nr. 2	Totales Porenvolumen / cm <sup>3</sup> /g	Differenz zu Nr.2
1. unbehandelt	-	-	-	-
2. nach Lagerung	660	--	0,337	--%
3. 350°C, Vakuum	594	-10%	0,296	-12%
4.1 250°C, 1 bar, 100% r.F.	596	-10%	0,305	-9%
4.2 150°C, 1 bar, 100% r.F.	571	-13%	0,295	-12%
5. p = 15 MPa	654	-1%	0,337	+/-0%
6. 200°C bei 15 MPa	586	-11%	0,296	-12%
7.1 200°C (Autoklav)	3	+/-0%	0,024	-93%

**Abb. 56: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für OK-01. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen.**

7.2 150°C (Autoklav)	15	+2%	0,120	-64%
7.3 250°C (C80)	15	+2%	0,179	-47%
8. RT bei 95% r.F	649	-2%	0,340	+1%
9. RT bei 43% r.F.	810	+23%	0,415	+23%

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Auch die Probe OK-01 zeigte nach den zyklenunabhängigen Belastungstests teilweise eine Farb- bzw. Makrostrukturänderung (siehe Abb. 57:).

Während nach Versuch 3 einzelne Granulen eine dunkle Verfärbung zeigten, ist nach Versuch 7.3 eine „Eintrübung“ der Probe festzustellen.

Die Bildung von Quarz- oder Cristobalitkristalliten wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse (nicht abgebildet, keine Reflexe) ausgeschlossen, sodass hier davon ausgegangen werden kann, dass zusätzliche Makroporen im Material gebildet wurden, die für eine Streuung des Lichtes sorgen.

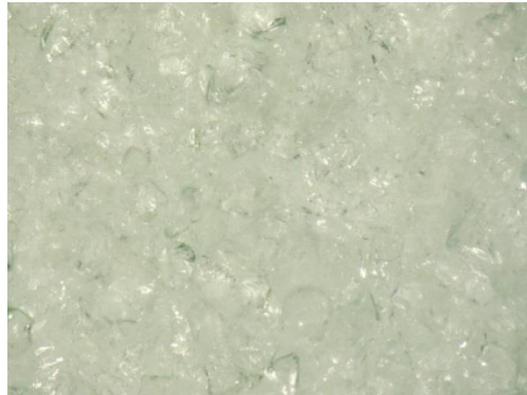
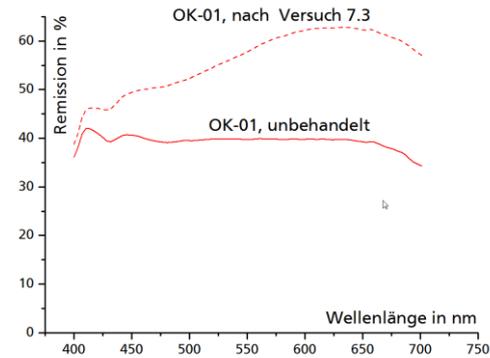
Zusätzlich ist hier eine Gelbfärbung aufgetreten. Am Remissionsspektrum dieser Probe zeigt sich, dass im Vergleich zur Ursprungsprobe nicht etwa eine verstärkte Absorption blauen Lichtes zu beobachten ist, sondern dass vielmehr langwelliges Licht verstärkt reflektiert wird.

Dies lässt den Schluss zu, dass es die beobachtete Verfärbung nicht etwa auf die Entstehung von kurzwelliges Licht absorbierenden Chromophoren, sondern langwelliges Licht reflektierenden Einheiten zurückzuführen ist.

Die Ursache dieses Effektes könnte in einem Folgeprojekt geklärt werden.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Remissionsspektrum



**Abb. 57: Einfluss der Feuchte, Temperatur und Druck auf die optischen Eigenschaften der Probe OK-01.**

OK-01 nach Lagerung



OK-01 Versuch 3 hohe Temperatur | Hochvakuum (14d 350°C Vak.)



OK-01 Versuch 7.3 hohe Temperatur | hohe Feuchte | hoher Druck (Exi 95% + 7d 250°C C80)

### 3.5.7.2 Infrarotspektroskopie (IR)

In Abb. 58: sind die Infrarotspektren der OK-01-Silicagelproben nach den verschiedenen Belastungsversuchen dargestellt.

Interessanterweise korreliert auch hier die Veränderung der Infrarotspektren kaum mit den beobachteten Veränderungen der Porosität.

Die auf die Silicagel-Gerüststruktur zurückgehenden Banden [27] bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  sind im wesentlich unverändert, und zwar auch bei den Proben, die einen vollständigen Verlust der Porosität aufweisen.

Dies ist aber ohne weiteres erklärbar, da bei Silicagel im Gegensatz zu Zeolithen und Zeolithartigen die Porosität nicht auf die chemische Struktur zurückgeht, sondern im Xerogel auf einer supramolekularen Ebene vorhanden ist – etwa so, wie sich Schaumgummi chemisch nicht von unaufgeschäumtem Polyurethan unterscheidet.

Allerdings unterscheidet sich die gesamte Bandenintensität der verschiedenen Proben deutlich voneinander.

Interessanterweise ist die diskrete Bande bei  $870\text{ cm}^{-1}$ , die durch die Absorption freier Silanolgruppen hervorgerufen wird, bei denjenigen Proben am schwächsten ausgeprägt, die der besonders harschen Behandlung im Autoklaven unterzogen worden sind und die den höchsten Verlust an Porosität aufweisen.

Die Proben mit der am geringsten veränderten Porosität weisen die stärksten Silanolbanden auf. Dies bekräftigt die Annahme, dass der Verlust an Porosität durch Kollaps der Poren entsteht, wobei diese durch Kondensation freier Silanolgruppen zu Si-O-Si-Bindungen quasi „zusammengeklebt“ werden.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

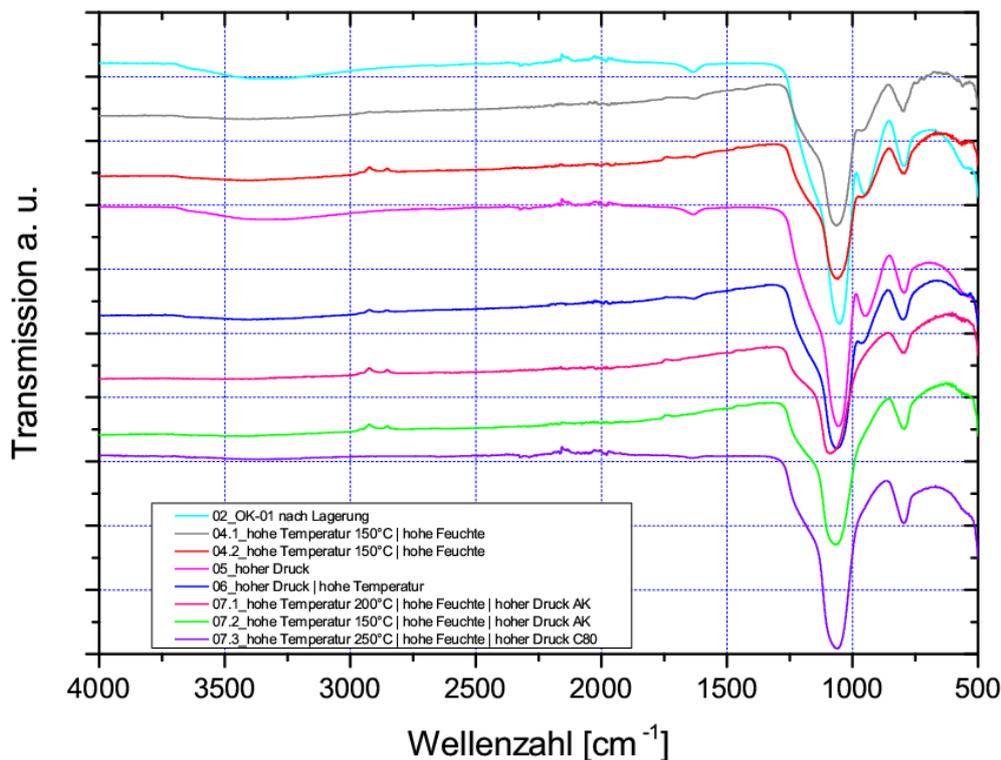


Abb. 58: Vergleich der  
Vergleich der FT-IR-Spektren  
(ATR) der Probe OK-01  
(Kieselgel) nach den  
unterschiedlichen  
Belastungsversuchen.

