

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Lehrstuhl für Bauchemie

Aerogele und Photokatalysatoren als Beispiele für innovative Baumaterialien

Tobias Kornprobst

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Michael Schuster

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Johann Peter Plank
2. Univ.-Prof. Dr. Cordt Zollfrank

Die Dissertation wurde am 23.05.2013 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 16.09.2013 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2008 bis April 2013 unter der Anleitung von Herrn **Prof. Dr. Johann Plank** am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München.

Wenn es die Promotion als solche auch eigenständig zu bewältigen gilt, so gebührt doch einer Reihe von Menschen mein aufrichtiger Dank, denn jeder von ihnen hat seinen Teil zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Besonders möchte ich meinem geschätzten Doktorvater und akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Johann Plank

danken für die interessante Themenstellung, das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiräume, die mir bei der Bearbeitung gelassen wurden.

Frau Dr. Oksana Storcheva danke ich für die hilfreiche fachliche Unterstützung sowie für viele interessante und motivierende Diskussionen.

Besonderer Dank geht auch an das „nichtwissenschaftliche“ Personal des Lehrstuhls, das uns Doktoranden den Rücken freihält. Tim Dannemann und Daniela Michler danke ich für die Unterstützung in allen organisatorischen Belangen, Tom Pavlitschek und Markus Gillmeister für die Hilfe bei allen Fragen rund um den Computer (und die privaten Fachsimpeleien über die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet). Dagmar Lettrich und Richard Beiderbeck danke ich für die kompetente Unterstützung bei Material- und Analytikangelegenheiten.

Meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen gebührt großer Dank für die hervorragende Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl und die vielen Gespräche, fachlicher wie nicht-fachlicher Natur. Namentlich nennen möchte ich (ohne Anspruch auf Vollständigkeit) Matthias Lesti, Markus Gretz (vielen Dank auch für die Einarbeitung ins Elektronenmikroskop!), Johanna de Reese, Markus Meier, Stefan Baueregger (auch für den Austausch von Trainingstipps), Tom Pavlitschek, Maïke Müller, Julia Pickelmann, Alex Lange, Hang Bian, Serina Ng, Elina Dubina, Ahmad Habbaba, Constantin Tiemeyer, Timon Echt, Daniel Bülchen, Salami Taye und Somruedee Klaithong.

Meinen Praktikanten Tobias Berto, Sebastian Müller, Jennifer Ludwig und meinem Bacheloranden Martin Mehrl danke ich für die Begeisterung an dem Thema und die stets engagierte Mitarbeit. Oft konnte ihre unverbrauchte Sicht der Dinge wertvolle Impulse für die Arbeit liefern.

Mein von Herzen empfundener Dank geht an meine Eltern Helga († 2009) und Karl Kornprobst, die mich immer und in jeder erdenklichen Hinsicht unterstützt und mir diese Ausbildung ermöglicht haben.

Meinem Bruder Christian und meinen langjährigen Freunden Patrick Kammermayer und Tobias Knössl danke ich für viele vergnügliche Stunden, ohne die das Leben nur halb so lebenswert wäre.

*Life is not measured by the number of breaths we take,
but by the moments that take our breath away.*

(Verfasser unbekannt)

Abkürzungsverzeichnis

ATR	Attenuated Total Reflection (Abgeschwächte Totalreflexion)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
FT-IR	Fourier-Transform Infrarotspektrometrie
g	Vielfache der Erdbeschleunigung
Gew.-% / wt.-%	Gewichtsprozent
HOMO/LUMO	Highest Occupied / Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Höchstes besetztes bzw. niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
$h\nu$	Photonenenergie
ICDD	International Center for Diffraction Data
λ	Wärmeleitfähigkeit
LB/VB	Leitungsband/Valenzband
MB	Methylenblau
Min	Minuten
MMC	Methoxymagnesium-Methylcarbonat
NASA	National Aeronautics and Space Administration
Φ	Porosität
ρ	Dichte
RB	Rhodamin B
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilikat bzw. Tetraethoxysilan
TOC	Total Organic Carbon (Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff)
U/Min	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolett
Vol.-%	Volumenprozent
WDVS	Wärmedämmverbundsystem
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenpulverdiffraktometrie)

Publikationsliste

Die vorliegende Arbeit basiert auf folgenden Publikationen:

T. Kornprobst, J. Plank:

“Synthesis and properties of magnesium carbonate xerogels and aerogels”

Journal of Non-Crystalline Solids, 361 (2013), 100 – 105.

T. Kornprobst, J. Plank:

“Photodegradation of rhodamine B in presence of CaO and NiO-CaO catalysts”

International Journal of Photoenergy, 2012, Article ID: 398230.

doi: 10.1155/2012/398230

Weitere Publikationen:

D. Van Opdenbosch, J. Dörrstein, S. Klaithong, T. Kornprobst, J. Plank, S. Hietala, C. Zollfrank:

“Chemistry and water-repelling properties of phenyl-incorporating wood composites”

Holzforschung, angenommen (2013).

E. Herdtweck, T. Kornprobst, R. Sieber, L. Straver, J. Plank:

“Crystal structure, synthesis, and properties of tri-calcium di-citrate tetra-hydrate [Ca₃(C₆H₅O₇)₂(H₂O)₂]•2H₂O”

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 637 (2011) 655 – 659.

Tagungsbeitrag:

T. Kornprobst, J. Plank:

„Calciumcarbonat-Aerogele – Innovative Materialien zur Energieeinsparung im Bauwesen“

Fachgruppentagung Bauchemie, GDCh-Monographie 42 (2010), 121 – 128.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Motivation und Aufgabenstellung	5
2 Theoretischer Hintergrund	8
2.1 Aerogele	8
2.1.1 Einführung und Definitionen	8
2.1.2 Herstellung der Gelvorstufen	9
2.1.3 Überkritische Trocknung	11
2.1.4 Industrielle Trocknungsmethoden	13
2.1.5 Eigenschaften	15
2.1.6 Ausgewählte Anwendungen	17
2.1.7 Sole, Gele und Aerogele der Erdalkalicarbonate	21
2.2 Photokatalyse im Baubereich	22
2.2.1 Einführung	22
2.2.2 Halbleiter für die Photokatalyse	22
2.2.3 Prozesse und Reaktionen bei der Halbleiter-Photokatalyse	24
2.2.4 Photokatalyse im sichtbaren Licht	27
2.2.5 Superhydrophilie bzw. Amphiphilie von Titandioxid	30
2.2.6 Anwendungen im Baubereich und Umweltschutz	31
3 Experimenteller Teil	33
3.1 Chemikalien	33
3.2 Analytische Standardmethoden und verwendete Geräte	33
3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	33
3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	34
3.2.3 Infrarotspektroskopie	34
3.2.4 Bestimmung von spezifischer Oberfläche und Porengrößenverteilung mittels N ₂ -Adsorption	35
3.2.5 Porositätsbestimmung an Xerogelen und Aerogelen	35
3.2.6 Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts wässriger Lösungen (TOC)	36
3.2.7 Bestimmung der Oberflächenladung der Photokatalysatoren	36