### 3.5.7.3

#### Schlussfolgerung zur OK-01, Ocker Siogel

Das untersuchte Kieselgel-Präparat OK-01 (Silicagel Ocker Siogel) zeigte eine Degradationscharakteristik analog zum im vorangegangenen Abschnitt diskutierten SAPO-34: Nur unter harschen, hydrothermalen Bedingungen (Wasserdampf unter autogenem Druck ab  $150\text{ °C}$ ) geht die Porenstruktur verloren, wobei die Anzahl an freien Silanolgruppen deutlich vermindert wird. Ansonsten bleibt die Probe im Wesentlichen chemisch unverändert, wird aber gelblich-opaleszierend, was aber nicht auf die Bildung kristalliner Siliciumdioxidmodifikationen zurückgeführt werden kann. Den genauen Mechanismus dieses Phänomens zu erklären, könnte Gegenstand eines Folgeprojektes sein – unter Umständen könnte auch hier die Bildung von Farbzentren durch Veränderungen der Bindungsstruktur mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

### 3.5.8

#### **Ergebnisse der Untersuchungen an dem Aluminiumfumarat, (Probe OVH-17)**

Vorabbemerkung:

Das Material wurde im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Systemen am ISE nach einer Literaturvorschrift<sup>1</sup> selbst synthetisiert und aufgereinigt. Es handelt sich somit nicht um ein kommerzielles Produkt, sondern einem möglichen kommerziellen Produkt ähnlichem Material.

Die Versuchsreihen sind daher unter diesem Aspekt zu sehen, dass es bei der Herstellung von einzelnen Kleinmengen im Labormaßstab zu stärkeren Schwankungen in den Eigenschaften kommen kann, als dies bei einem kommerziell durchgeführten Ansatz der Fall ist.

#### 3.5.8.1

##### **Porenanalyse**

Unter den oben genannten Aspekten erscheint die Porenanalyse des Materials zunächst als überraschend. So zeigt das Material nach einer Lagerung eine höhere Oberfläche als nach der Synthese (Versuch 1 zu Versuch 2).

Dies erscheint zunächst wenig konsistent. Allerdings zeigt sich in anderen Versuchen, dass nach den Standard-Reinigungsverfahren immer noch Reste aus der Synthese in den Poren vorhanden sein können. [28]

Dies äußert sich in einem Verlust an Trockenmasse bei gleichbleibender Beladung und damit bezogen auf die ursprüngliche Trockenmasse eine scheinbare Erhöhung der Porosität bzw. der Beladung.

Der Schluss liegt demnach nahe, dass entweder durch die Lagerung oder leicht verlängerte Desorptionszeiten/Temperaturen eine scheinbare erhöhte Oberfläche gemessen werden kann. Gleichzeitig sind, wie oben beschrieben, Inhomogenitäten in der synthetisierten Probe an sich nicht auszuschließen.

Konsequenterweise wurde aber auch in den folgenden Versuchen als Referenz die Probe nach Lagerung herangezogen. Unter Berücksichtigung des scheinbaren „Verlusts“ der Originalprobe von ca. 15% sind somit aber Abweichungen im Bereich +/-15% von der Referenz als nicht signifikant anzusehen.

Die Porenstruktur von Aluminiumfumarat wird unter manchen statischen Bedingungen in starke Mitleidenschaft gezogen.

Insbesondere die hydrothermalen Versuchsreihen 7.1 und 7.2 führen zu einer beinahe vollständigen Zerstörung der Porenstruktur (siehe Abb. 59: und Abb. 60:).

Dass hierbei keine „neuen“ Poren auftreten (z.B. Mesoporen), lässt den Schluss zu, dass die Zersetzung durch Reaktion mit Wasserdampf „von außen nach innen“ erfolgt. Auch die Beaufschlagung der Probe mit einer Temperatur von 350 °C im Hochvakuum (Versuch 3) führt zu einer deutlichen Reduktion der Mikroporosität, gleichzeitig werden Mesoporen im Material geschaffen, offensichtlich durch eine Pyrolyse (Zersetzung des Materials ohne externen Reaktionspartner) im Materialvolumen.

Als einzige Probe in der Substanzauswahl scheint mikroporöses Aluminiumfumarat auch durch die Beladung mit Helium bei 1.5 MPa (Versuchsreihen 5 und 6) in

---

<sup>1</sup> C. Kiener, U. Müller, M. Schubert, Patent WO 2007/118841 A2, 2007.

Mitleidenschaft gezogen zu werden. Diese Werte liegen aber in der oben bereits erwähnten Signifikanzschwelle. Während die reine Druckbeaufschlagung damit noch im Toleranzbereich liegt, ist bei erhöhter Temperatur dennoch von einer gewissen Degradation auszugehen.

Beachtenswert ist, dass die Struktur von Aluminiumfumarat einem Wasserdampfdruck von 101,3 kPa bei Temperaturen von 150 °C und 250 °C (Versuchsreihen 4.1 und 4.2) standzuhalten scheint – ein unerwartetes Ergebnis, gelten MOFs doch als notorisch instabil unter derartigen Bedingungen (siehe Abb. 61:).

Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse

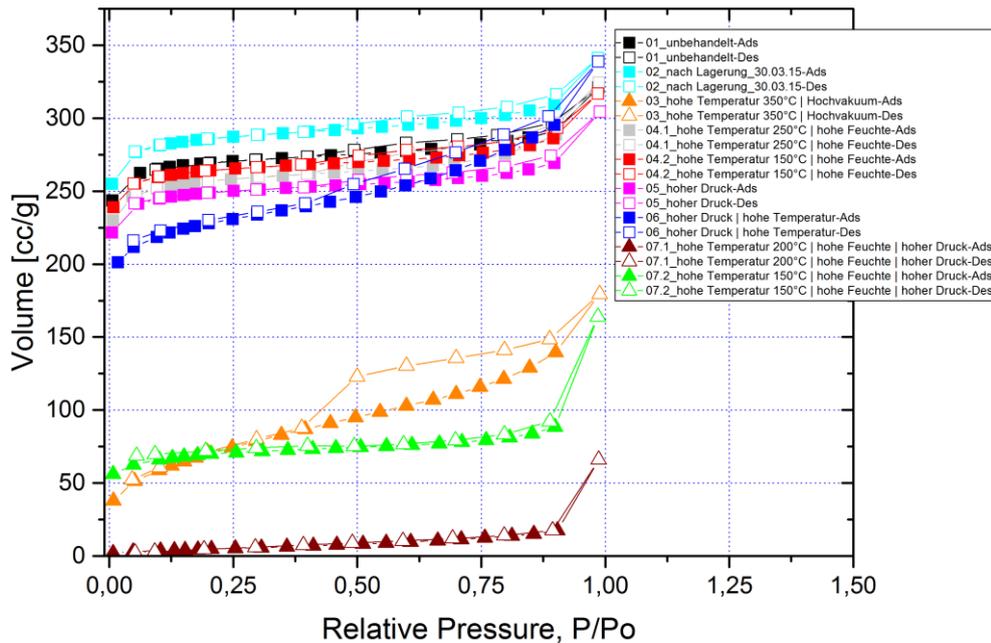


Abb. 59: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe OVH-17 (Al-Fumarat-MOF) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.

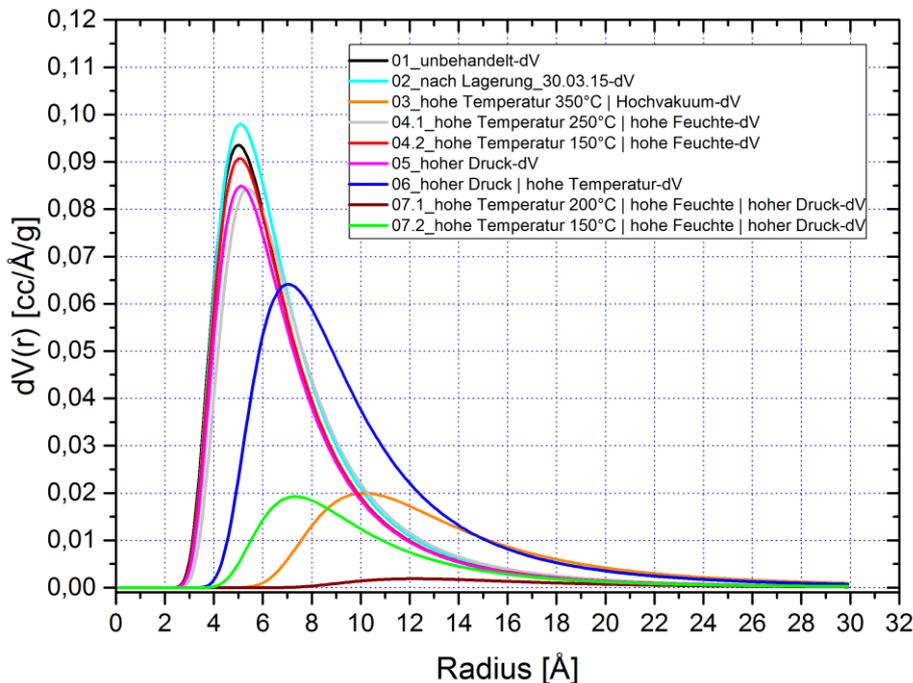


Abb. 60: Vergleich der DA-Porenradienverteilungen der Probe OVH-17 (Al-Fumarat-MOF) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Versuchsreihe	BET Oberfläche /m <sup>2</sup> /g	Differenz zu Nr. 2	Totales Porenvolumen / cm <sup>3</sup> /g	Differenz zu Nr.2
1. unbehandelt <sup>1</sup>	869	-15%	0,497	-6%
2. nach Lagerung	1020	--	0,528	--
3. 350°C, Vakuum	254	-75%	0,278	-47%
4.1 250°C, 1 bar, 100% r.F.	921	-10%	0,502	-5%
4.2 150°C, 1 bar, 100% r.F.	943	-8%	0,490	-7%
5. p = 15 MPa	882	-14%	0,471	-11%
6. 200°C bei 15 MPa	815	-20%	0,524	-1%
7.1 200°C (Autoklav)	16	-98%	0,102	-81%
7.2 150°C (Autoklav)	250	-75%	0,254	-52%
8. RT bei 95% r.F	1110	+9%	0,536	+2%
9. RT bei 43% r.F.	1012	-1%	0,533	+1%

**Abb. 61: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für OVH-17. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen.**

### 3.5.8.2 Infrarotspektroskopie (IR)

Ein Vergleich der vorliegenden Infrarotspektren zeigt, dass genau diejenigen Proben, die unter hydrothermalen Bedingungen auch einen Strukturverlust erfahren haben, ein verändertes Infrarotspektrum aufweisen:

Die Proben 7.1 und 7.2 weisen im Fingerprint-Bereich eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen auf.

Gleichzeitig sind zwei neue Banden bei ca. 3394 cm<sup>-1</sup> und 3682 cm<sup>-1</sup> hinzugekommen. Insbesondere in Probe 7.2 scheint Aluminiumfumarat in der ursprünglichen Form, als auch dessen unbekanntes Reaktionsprodukt vorzuliegen.

Die beiden neu hinzugekommenen Banden können auf verschiedene Weise interpretiert werden: Auf jeden Fall kann aufgrund der Lage der neuen Banden festgestellt werden, dass es sich um O-H-Schwingungen handelt – beispielsweise hervorgerufen durch in der neuen Struktur fest (kristallwasserartig) adsorbierte

<sup>1</sup> Wie beschrieben, erscheint der „Verlust“ an Porenvolumen der ursprünglichen Probe durch einen „Gewinn“ an Porenvolumen durch Lagerung.

Wassermoleküle, die anstelle der breiten Bande flüssigen Wassers wenige diskrete Schwingungsbanden aufweisen. Eine andere Möglichkeit ist die Bildung von OH-Gruppen am Material an sich, beispielsweise durch Hydratisierung der olefinischen Funktion des Fumarat-Linkers zum Malat. Über komplexere Reaktionspfade (z.B. Disproportionierungs-Mechanismen) ist auch eine oxidative Bis-Hydratisierung zum Tartrat denkbar, eine Reduktion der C=C-Doppelbindung zum Succinat, oder auch die Decarboxylierung zum Lactat und/oder Decarboxylierung/Reduktion zum Pyruvat. Diese Reaktionsprodukte sind aus Versuchen zur hydrothermalen Zersetzung von Asparaginsäure bekannt, welche durch Deaminierung zunächst in Fumarsäure übergeht, die dann in weiteren Reaktionen die korrespondierenden Carbonsäuren (Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Brenztraubensäure und Milchsäure) und prinzipiell auch die Anionen an sich liefern kann. [29]  
 Prinzipiell möglich, wenn auch aus energetischen Gründen auch weniger wahrscheinlich ist auch eine teilweise Isomerisierung zum Maleat.

-----  
 Eingehende Darstellung der  
 erzielten Ergebnisse  
 -----

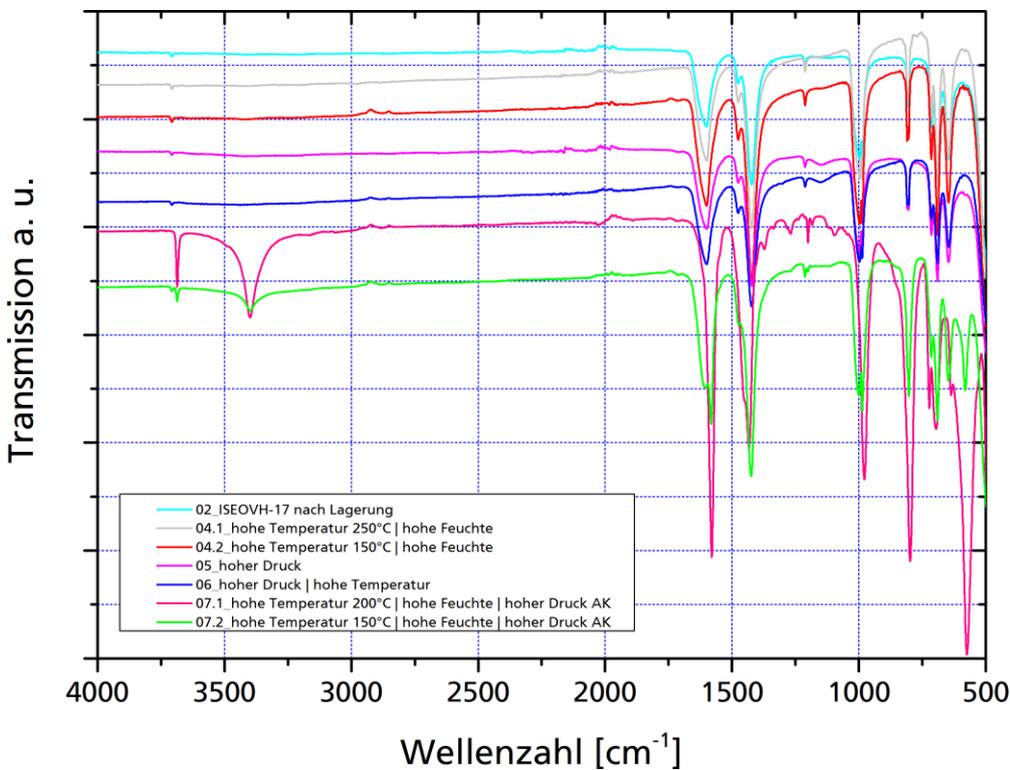
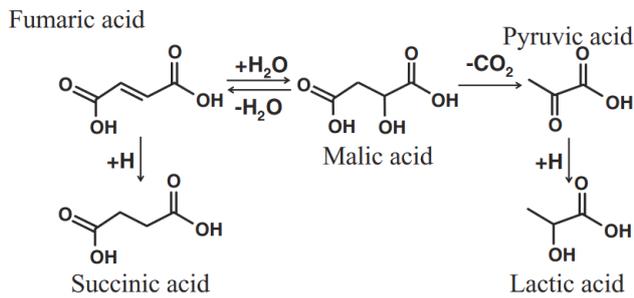


Abb. 62: Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) der Probe OVH-17 (Al-Fumarat-MOF) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen..