3.3 Spezielle analytische Methoden	36
3.3.1 Bestimmung der Aktivität von Photokatalysatoren.....	36
3.3.2 Strömungspotentialmessung von Rhodamin B.....	38
3.3.3 Untersuchung der Adsorption von Rhodamin B auf den Photokatalysatoren.....	38
3.4 Synthesen: Sole, Gele und Aerogele der Erdalkalicarbonate	38
3.4.1 Synthese von Magnesiumdimethylat ($Mg(OCH_3)_2$) als Precursor für $MgCO_3$ -Gele	38
3.4.2 Synthese von Methoxymagnesium-Methylcarbonat und $MgCO_3$ -Gelen.....	39
3.4.3 Herstellung von $MgCO_3$ -Xerogelen.....	40
3.4.4 Herstellung von $MgCO_3$ -Aerogelen.....	40
3.4.5 Barium- und Strontiumcarbonatsole	41
3.5 Synthesen der Photokatalysatoren	42
3.5.1 CaO-Katalysator	42
3.5.2 NiO-CaO-Katalysator.....	42
4 Ergebnisse und Diskussion	43
4.1 Herstellung und Charakterisierung von Magnesiumcarbonat-Xerogelen und -Aerogelen (Publikation 1)	43
4.1.1 Reaktionsmechanismus und Gelbildung.....	43
4.1.2 Herstellung der Xerogele und Aerogele.....	44
4.1.3 Charakterisierung der Xerogele und Aerogele.....	45
4.1.4 Kurzzusammenfassung der Ergebnisse zu Magnesiumcarbonat-Xerogelen und -Aerogelen	47
4.2 Herstellung und Charakterisierung von Barium- und Strontiumcarbonat-Solen	47
4.2.1 Allgemeines	47
4.2.2 Bariumcarbonat-Sole	48
4.2.3 Strontiumcarbonat-Sole	50
4.2.4 Kurzzusammenfassung der Versuche zu Barium- und Strontiumcarbonat-Solen ..	53
4.3 Untersuchungen zum photochemischen Abbau von Rhodamin B in Gegenwart von CaO und NiO-CaO (Publikation 2)	54
4.3.1 Motivation.....	54
4.3.2 Herstellung und Charakterisierung der Photokatalysatoren.....	54
4.3.3 Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität	56
4.3.4 Untersuchungen zum Mechanismus des photochemischen Abbaus von Rhodamin B	60
4.3.5 Kurzzusammenfassung der Ergebnisse zum photochemischen Abbau von Rhodamin B in Anwesenheit von CaO und NiO-CaO.....	61

5 Zusammenfassung und Ausblick	62
6 Summary	68
7 Literaturverzeichnis	73

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Die Forschung zu innovativen Baustoffen ist geprägt von einer beispielhaften Interdisziplinarität. Nur das Zusammenspiel verschiedenster Forschungsgebiete und eine Offenheit gegenüber neuen Impulsen unterschiedlicher Fachrichtungen ermöglicht es, Materialien zu entwickeln, welche die heutigen Anforderungen an Haltbarkeit, Verarbeitbarkeit, Ästhetik und Nachhaltigkeit erfüllen.

Biomimetische Ansätze wie der Lotuseffekt für selbstreinigende Materialien [1], die Übertragung von Ideen aus der Medizin in Form von Nanokapseln, die ein Zusatzmittel im Zement kontrolliert abgeben wenn es benötigt wird [2], oder der Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren [3, 4] und Graphen zur Verbesserung der Eigenschaften von Zement sind nur einige wenige Beispiele für diese Vielfalt.

Spezielles Augenmerk gilt heute einem verantwortungsvollen Umgang mit Ressourcen und der Vermeidung von Emissionen und Abfallprodukten. Hier trägt die Bauindustrie eine große Verantwortung, ihr bieten sich aber auch vielfältige Möglichkeiten, einen Beitrag zum Umweltschutz zu leisten. So tragen die CO₂-Emissionen von Gebäuden, die bei Beheizung/Klimatisierung, Beleuchtung und Warmwassererzeugung entstehen, mit bis zu 30 % Anteil am Gesamt-CO₂-Ausstoß signifikant zum Treibhauseffekt bei. Der Energiebedarf von Gebäuden macht 40% des globalen Energieverbrauchs aus [5]. Hier wird das enorme Potential energieeffizienter Bauten erkennbar. Neben umweltfreundlich errichteten Neubauten darf dabei die Sanierung von Altbauten als Ansatz nicht außer Acht gelassen werden.

Die zentrale Rolle beim energieeffizienten Bauen spielen wirksame Wärmedämmsysteme. Stand der Technik heute sind Wärmedämmverbundsysteme (WDVS, siehe **Abbildung 1.1**). Herzstück dieser mehrschichtig aufgebauten Fassadendämmungen sind Platten aus anorganischen (Mineralwolle, Mineralschaum, Perlite...), organischen (Polystyrol, Polyurethan...) oder auch natürlichen (Kork, Holzfasern, Schilf...) Dämmstoffen. Diese werden auf die

Außenfassade aufgebracht und mittels einer Armierungsschicht (Unterputz mit Armierungsfasern) und einem Fassadenputz als Deckputz nach außen hin abgeschlossen. Solche Systeme bieten eine gute Wärmedämmung und lassen sich auch auf Altbauten anbringen. Jedoch ergeben sich auch Nachteile. Offensichtlich ist die Erhöhung der Wandstärke um bis zu 30 cm, wodurch die Raumausnutzung verschlechtert wird und Fenster oft sehr weit in die Fassade zurückgesetzt wirken, was einen ästhetischen Verlust bedeutet und den Tageslichteinfall verringert. Platten aus Polystyrol (Styropor, EPS), wie sie in der Praxis sehr häufig verbaut werden, sind bei einer späteren Entsorgung problematisch. Die Trennung mineralischer und organischer Bestandteile der Dämmung ist kaum möglich, so dass das gesamte WDVS kostspielig entsorgt werden muss.

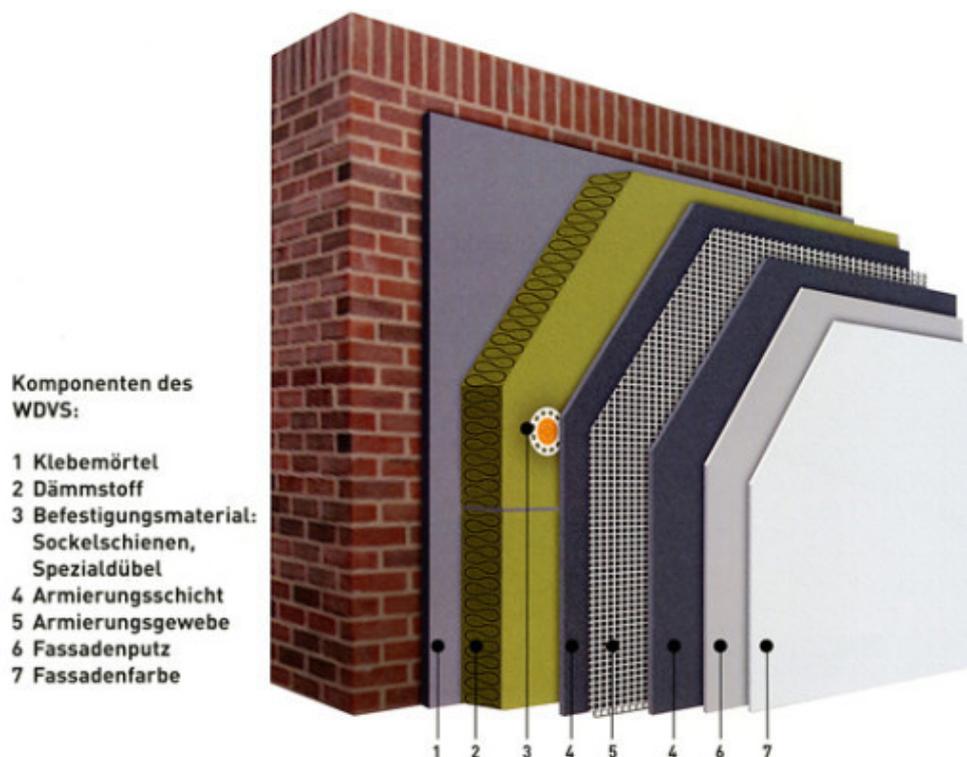


Abbildung 1.1: Aufbau eines Wärmedämmverbundsystems auf Basis von Mineralwolle (Grafik: Deutsche Rockwool, Gladbeck)

Zudem stellt die Brennbarkeit von Polystyrolplatten ein nicht zu unterschätzendes Risiko dar. Brände können dadurch auf die Fassade übergreifen und sich großflächig ausbreiten, wobei große Mengen giftigen Rauchs entstehen.

Aufgrund dieser Nachteile und da die Dämmeigenschaften herkömmlicher Materialien mit Wärmeleitahlen von $\lambda \sim 30 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ weitgehend ausgereizt sind, ist die Forschung auf der Suche nach alternativen Dämmstoffen. Relativ neue

Materialien auf diesem Gebiet (wenn auch bereits 1931 erfunden [6, 7]) sind Aerogele. Dabei handelt es sich um luftgefüllte 3-dimensionale Netzwerke von Nanopartikeln (siehe **Abbildung 1.2**). Die Luft ist dabei in nur wenige Nanometer großen Poren eingeschlossen. Dadurch werden Zusammenstöße der Gasmoleküle untereinander und damit der Wärmetransport verhindert. Dieser Mechanismus wird als „KNUDSEN-Effekt“ bezeichnet [8] und macht Aerogele, abgesehen von Vakuum, zu den besten bekannten Wärmeisolationmaterialien mit Wärmeleitzahlen von 10 – 15 mW/m·K [9, 10].

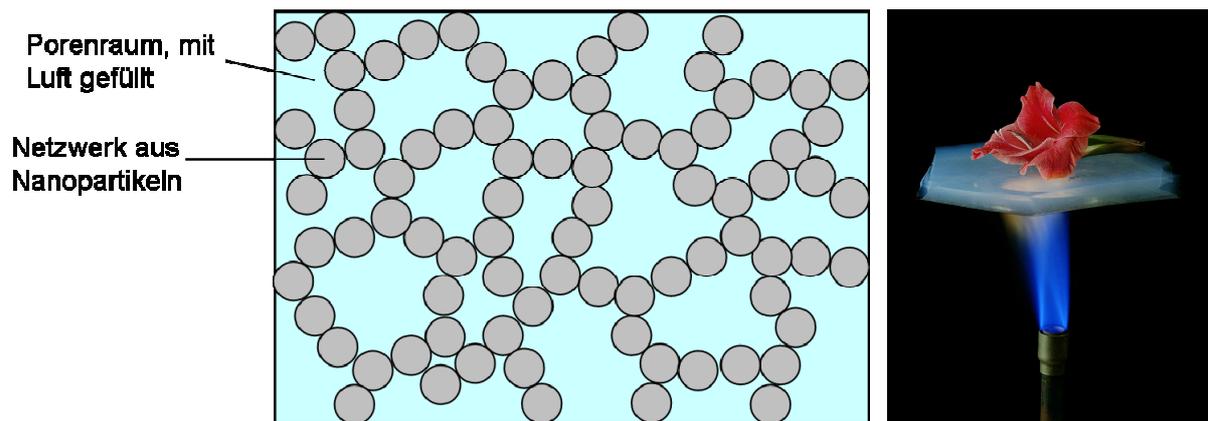


Abbildung 1.2: Aerogele; links: Schematischer Aufbau aus Nanopartikeln; rechts: Demonstration der Wärmeisolationseigenschaften (Abbildung: NASA)

Die derzeit am besten untersuchten Aerogele bestehen aus Siliciumdioxid. Es sind bereits einige kommerzielle Produkte zur Wärmedämmung auf Basis von Silica-Aerogelen auf dem Markt, darunter auch solche, welche die optische Transluzenz von Aerogelen ausnutzen und damit Wärmedämmung und Tageslichtnutzung vereinen. **Kapitel 2.1** befasst sich eingehend mit der Herstellung und Anwendung von Aerogelen.