### 3.5.8.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt, dass sich bei genau den Proben, die auch ein verändertes Infrarotspektrum aufweisen (und einen teilweisen oder vollständigen Verlust der Porosität), eine neue kristalline Phase gebildet hat, die von ihrer Symmetrie her jedoch dem Aluminiumfumarat ähnlich zu sein scheint. Dies deutet auf die Bildung von Aluminiummalat, die schon von den IR-Spektren her wahrscheinlich schien, hin.

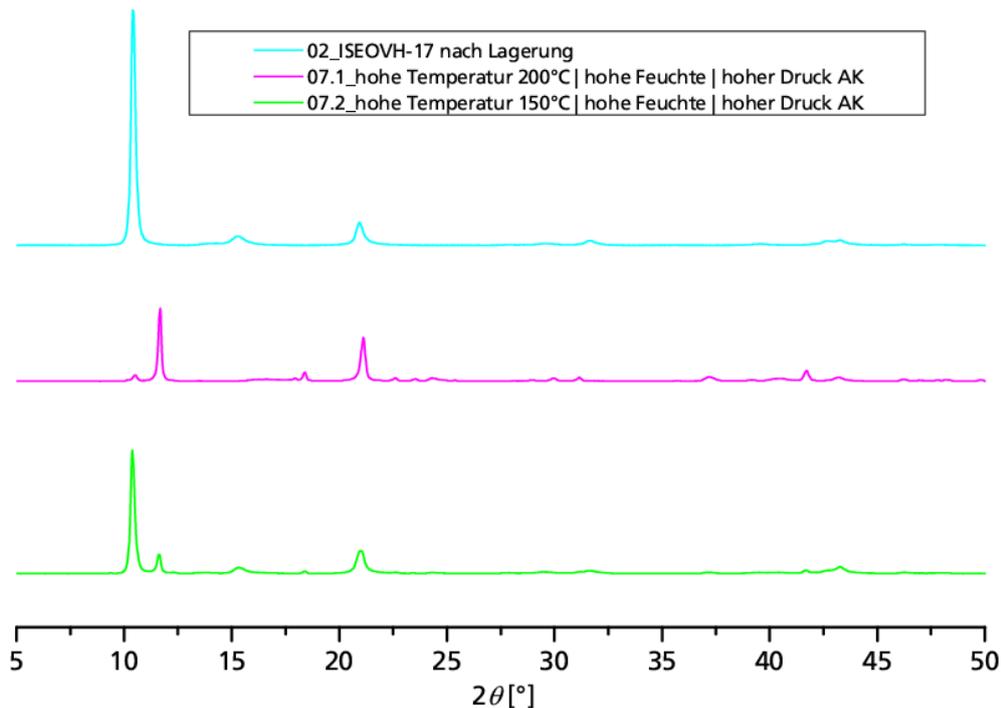


Abb. 63: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe OVH-17 (Al-Fumarat-MOF) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Cu-Ka-Strahlung.

### 3.5.8.4 Schlussfolgerung zum mikroporösen Aluminiumfumarat (OVH-17)

Mikroporöses Aluminiumfumarat ist im Gegensatz zu den bisher diskutierten Adsorbentien teil-organischer Natur und weist damit abweichende Zersetzungsmechanismen auf.

Gegen Wasserdampf bei Temperaturen von 150 °C bis 250 °C ist die Probe im Wesentlichen stabil, während sie durch die Beaufschlagung mit Helium bei 15 MPa bei einer Temperatur von 150 °C teilweise geschädigt wird (Szenarien 5 und 6) – hier kann der Umbau von Mikro- hin zu Mesoporen nachgewiesen werden.

Im Hochvakuum bei 350 °C (Szenario 3) verliert die Probe ebenfalls etwa die Hälfte ihrer Porosität, wobei die Mesoporenbildung noch ausgeprägter ist.

Denkbar – und wahrscheinlich – ist hier eine pyrolyseartige Zersetzungsreaktion der enthaltenen organischen Gruppierungen. Unter hydrothermalen Bedingungen (150 °C bzw. 200 °C, Szenario 7.1 und 7.2)) wird die Struktur weitestgehend zerstört, gleichzeitig kann die Bildung einer neuen kristallinen Phase beobachtet werden, während anhand des Infrarotspektrums der Probe und einer Literatur-Konsultation auf die chemische Veränderung des Linker-Anions durch verschiedene Hydratisierungsreaktionen geschlossen werden kann.

Die Konversion u.a. zum Malat, Lactat, Pyruvat oder auch Succinat erscheint möglich. Genauen Aufschluss über die aufgetreten Veränderungen könnten weitergehende Versuche bringen, bei denen die MOF-Struktur chemisch aufgebrochen und dann der Linker isoliert und mit geeigneten Methoden (z.B.  $^{13}\text{C}$ - oder  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Kombinationen davon) dann dessen Struktur aufgeklärt wird. Auch diese Fragestellung könnte Gegenstand eines Folgeprojekts sein.

-----  
 Eingehende Darstellung der  
 erzielten Ergebnisse  
 -----

### 3.5.9 Ergebnisse der Untersuchungen an dem Aluminiumisophthalat-MOF CAU-10-H, (Probe AH-45)

Vorabbermerkung:

Das Material wurde im ebenfalls am ISE selbst synthetisiert und aufgereinigt. Es handelt sich somit nicht um ein kommerzielles Produkt, sondern einem möglichen kommerziellen Produkt ähnlichem Material.

Die Versuchsreihen sind daher unter diesem Aspekt zu sehen, dass es bei der Herstellung von einzelnen Kleinmengen im Labormaßstab zu stärkeren Schwankungen in den Eigenschaften kommen kann, wie dies bei einem kommerziell durchgeführten Ansatz der Fall ist.

#### 3.5.9.1 Porenanalyse

Die Interpretation der Stickstoff-Adsorptionsisothermen dieser Probe (Abb. 64:) sowie der daraus berechneten Porengrößenverteilungen (Abb. 65:) ermöglichen die folgenden Rückschlüsse:

Die Porenstruktur des Aluminiumisophthalat-MOFs wird durch Druckbeaufschlagung mit 15 MPa Helium bei Raumtemperatur und 150 ° nicht negativ beeinflusst (Szenarien 5 und 6), genauso wenig wie durch Wasserdampf bei Atmosphärendruck und 150 °C oder 250 °C (Szenario 4).