Jedoch können Aerogele bei weitem nicht nur aus Siliciumdioxid hergestellt werden. 2009 wurde beispielsweise die Herstellung eines Calciumcarbonat-Aerogels publiziert [11]. Aerogele aus Erdalkalimetallcarbonaten sind aufgrund ihrer guten Zementkompatibilität von großem Interesse für Bauanwendungen. Ein Teil der vorliegenden Arbeit baut auf den bisherigen Arbeiten zu diesem Thema auf und befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung von Magnesiumcarbonat-Aerogelen.

Ein weiteres Beispiel für innovative Baustoffe sind photokatalytisch aktive Materialien. Mit Hilfe bestimmter Halbleiter wie Titandioxid (Anatas-Modifikation) können unter Lichteinstrahlung organische Verschmutzungen und Schadstoffe abgebaut bzw. in weniger schädliche Verbindungen umgewandelt werden [12-15].

Der Photokatalysator wird dabei direkt in eine Bauteiloberfläche eingebracht. Somit können funktionale Oberflächen geschaffen werden, welche einerseits einen selbstreinigenden Effekt zeigen und damit die Ästhetik moderner Gebäude lange erhalten, und andererseits die Schadstoffbelastung der Luft durch Auto- und Industrieabgase senken können. In letzterem Fall wird die Wirkung durch Adsorption der Schadstoffmoleküle (Stickoxide, Kohlenwasserstoffe, FCKWs...) an der Oberfläche und anschließendem photokatalytischen Abbau erreicht (siehe **Abbildung 1.3**).

Auf die gleiche Weise ist eine Verbesserung des Raumklimas in Innenräumen mit einem geeigneten Photokatalysator möglich. Beispielsweise können unangenehme Gerüche, z.B. von Zigarettenrauch vermindert werden. Im Innenraum stellt der geringe Anteil an UV-Licht eine Herausforderung dar, da Titandioxid dieses aufgrund der Größe seiner Bandlücke für die photokatalytische Wirkung benötigt. Durch verschiedene Verfahren zur Modifikation des Titandioxids kann eine Wirksamkeit auch im Bereich des sichtbaren Lichts erreicht werden (siehe **Kapitel 2.2.4**).

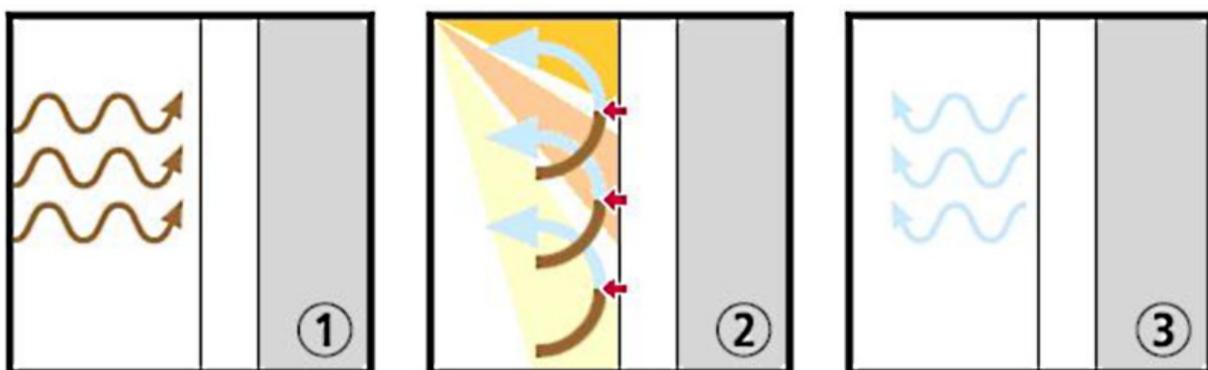


Abbildung 1.3: Abbau von Schadstoffen in der Luft an einer photokatalytisch aktiven Oberfläche; 1. Adsorption des Schadstoffs an der Oberfläche, 2. Photokatalytische Umwandlung in unschädliche Reaktionsprodukte, 3. Desorption (Grafik: Sto AG, Stühlingen)

Besondere Aufmerksamkeit in der Forschung gilt derzeit der Übertragung des Schadstoffabbaus mittels Photokatalyse in großtechnische Anwendungen [16] sowie

der Entwicklung neuer Photokatalysatoren mit hoher Aktivität im sichtbaren Licht (siehe **Kapitel 2.2.4**). Inzwischen wurde gezeigt, dass die großflächige photokatalytische Ausrüstung von Straßen und Hausfassaden die Schadstoffbelastung in den Straßenschluchten moderner Großstädte effektiv vermindern kann, wobei Photokatalysatoren mit hoher Aktivität im sichtbaren Licht auch im Außenbereich einen größeren Teil des einfallenden Lichts nutzen können. Der zunehmende Einsatz von TiO_2 in konkreten Bauanwendungen zeigt sich darin, dass der italienische Hersteller *Italcementi* nach eigenen Angaben im Jahr 2011 bereits 4000 t photokatalytisch aktiver Zementprodukte an die Baustoffindustrie lieferte.

Jedoch sollten Berichte über neue Photokatalysatoren mit Aktivität im sichtbaren Licht durchaus kritisch hinterfragt werden, besonders wenn der einzige Nachweis der Aktivität in der Entfärbung eines Farbstoffs besteht. Von einem vollständigen Abbau des Farbstoffs (welcher als organische Modellverschmutzung dient) kann nur gesprochen werden, wenn dieser vollständig zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert wird.

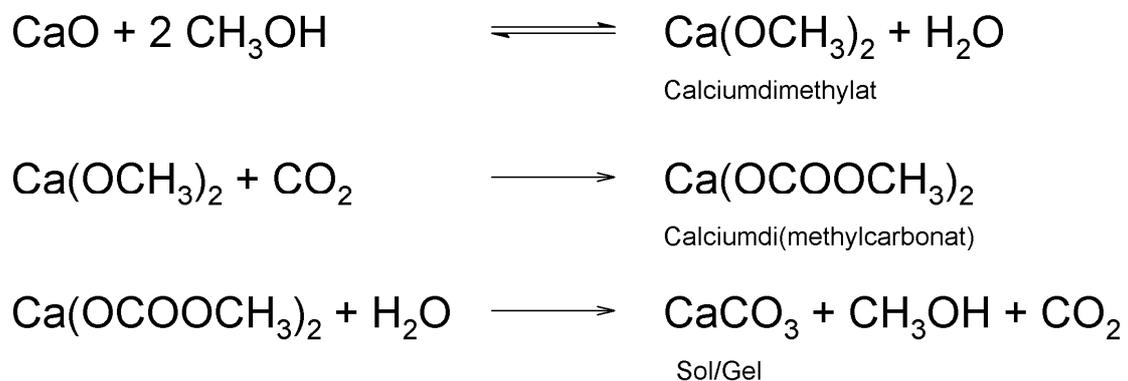
Ein Teil der Arbeit befasst sich mit einer tiefgreifenderen Untersuchung der Entfärbung des Farbstoffs Rhodamin B in Anwesenheit von CaO und einem „NiO-CaO-Photokatalysator“. Diese Materialien wurden in früheren Publikationen von LIMIN SONG et al. als Photokatalysatoren mit hoher Aktivität im sichtbaren Licht vorgestellt [17, 18].

1.2 Motivation und Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung gliedert sich in 2 Teile. Im ersten Teil wurden Sole, Gele und Aerogele von Erdalkalicarbonaten untersucht, während sich der zweite Teil mit einer potentiellen Anwendung von Calciumoxid als „Photokatalysator“ beschäftigt.

In früheren Arbeiten wurden Calciumcarbonat-Sole, -Gele und -Aerogele hergestellt und charakterisiert [11, 19, 20]. Motivation dieser Arbeiten war die Herstellung von Calciumcarbonat-Aerogelen als potentielle Dämmmaterialien für Bauanwendungen.

Erdalkalicarbonate sind dabei speziell für Anwendungen in zementären Systemen interessant, da sie in dem dort vorherrschenden stark alkalischen Milieu inert sind. Dies ist ein Vorteil gegenüber den bisher verwendeten Aerogelen aus Silica, welche im Zement die so genannte Alkali-Kieselsäure-Reaktion eingehen können. Diese in den Medien unter dem plakativen Schlagwort „Betonkrebs“ bekannt gewordene Schadreaktion führt zur Rissbildung in dem betroffenen Bauteil (siehe **Kapitel 2.1.6**). Aus chemischer und wirtschaftlicher Sicht ist die Herstellung der Calciumcarbonat-Sole und -Gele äußerst interessant. Sie geht von den günstig erhältlichen Edukten Calciumoxid, Methanol und CO₂ aus.



Schema 1.1: Reaktionsgleichungen zur Bildung eines Calciumcarbonat-Sols durch Umsetzung von Calciumoxid mit Kohlendioxid in Methanol

Wie in **Schema 1.1** gezeigt, reagiert Calciumoxid zunächst mit Methanol zu Calciumdimethylat, wobei Wasser frei wird. Das gebildete Calciumdimethylat nimmt das eingeleitete Kohlendioxid auf, es entsteht Calciumdi(methylcarbonat). Dieses wird vom Wasser aus dem ersten Reaktionsschritt hydrolysiert. Dabei entsteht ein Calciumcarbonat-Sol mit Partikelgrößen unter 30 nm, welches innerhalb von 30 – 60 Min spontan geliert. Das entstandene Gel kann mittels überkritischer Trocknung zu einem Aerogel getrocknet werden. Haupteinflussgröße des Prozesses zur Variation der entstehenden Gele ist die Reaktionstemperatur. Je höher diese ist, desto höher der Feststoffgehalt der Gele, wobei dieser in einem Bereich von ca. 3 bis 11 Gew.-% variiert werden kann.

Ziel dieser Arbeit war, zu untersuchen ob sich dieser Prozess auch auf andere Erdalkalicarbonate übertragen lässt und sich somit andere Erdalkalicarbonat-Aerogele nach ähnlichen Prozessen herstellen lassen.

Die Arbeiten auf dem Gebiet der Photokatalyse wurden durch mehrere Publikationen motiviert, in denen Erdalkaliverbindungen als Photokatalysatoren mit hoher Aktivität im sichtbaren Licht vorgestellt wurden [17, 18, 21]. Diese Materialien wären aus denselben Gründen wie die Aerogele aus Erdalkalicarbonaten – Kompatibilität zu zementären Systemen sowie einfache und günstige Edukte – von Bedeutung für Bauanwendungen.

Speziell zwei Berichte über einen NiO-CaO-Photokatalysator für sichtbares Licht erschienen interessant [17, 18]. Die Herstellung des Photokatalysators erfolgte dort nach einem einfachen Verfahren, ausgehend von einer Nickelnitrat/Calciumnitrat-Lösung, aus der mit Natronlauge die entsprechenden Hydroxide gefällt und anschließend zu dem NiO-CaO-Photokatalysator calciniert wurden. In diesen Publikationen wurde reines CaO als Vergleichsmaterial geprüft und auch hier von einer deutlichen Aktivität beim Abbau des Modellfarbstoffs Methylenblau in sichtbarem Licht berichtet. Jedoch blieb die Entfärbung von Methylenblau der einzige Befund, der zu der Annahme der photokatalytischen Aktivität führte. Der vollständige Abbau des Farbstoffs wurde nicht nachgewiesen und auch auf den Mechanismus wurde nicht näher eingegangen.

Daraus leitete sich die Aufgabenstellung ab, den Farbstoffabbau in Anwesenheit von CaO und NiO-CaO näher zu untersuchen. Dabei sollte insbesondere geklärt werden, ob es bei der Entfärbung des Farbstoffs tatsächlich zu einem durch den Photokatalysator initiierten vollständigen Abbau kommt, und ob eine Aktivität im sichtbaren Licht vorhanden ist, so dass die Materialien als Photokatalysatoren im Baubereich eingesetzt werden könnten.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Aerogele

2.1.1 Einführung und Definitionen

Aerogele können zunächst als 3-dimensionale Netzwerke von Nanopartikeln angesehen werden, welche mit Luft gefüllt sind. Dieser nanoporöse Aufbau führt zu einzigartigen Eigenschaften (siehe **Kapitel 2.1.5**), jedoch ist die Herstellung eines solchen Netzwerks nicht trivial (siehe **Kapitel 2.1.3** und **2.1.4**). Bevor auf diese Aspekte näher eingegangen wird, sollen zunächst einige grundlegende Begriffe definiert werden.

Grundlage für die Herstellung eines Aerogels ist in den meisten Fällen ein Sol. Dabei handelt es sich um eine stabile Dispersion von Nanopartikeln in einem Lösemittel. Deren Größenbereich kann sich bis zu einigen hundert Nanometern erstrecken, liegt meist jedoch unter 100 nm. Die Stabilisierung solcher auch als Kolloide (von griechisch κολλα = „Leim“) bezeichneten Systeme resultiert dabei aus der Oberflächenladung der Partikel. Diese entsteht beispielsweise durch Protonierung oder Deprotonierung von chemischen Gruppen an der Partikeloberfläche, Anlagerung von Ionen aus der umgebenden Lösung oder ungleichmäßiges Lösungsverhalten von Oberflächenatomen und führt (bei gleichen Partikeln bzw. gleichem Vorzeichen der Oberflächenladung) zur elektrostatischen Abstoßung der Partikel untereinander. Eine experimentell zugängliche Größe für die Oberflächenladung von Partikeln ist das *Zetapotential*. Dessen Bestimmung liefert eine Abschätzung der Stabilität eines Sols. Von einem stabilen Sol kann etwa ab einem Wert von 30 mV ausgegangen werden [22]. Die Oberflächenladung der Partikel ist stark vom pH-Wert und Elektrolytgehalt der umgebenden Lösung abhängig.