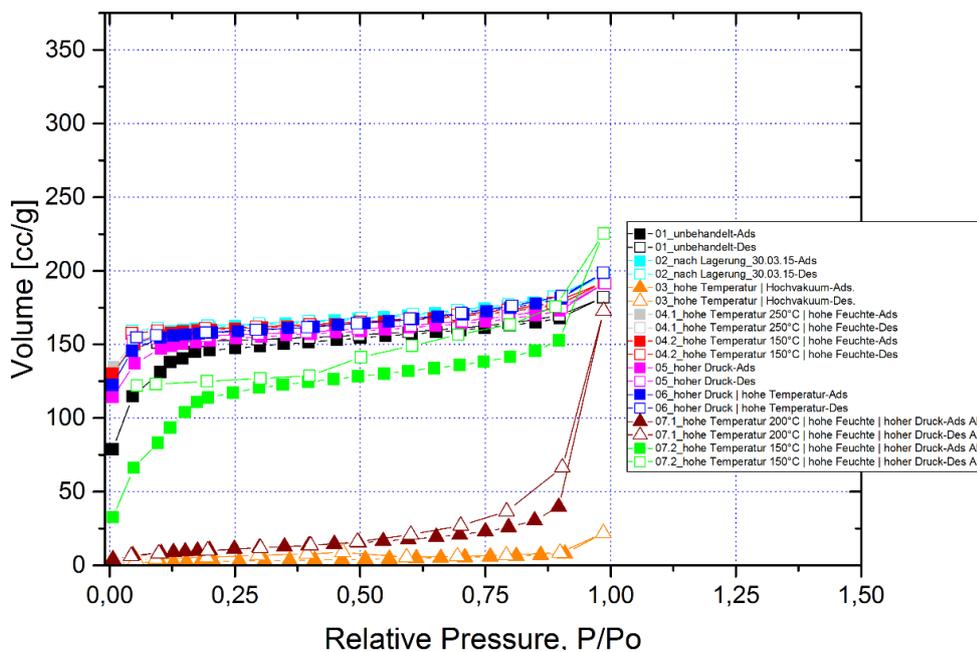


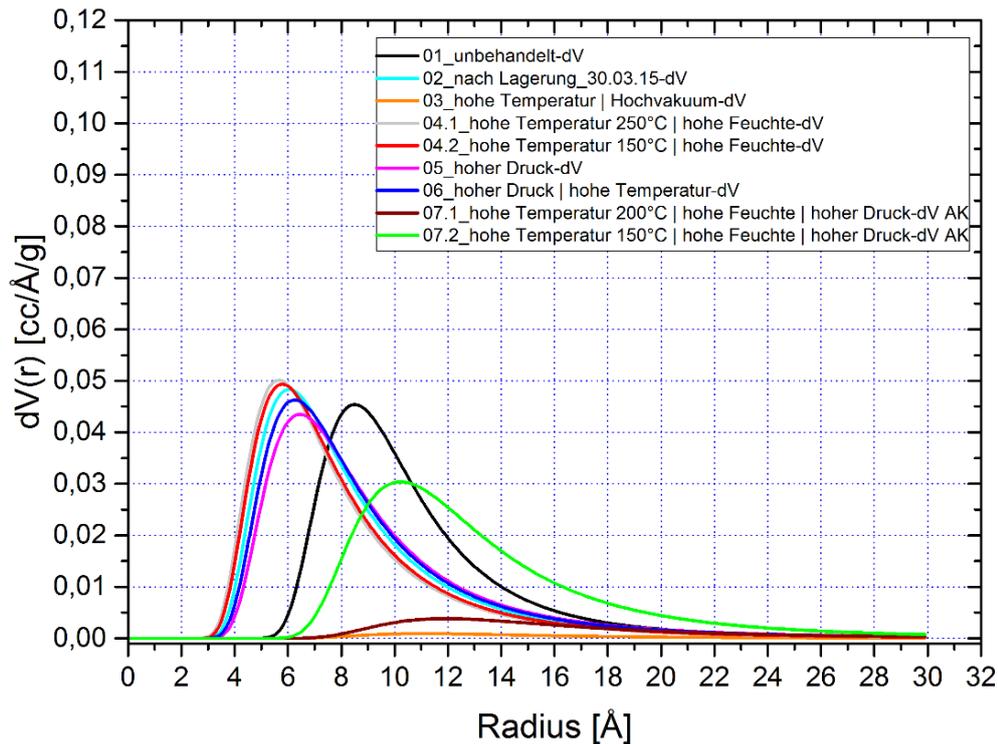
Abb. 64: : Vergleich der DA-Porenradienverteilungen der Probe AH-45 (MOF CAU-10-H) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.

Lediglich beim Erhitzen auf 350 °C unter Vakuum (Szenario 3) und unter hydrothermalen Bedingungen, also durch Wasserdampf unter Sättigungsdampfdruck

bei Temperaturen von 150 °C und 200 °C wird die Porenstruktur zerstört (Szenario 7). Aufgrund der Tatsache, dass keine bzw. kaum Mesoporen im Material nachgewiesen werden können, ist davon auszugehen, dass hier ein chemischer Zersetzungsmechanismus (Reaktion mit Wasserdampf) „von außen nach innen“ erfolgt ist.

Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse

Abweichend ist der Zersetzungsmechanismus beim Erhitzen unter Hochvakuum auf 350 °C (Szenario 3). Bei letzterem Experiment wurde zusätzlich ein hoher Anteil von Mesoporen im Material geschaffen, offensichtlich durch Pyrolyse im Materialvolumen.



**Abb. 65: Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen (77K) der Probe AH-45 (MOF CAU-10-H) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.**

Auch hier tritt wieder das Phänomen auf, das nach längerer Exposition mit Wasserdampf die mittels Stickstoffsorption bei 77 K gemessene Porosität scheinbar zunimmt.

Diese Phänomen konnte in der verbliebenen Zeit des Projektes nicht schlüssig überprüft werden und ist somit zunächst in Frage zu stellen.

Insgesamt zeigt die Porenstruktur des Aluminiumisophthalat-MOFs CAU-10-H eine für MOFs beeindruckende hydrothermale Stabilität und damit eine ähnliche Degradationscharakteristik wie das im vorangegangenen Abschnitt behandelte Aluminiumfumarat. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der beiden Verbindungen (es handelt sich in beiden Fällen um Aluminiumcarboxylate) ist dieses Verhalten schlüssig.

Versuchsreihe	BET Oberfläche /m <sup>2</sup> /g	Differenz zu Nr. 2	Totales Porenvolumen / cm <sup>3</sup> /g	Differenz zu Nr.2
1. unbehandelt	540	-8%	0,282	-8%
2. nach Lagerung	587	--	0,306	--
3. 350°C, Vakuum	10	-98%	0,034	-89%
4.1 250°C, 1 bar, 100% r.F.	579	-1%	0,296	-3%
4.2 150°C, 1 bar, 100% r.F.	579	-1%	0,297	-3%
5. p = 15 MPa	559	-5%	0,296	-3%
6. 200°C bei 15 MPa	574	-2%	0,307	+/-0%
7.1 200°C (Autoklav)	38	-93%	0,268	-12%
7.2 150°C (Autoklav)	454	-23%	0,349	+14%
8. RT bei 95% r.F	651	+11%	0,342	+12%
9. RT bei 43% r.F.	763	+30%	0,402	+31%