Wird die Stabilisierung der Partikel vermindert, beispielsweise durch Ändern des pH-Werts bis zum Erreichen des isoelektrischen Punkts, Erhöhung der Elektrolytkonzentration (Verringerung des Zetapotentials durch vermehrte Anlagerung von Gegenionen) oder Eindampfen (Annäherung der Partikel), können diese miteinander in Wechselwirkung treten. Diese Wechselwirkungen können

physikalischer Natur sein, es können sich aber auch kovalente chemische Bindungen zwischen den Partikeln ausbilden, beispielsweise Si-O-Si-Bindungen zwischen Silicapartikeln. Häufig bildet sich dabei eine Vielzahl von Agglomeraten, was makroskopisch als Ausflocken der Feststoffteilchen beobachtet wird. In einigen Systemen kann sich unter spezifischen Bedingungen (Partikelgrößen, Feststoffgehalt, pH-Wert etc.) ein zusammenhängendes dreidimensionales Partikelnetzwerk bilden, welches mit Lösemittel gefüllt ist. Man spricht dann von einem Gel, derartige Prozesse werden als Sol-Gel-Prozesse bezeichnet. Das Aussehen eines solchen Gels entspricht dem von Gelen die man aus dem Alltag kennt, wie Götterspeise oder diversen Kosmetika. Je nach enthaltenem Lösemittel können Gele in Aqua- oder Alkogele eingeteilt werden. **Abbildung 2.1** zeigt den Sol-Gel-Übergang eines Calciumcarbonat-Sols mit Partikelgrößen um 10 nm.

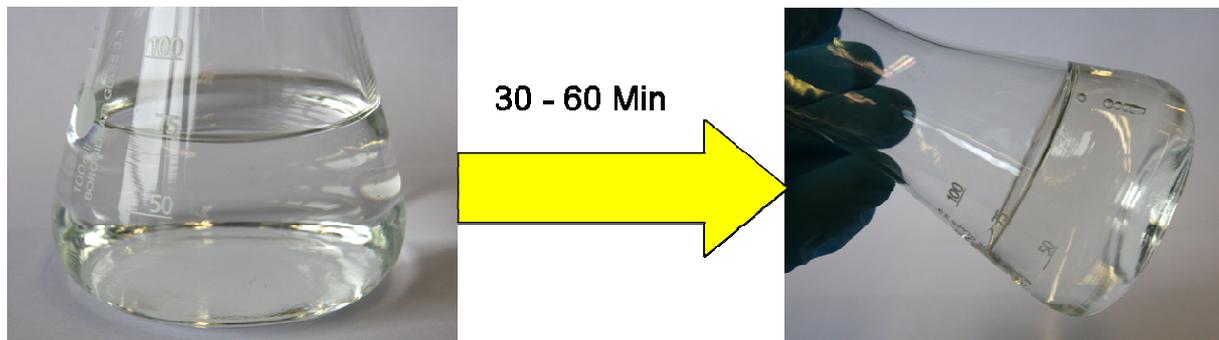


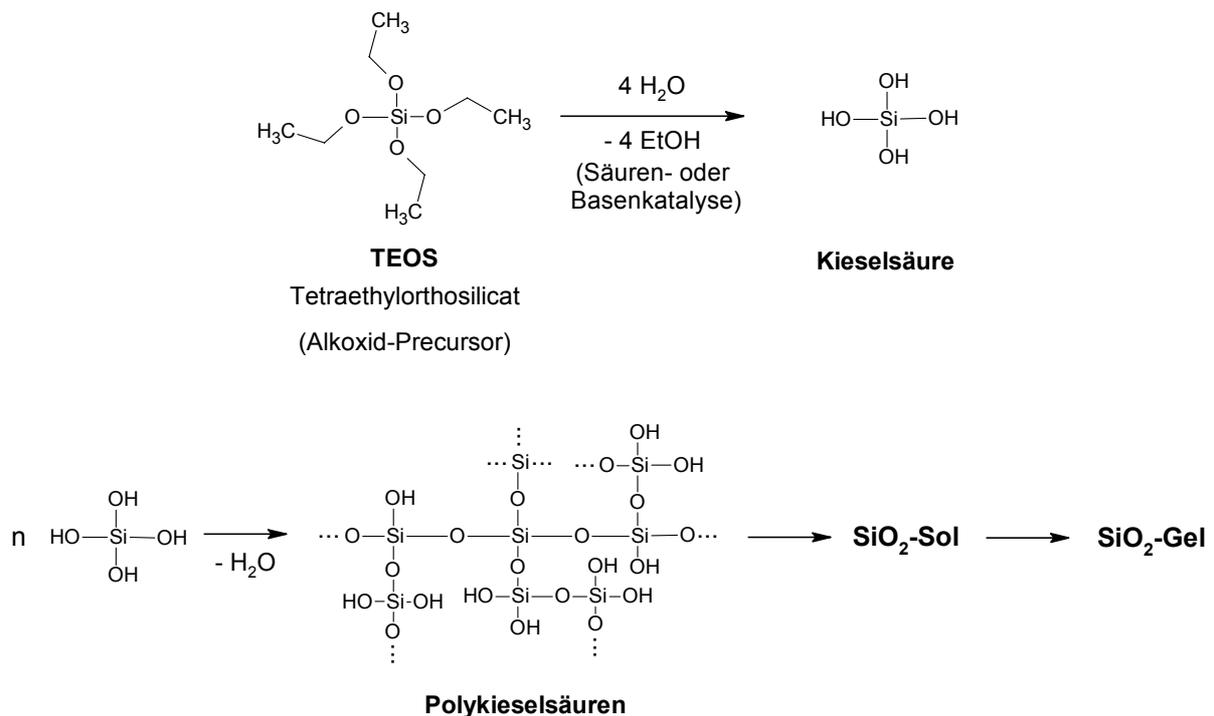
Abbildung 2.1: Gelierung eines Calciumcarbonat-Sols; aufgrund der geringen Partikelgrößen von unter 10 nm erscheinen Sol und Gel transparent

Aus einem Gel kann das Lösemittel durch unterschiedliche Trocknungsverfahren entfernt werden. Bei einem einfachen Verdampfen des Lösemittels unter Normalbedingungen kollabiert das Netzwerk meist. Das Trocknungsprodukt wird dann als Xerogel bezeichnet. Von einem Aerogel dagegen spricht man, wenn ein Trocknungsverfahren gewählt wird, bei dem das nanoporöse Netzwerk erhalten bleibt.

2.1.2 Herstellung der Gelvorstufen

Aerogele wurden bereits aus einer Reihe verschiedener Materialien hergestellt, wobei Silica-Aerogele die am besten untersuchten Vertreter darstellen.

Wie zuvor geschildert wird ein Aerogel durch Trocknung eines lösemittelgefüllten Gels hergestellt. **Schema 2.1** zeigt die Herstellung eines Silicagels ausgehend von Tetraethylorthosilicat (TEOS). Durch säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse entsteht zunächst Kieselsäure. Diese reagiert in einer Kondensationsreaktion und bildet Oligomere, welche zu einem SiO_2 -Netzwerk polymerisieren. Die entstehenden Partikel verbrücken untereinander über kovalente Si-O-Si-Bindungen und bilden so ein Gel. Über ähnliche Reaktionen ausgehend von Metallalkoxiden wurden Aerogele aus Metalloxiden wie TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_2 oder Nb_2O_5 hergestellt [9].



Schema 2.1: Herstellung eines Silicagels ausgehend von Tetraethylorthosilicat; zunächst erfolgt eine säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse, anschließend kondensiert die gebildete Kieselsäure zu Polykieselsäure und weiter zum SiO_2 -Sol bzw. -Gel

Die Herstellung von Aerogelen ist aber bei weitem nicht auf Metalloxide beschränkt. Ebenfalls wurden bereits rein organische Aerogele durch basenkatalysierte (Na_2CO_3 oder NaOH) Polymerisation von Resorcin/Formaldehyd oder Melamin/Formaldehyd dargestellt [9, 23]. Die Polymere bilden dabei vernetzte nanoskalige Cluster, deren Größe sich über die Katalysatormenge steuern lässt.

Organisch/anorganische Hybrid-Aerogele sind durch Modifikation der Partikeloberflächen oxidischer Gele zugänglich [24]. In der Regel findet die

Modifikation des Gels bereits vor der Trocknung statt. Das wichtigste Beispiel hierfür ist die in **Kapitel 2.1.4** vorgestellte Hydrophobierung von Silicagelen. Des Weiteren kann beispielsweise durch den Einbau von „Spacern“, Silanen mit unterschiedlichen organischen Gruppen, die Struktur von Silicagelen gezielt beeinflusst werden.

Durch Pyrolyse von organischen Aerogelen unter Inertgas können Kohlenstoffaerogele hergestellt werden [25]. Auf deren spezielle Anwendungen wird in **Kapitel 2.1.6** eingegangen. Auch Gele aus vernetzten funktionalisierten Kohlenstoff-Nanoröhren wurden bereits hergestellt und mittels Gefriertrocknung in Aerogele mit extrem geringen spezifischen Dichten (4 mg/cm^3) überführt (siehe **Abbildung 2.2**) [26]. Besonders interessante Eigenschaften von Aerogelen aus Kohlenstoff-Nanoröhren sind deren mechanische Flexibilität sowie das Auftreten einer Aktuation beim Anlegen einer Spannung an dünne Aerogel-Schichten [27].

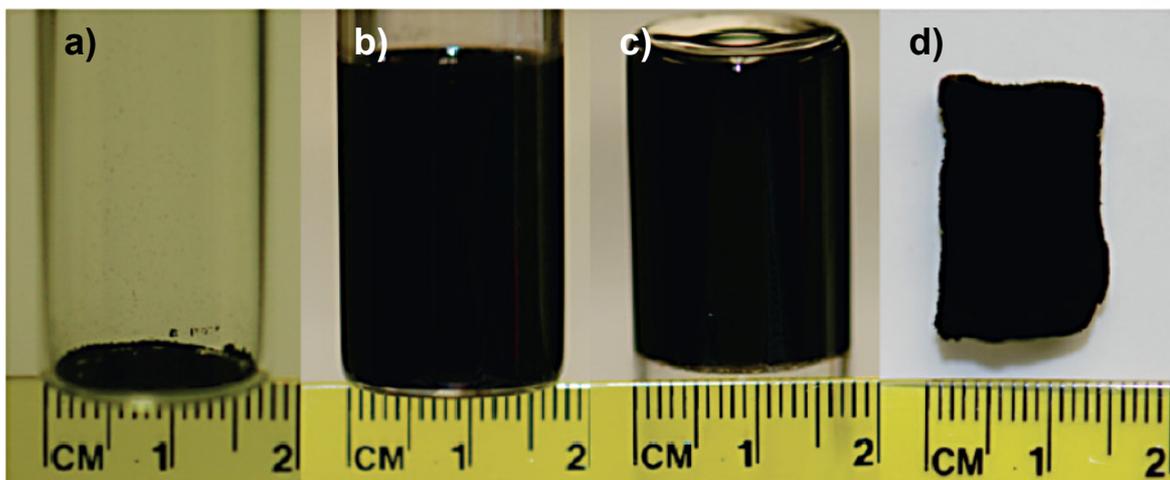


Abbildung 2.2: Herstellungsschritte eines Aerogels aus funktionalisierten Kohlenstoff-Nanoröhren (a) durch Dispergierung (b), Gelierung (c) und Gefriertrocknung des Gels (d) [26]

2.1.3 Überkritische Trocknung

Zentrale Bedeutung für die Qualität und Eigenschaften der Aerogele hat das Trocknungsverfahren. Beim einfachen Verdampfen des Lösemittels kollabiert das Netzwerk aus Nanopartikeln in den meisten Fällen. Diese Zerstörung der ursprünglichen Struktur ist eine Folge der mechanischen Spannungen, die sich an den Phasengrenzflächen in den Poren bilden (siehe **Abbildung 2.3**). In den Poren

selbst entstehen Kräfte durch die Oberflächenspannung des Lösemittels. Dieses verdampft aus großen Poren schneller als aus kleinen und die Trocknung schreitet im äußeren Bereich schneller voran als im Inneren des Gelkörpers. Somit ist das gesamte, meist recht fragile, Netzwerk ungleichmäßigen Spannungen ausgesetzt, die zunächst zur Schrumpfung des Gels und im weiteren Verlauf zur Rissbildung führen. Ein solches Xerogel weist in der Regel nicht die typischen Eigenschaften eines Aerogels auf.