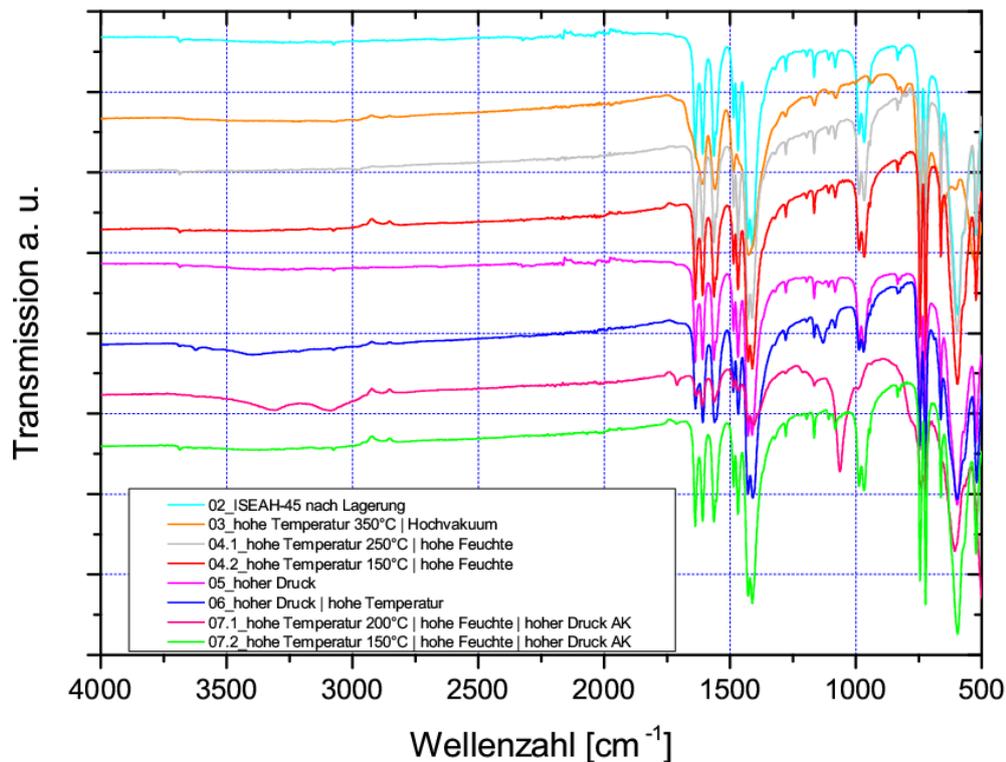
Abb. 66: Ergebnisse der BET Oberflächen und des Porenvolumina der unterschiedlichen Messreihen für AH-45. Die Differenzen sind jeweils auf die Versuchsreihe 2 bezogen.

### 3.5.9.2 Infrarotspektroskopie (IR)

In Abb. 67: sind die einzelnen FT-Infrarotspektren (ATR) für die verschiedenen zyklunenabhängigen Belastungsversuche an der Probe AH-45 dargestellt. Maßgebliche Veränderungen zeigen hierbei genau diejenigen Proben, an denen bereits eine Veränderung bzw. ein Verlust der Porenstruktur nachgewiesen wurde: Bei der Probe aus Szenario 3 (350 °C, Hochvakuum) sind die Peaks im Fingerprint-Bereich der Gerüstschwingungen ( $< 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch die Carbonyl-Peaks ( $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) insgesamt deutlich verbreitert und schwächer ausgefallen, was auf eine Pyrolyse (unkontrollierte Zersetzung ohne Haupt-Reaktion) des Materials hinweist. Während das IR-Spektrum der Probe aus dem Hydrothermal-Versuch bei 150 °C (7.1) qualitativ mit dem der Ausgangsverbindung übereinstimmt (bei verringerter Intensität), zeigt dasjenige der bei 200 °C mit Wasserdampf bei Sättigungsdampfdruck behandelten Probe deutliche Veränderungen: Die Carbonyl-Banden erscheinen deutlich schwächer, die Bandenstruktur im Fingerprint-Bereich ist vollkommen anders aufgebaut.

Das deutet darauf hin, dass hier nicht nur eine Spaltung der MOF-Cluster-/Linker-Bindungen stattgefunden hat, sondern sich auch der Linker an sich (das Isophthalat-Anion) strukturell verändert hat. Beispielsweise könnte hier eine Decarboxylierung stattgefunden haben. Interessant ist bei dieser Probe auch die Ausbildung von zwei breiten Banden im Bereich der OH-Valenzschwingungen ( $3400 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ), die auf das Vorhandensein von kristallwasserartig adsorbierten Wassermolekülen hindeuten könnte, oder aber auf die Bildung phenolischer OH-Gruppen hindeuten könnte.

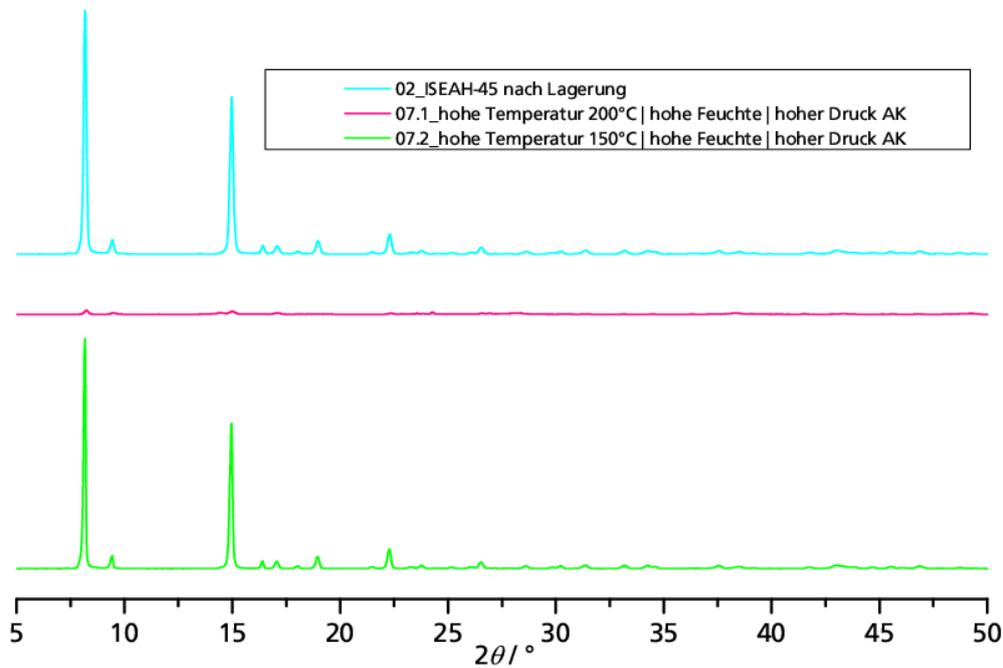
.....  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
.....



**Abb. 67: Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) der Probe AH-45 (MOF CAU-10-H) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen.**

### 3.5.9.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der durch hydrothermale Behandlung strukturell geschädigten Proben zeigen erwartungsgemäß und analog zur Verringerung des Mikroporenvolumens eine Verringerung der Röntgenkristallinität. Die Bildung neuer Phasen wie beim Aluminiumfumarat kann nicht beobachtet werden. Gleichzeitig konnte in anderen Untersuchungen ein „atmen“ der Struktur durch die Wechselwirkung mit den Gastmolekülen, in diesem Falle Wasser, beobachtet werden. D.h. die Struktur verändert sich – genauer weitet sich – unter Adsorption. Dieser Vorgang konnte vollständig reversibel beobachtet werden. [30]



-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

**Abb. 68: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe AH-45 (MOF CAU-10-H) nach den unterschiedlichen Belastungsversuchen. Cu-Ka-Strahlung.**

#### 3.5.9.4 Schlussfolgerung zum mikroporöses Aluminiumisophthalat CAU-10-H (Probe (AH-45))

Das mikroporöse Aluminiumisophthalat CAU-10-H zeigt sich als ein ausgesprochen stabiles MOF: Lediglich die Erhitzung auf 350 °C (Szenario 3), sowie die Behandlung mit Wasserdampf bei 150 °C und 200 °C (Szenario 7.1 und 7.2) vermögen die Porosität der Probe durch Pyrolyse bzw. Hydrolyse negativ zu beeinflussen. Der Verlust an Porosität geht hier mit einem analogen Verlust an Röntgenkristallinität einher. Insbesondere bei der hydrothermalen Behandlung bei 200°C muss auch hier von einer chemischen Veränderung der Linker-Funktionalität ausgegangen werden. Entsprechende Versuche zur genauen chemischen Charakterisierung der Produkte und Klärung des genauen Reaktionswegs z.B. durch Aufschluss der Probe und <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie könnten Gegenstand eines Nachfolgeprojektes sein.

## 3.6

### Zusammenfassung und Fazit

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Im Rahmen des Projektes wurden Sorptionsmaterialien aus den Klassen der Silicagele, Zeolithe, Silica-Aluminophosphate (SAPOs) und metall-organischen Gerüstmaterialien (MOFs) untersucht.

Die gesetzten Meilensteine wurden alle erreicht. Es zeigte sich jedoch sehr schnell, dass die Strukturschädigungen und insbesondere der Schadmechanismus sehr komplex ist und von Materialklasse zu Materialklasse unterschiedlicher Natur ist.

Dennoch konnten allgemeine Erkenntnisse erarbeitet werden:

So ist beispielsweise die Degradation der Adsorptionsdynamik im Vergleich zur Gesamtdegradation der untersuchten Proben gering. Bei allen untersuchten Proben wird diese immer durch die Gesamtdegradation überlagert. Somit kann festgehalten werden, dass eine isolierte dynamische Degradation nicht beobachtet werden konnte und davon auszugehen ist, dass die Degradation der Gesamtkapazität das Verhalten des Materials im Anwendungsfall dominiert.

Obwohl jede Materialklasse einen eigenen Schadmechanismus vorweist, konnten auch hier Gemeinsamkeiten identifiziert werden. So ist das Zusammenspiel zwischen Temperatur, Feuchte und Druck maßgeblich für die Degradation. Unter hydrothermalen Bedingungen ( $T = 150\text{ °C}$  oder  $200\text{ °C}$ , Wasserdampf unter autogenem Druck) konnte für alle Materialien die mit Abstand stärkste Strukturschädigung beobachtet werden. Der Einfluss durch isolierte Faktoren, z.B. Temperatur oder Druck allein, war bei allen untersuchten Proben deutlich geringer.

Bei den untersuchten Silicagel-Proben ist der Verlust an Porosität durch die hydrothermale Belastung auf die Bildung freier Silanolgruppen zurückzuführen, die in einer Kondensation zu Si-O-Si Bindungen durch Rekondensation den Porenraum sukzessive verkleben.

Bei den untersuchten SAPOs und Zeolithen in den zyklenunabhängigen Belastungen konnte ein Schwellpunkt für die beginnende Degradation im Zusammenspiel zwischen Temperatur, Feuchte und Druck im Bereich  $150\text{ °C}$ - $200\text{ °C}$  festgestellt werden. Dies deckt sich gut mit der in der Literatur beschriebenen Temperatur, bei der Hydrolyse-Effekte erstmals auftreten [15,23].

Die untersuchten MOFs zeigten sich überraschend stabil. Die Degradation ist hierbei auf unterschiedliche Effekte zurückzuführen. Während im Anwendungsfall (zyklische Be- und Entladung) von einem hydrophilen Angriff des Wassermoleküls an der koordinativen Metallcluster-/Linker-Bindung ausgegangen werden kann, konnte insbesondere für den Fall des Aluminiumfumarats unter hydrothermalen Bedingungen eine chemische Additionsreaktion an der C=C-Doppelbindung des Fumarsäurelinkers als wesentlicher Bestandteil der Materialdegradation ausgemacht werden. Der Verlust an Porosität geht hier mit einem analogen Verlust an Röntgenkristallinität (bzw. im Fall des Aluminiumfumarats mit der Bildung einer neuen, unbekannt kristallinen Phase) einher und beginnt bei Temperaturen ab  $150\text{ °C}$ .

Zusammenfassend konnte durch die Untersuchungen und die Veröffentlichungen der Ergebnisse eine deutliche Sensibilisierung der Materialentwickler und –anwender für das Thema „Stabilität“ erreicht werden. Die hydrothermale Stabilität bleibt dabei ein kritischer Punkt für die Anwendung, und es ist klar geworden, dass Tests, die die zu erwartenden Belastungen realitätsgetreu abbilden, auch in Zukunft nicht zu vermeiden sein werden.

Die Untersuchungsergebnisse der zyklenunabhängigen Belastungstests und die damit verbundenen möglichen Schadmechanismen sind sehr vielfältig und noch nicht zur Gänze verstanden. Mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist ein erster Schritt in eine systematische Beschreibung erfolgt. Die Anknüpfungspunkte für folgende Untersuchungen sind somit gegeben und sollten unbedingt aufgegriffen werden. Hierbei handelt es sich noch um sehr grundlagennahe und zeitintensive bzw. Apparativ aufwendige Arbeiten, die nicht zwingend seitens der Materiallieferanten oder der Anwender untersucht bzw. beauftragt werden können.

-----  
Eingehende Darstellung der  
erzielten Ergebnisse  
-----

Insbesondere die Durchführung von unabhängigen Prüfungen und der damit verbundenen Darstellung der Ergebnisse für die Allgemeinheit ist von unschätzbarem Wert.

Die Durchführung der in diesem Bericht vorgestellten Arbeiten war nur durch eine kontinuierliche Förderung möglich. Unser Dank gilt daher dem Umweltministerium für die Förderung im Rahmen von BW-Plus (FKZ: BWE12001), sowie dem Projektträger Karlsruhe für die unkomplizierte Unterstützung und natürlich auch den Gutachtern für die zahlreichen, wertvollen Hinweise.

## 4 Forschungstransfer

### 4.1 Überführung der Forschungsergebnisse in die Praxis

#### 4.1.1 Wissenschaftliche Publikationen aus dem Projekt

Die Ergebnisse des Projektes wie auch insbesondere die Testaufbauten und damit verbunden Analysen und Ergebnissen an nicht direkt dem Projekt zuzuordnenden Materialien/Proben sind in zahlreichen einigen Publikationen aufgenommen und veröffentlicht worden.

Direkt dem Projekt und damit mit Nennung des Fördermittelgebers zuzuordnende Veröffentlichungen in Peer-review Journals, die bereits publiziert wurden sind:

1) Ristić, A.; Maučec, D.; Henninger, S. K.; Kaučič, V. New two-component water sorbent CaCl<sub>2</sub>-FeKIL<sub>2</sub> for solar thermal energy storage. *Micropor Mesopor Mat* 2012, 164, 266–272. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.06.054. [12]

2) Fröhlich, D.; Henninger, S. K.; Janiak, C. Multicycle water vapour stability of microporous breathing MOF aluminium isophthalate CAU-10-H. *Dalton transactions* 2014, 43 (41), 15300–15304. DOI: 10.1039/c4dt02264e. [30]

3) Kummer, H.; Földner, G.; Henninger, S. K. Versatile siloxane based adsorbent coatings for fast water adsorption processes in thermally driven chillers and heat pumps. *Applied Thermal Engineering* 2015, 85, 1–8. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2015.03.042. [14]

Weiterhin wurden Konferenzbeiträge, sowohl in Form von Präsentationen als auch Poster wie folgt eingereicht und vorgestellt:

4) G. M. Munz, H. Kummer, P. Schossig and S. K. Henninger, Influence of Gas Atmosphere on Stability of SAPO-34 with regard to thermochemical heat storage, 2nd International Conference on Materials for Energy EnMATII, Karlsruhe

5) G.M. Munz, M. Baumgartner, H. Kummer, S.K. Henninger, Stability of zeolite and zeo-type materials under cyclic hydrothermal stress regarding heat pump applications, 6th FEZA Conference, 8-11. Sept. 2014, Leipzig, Germany

6) H. Kummer, S.K. Henninger, Water vapor permeable zeolite coatings for high performance adsorption applications, 6th FEZA Conference, 8-11. Sept. 2014, Leipzig, Germany

Weiterhin wurde ein Workshop auf der FEZA Leipzig durchgeführt, der einige Beiträge zu Stabilitätsuntersuchungen enthielt.

Weitere Publikationen sind geplant, insbesondere zu den Ergebnissen der zyklenunabhängigen Belastungen, welche erst im letzten Stadium des Projektes generiert worden sind.

#### 4.1.2 Weitere Praktische Verwertung der Ergebnisse und Erfahrungen

Neben der wissenschaftlichen Publikation wurde im Rahmen der Feierlichkeiten zum 60-jährigen Jubiläum des Landes Baden-Württemberg die Labore und Forschungen einem breiten und interessierten Publikum vorgestellt.

So fand am 23. Juni 2012 von 9:30 bis 17.00 Uhr ein Tag der offenen Tür am Fraunhofer ISE statt.

Hierbei wurden drei Projekte vorgestellt, die vom Land Baden-Württemberg gefördert wurden.

Ein Projekt hierbei waren die Untersuchungen im Rahmen von Stabisorp und Stabisorp2. Hierbei wurden 6 Besuchergruppen mit ca. jeweils 10-20 Personen die Labore und Arbeiten zu Sorptionsmaterialien für die Wärmetransformation und –speicherung gezeigt.



**Abb. 69: Besuchergruppe im Labor im Rahmen des Tag der offenen Tür anlässlich des Landesjubiläums. Im Hintergrund die Langzeitzyklentzestanlage. Neben den Arbeiten zu Stabisorp und Stabisorp2 wurden auch die Arbeiten zum Projekt Sorluko vorgestellt.**

## 5 Literatur

- [1] J.P. Lourenço, A. Fernandes, C. Henriques, M.F. Ribeiro, Al-containing MCM-41 type materials prepared by different synthesis methods: Hydrothermal stability and catalytic properties, *Micropor Mesopor Mat* 94 (2006) 56–65.
- [2] K.S. Park, From the Cover: Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103 (2006) 10186–10191.
- [3] A. Subbiah, B.K. Cho, R.J. Blint, A. Gujar, G.L. Price, J.E. Yie, NO<sub>x</sub> reduction over metal-ion exchanged novel zeolite under lean conditions: activity and hydrothermal stability, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 155–178.
- [4] J. Bauer, T. Selvam, J. Ofili, E. Che, R. Herrmann, W. Schwieger, Stability of AIPO and SAPO molecular sieves during adsorption-desorption cycles of water vapor investigated by in-situ XRD measurements, 2007.
- [5] S.K. Henninger, G. Munz, K.F. Ratzsch, P. Schossig, Cycle stability of sorption materials and composites for the use in heat pumps and cooling machines, *Renew Energ* 36 (2011) 3043–3049.
- [6] G. Munz, S.K. Henninger, M. Baumgartner, P. Schossig, H.-M. Henning, Stability of adsorption materials under hydrothermal treatment, Padova, Italy, IIR/AICARR, 2011, pp. 443–452.
- [7] S. Henninger, G. Munz, StabiSorp Hydrothermale Stabilitätsuntersuchungen von Sorptionsmaterialien und Verbundsystemen zur Wärmespeicherung und –transformation - Abschlussbericht, Karlsruhe, 2010.
- [8] A. Khutia, H.U. Rammelberg, T. Schmidt, S. Henninger, C. Janiak, Water Sorption Cycle Measurements on Functionalized MIL-101Cr for Heat Transformation Application, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 790–798.
- [9] F. Jeremias, A. Khutia, S.K. Henninger, C. Janiak, MIL-100(Al, Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes—a promising application, *J Mater Chem* 22 (2012) 10148.
- [10] F. Jeremias, V. Lozan, S.K. Henninger, C. Janiak, Programming MOFs for water sorption: amino-functionalized MIL-125 and UiO-66 for heat transformation and heat storage applications, *Dalton transactions* 42 (2013) 15967–15973.
- [11] I.A. Simonova, A. Freni, G. Restuccia, Y.I. Aristov, Water sorption on composite "silica modified by calcium nitrate", *Micropor Mesopor Mat* 122 (2009) 223–228.
- [12] A. Ristić, D. Maučec, S.K. Henninger, V. Kaučič, New two-component water sorbent CaCl<sub>2</sub>-FeKIL2 for solar thermal energy storage, *Micropor Mesopor Mat* 164 (2012) 266–272.
- [13] H. Kummer, G. Földner, S.K. Henninger, Innovative water vapor permeable coatings suitable for the use in adsorption chillers and heat pumps, Alkmaar, The Netherlands, 2012.
- [14] H. Kummer, G. Földner, S.K. Henninger, Versatile siloxane based adsorbent coatings for fast water adsorption processes in thermally driven chillers and heat pumps, *Applied Thermal Engineering* 85 (2015) 1–8.
- [15] N. Salman, C.H. Rüscher, J.-C. Buhl, W. Lutz, H. Toufar, M. Stöcker, Effect of temperature and time in the hydrothermal treatment of HY zeolite, Dedicated to the late Denise Barthomeuf, George Kokotailo and Sergey P. Zhdanov in appreciation of their outstanding contributions to zeolite science 90 (2006) 339–346.
- [16] W. Lutz, R. Kurzhals, S. Sauerbeck, H. Toufar, J.C. Buhl, T. Gesing, W. Altenburg, C. Jäger, Hydrothermal stability of zeolite SAPO-11, *Micropor Mesopor Mat* 132 (2010) 31–36.

- [17] J.P. Lourenço, M.F. Ribeiro, F.R. Ribeiro, J. Rocha, Z. Gabelica, E.G. Derouane, Thermal and hydrothermal stability of the silicoaluminophosphate SAPO-40, *Micropor Mesopor Mat* 4 (1995) 445–453.
- [18] J.C. Buhl, M. Gerstmann, W. Lutz, A. Ritzmann, Hydrothermal Stability of the Novel Zeolite Type LSX in Comparison to the Traditional 13X Modification, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 630 (2004) 604–608.
- [19] J. Janchen, K. Schumann, E. Thrun, A. Brandt, B. Unger, U. Hellwig, Preparation, hydrothermal stability and thermal adsorption storage properties of binderless zeolite beads, *International Journal of Low-Carbon Technologies* 7 (2012) 275–279.
- [20] W. Lutz, H. Toufar, D. Heidemann, N. Salman, C.H. Rüscher, T.M. Gesing, J.C. Buhl, R. Bertram, Siliceous extra-framework species in dealuminated Y zeolites generated by steaming, *Micropor Mesopor Mat* 104 (2007) 171–178.
- [21] Edith M. Flanigen and Hassan Khatami, Infrared Structural Studies of zeolite frameworks.
- [22] W. Lutz, C.H. Rüscher, D. Heidemann, Determination of the framework and non-framework [SiO<sub>2</sub>] and [AlO<sub>2</sub>] species of steamed and leached faujasite type zeolites: calibration of IR, NMR, and XRD data by chemical methods, *Microporous and Mesoporous Materials* 55 (2002) 193–202.
- [23] R. Dimitrijevic, W. Lutz, A. Ritzmann, Hydrothermal stability of zeolites: Determination of extra-framework species of H-Y faujasite-type steamed zeolite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1741–1748.
- [24] K. Schumann, A. Brandt, B. Unger, F. Scheffler, Bindemittelfreie zeolithische Molekularsiebe der Typen LTA und FAU, *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011) 2237–2243.
- [25] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, ja00407a002 // Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution silicon-29 NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4992–4996.
- [26] O'Brien, M. C. M., The Structure of the Colour Centres in Smoky Quartz, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 231 (1955) 404–414.
- [27] H.A. Benesi, A.C. Jones, j150572a012 // An Infrared Study of the Water-Silica Gel System, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 179–182.
- [28] F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S.K. Henninger, Advancement of sorption-based heat transformation by a metal coating of highly-stable, hydrophilic aluminium fumarate MOF, *Rsc Adv* 4 (2014) 24073.
- [29] M. Faisal, N. Sato, A.T. Quitain, H. Daimon, K. Fujie, Reaction kinetics and pathway of hydrothermal decomposition of aspartic acid, *Int. J. Chem. Kinet.* 39 (2007) 175–180.
- [30] D. Frohlich, S.K. Henninger, C. Janiak, Multicycle water vapour stability of microporous breathing MOF aluminium isophthalate CAU-10-H, *Dalton transactions* 43 (2014) 15300–15304.