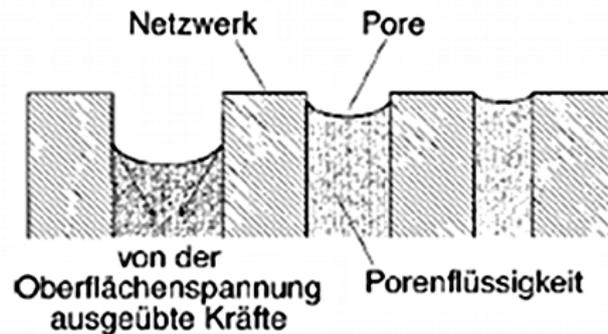


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der verdampfenden Porenflüssigkeit in unterschiedlich großen Poren eines Gels bei konventioneller Trocknung; die entstehenden Spannungen führen zur Zerstörung des Gelnetzwerks [9]

Die Problemstellung bei der Aerogelherstellung ist folglich, das Gel auf eine Art zu trocknen, bei der das Netzwerk keinen zu großen Spannungen ausgesetzt wird.

Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die „überkritische Trocknung“, bei der sich die Porenflüssigkeit des Gels zum Zeitpunkt des Ablassens im überkritischen Zustand befindet. Dabei entstehen keine Phasengrenzen, somit ist die mechanische Belastung des Netzwerks minimiert. Dieses Verfahren wurde bereits 1931 von SAMUEL KISTLER entwickelt [6, 7].

Gele, welche aus Alkoxiden hergestellt wurden, enthalten einen Alkohol als Lösemittel. Prinzipiell kann dieser in einem Autoklaven direkt in den überkritischen Zustand gebracht werden. Jedoch ist dies mit Gefahren verbunden, da der brennbare Alkohol unter hohen Drücken und Temperaturen gehandhabt werden muss (kritische Konstanten für Methanol: $p_{\text{krit}} = 81 \text{ bar}$, $T_{\text{krit}} = 240 \text{ °C}$). Deutlich sicherer in der Handhabung ist überkritisches CO_2 . Hier besteht im Gegensatz zu Alkoholen keine Explosionsgefahr, die kritischen Konstanten liegen bei 31 °C und 73 bar . Deshalb wird bei der überkritischen Trocknung im Labor meist die Variante

bevorzugt, das Lösemittel im Gel zunächst im Autoklaven gegen flüssiges CO₂ auszutauschen, dieses anschließend in den überkritischen Zustand zu bringen und abzulassen.

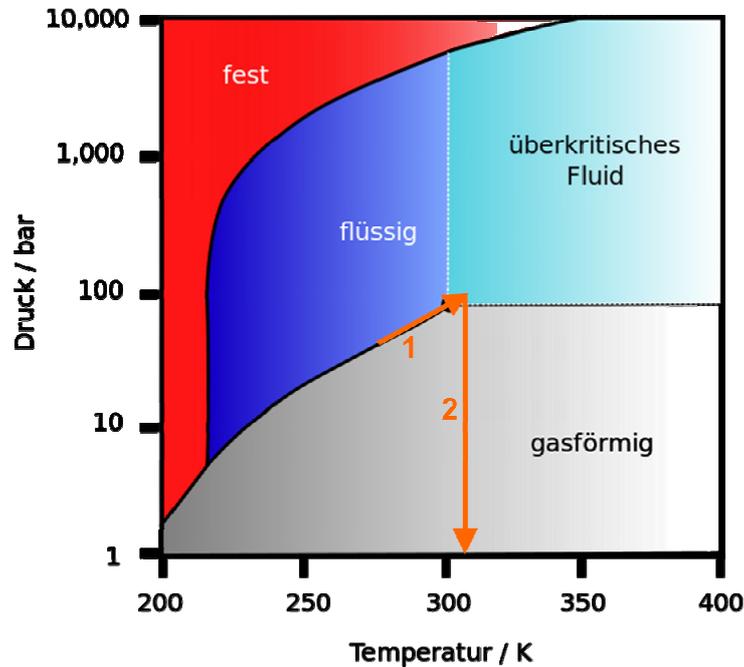


Abbildung 2.4: Phasendiagramm von Kohlendioxid; eingezeichnet sind die Vorgänge bei der überkritischen Trocknung: 1. Temperatur-/Druckerhöhung bis zum Erreichen des überkritischen Zustands; 2. Isothermes Ablassen des Kohlendioxids [28];

Abbildung 2.4 verdeutlicht die Vorgänge bei der Durchführung einer überkritischen Trocknung mit CO₂: Nach dem Lösemittelaustausch wird die Temperatur im Autoklaven erhöht, wobei gleichzeitig der Druck isochor ansteigt. Nach Überschreiten des kritischen Punkts werden diese Bedingungen für eine Stunde zur Gleichgewichtseinstellung gehalten. Anschließend wird das überkritische CO₂ isotherm abgelassen, dabei erfolgt ein direkter Übergang vom überkritischen in den gasförmigen Zustand. Mit dieser Methode können hochwertige Aerogelmonolithe im Labormaßstab hergestellt werden.

2.1.4 Industrielle Trocknungsmethoden

Die zuvor beschriebene überkritische Trocknung stellt meist die Methode der Wahl zur Aerogelherstellung im Labor dar, und auch industriell wird sie beispielsweise von

Aspen Aerogels Inc. (USA) eingesetzt [29]. Hier wird das Silicagel wie in **Schema 2.1** gezeigt von TEOS ausgehend hergestellt und nach dem Lösemittelaustausch gegen Kohlendioxid überkritisch getrocknet. Optional erfolgt die Gelierung bereits innerhalb einer Vliesmatte zur Herstellung eines Dämmvlieses (siehe **Abbildung 2.7**).

Häufig werden im Industriemaßstab jedoch weniger gefährliche sowie zeit-, energie- und apparativ aufwendige Trocknungsverfahren bevorzugt. Für Silica-Aerogele wurden bereits Methoden zur „unterkritischen“ Trocknung entwickelt.

Eine Möglichkeit, das Silica-Gelnetzwerk für eine Trocknung unter Normalbedingungen zu modifizieren, besteht in der Silylierung der Si-OH-Gruppen an den Oberflächen der Partikel im Gel, beispielsweise mit Chlortrimethylsilan (siehe **Abbildung 2.5**). Dadurch wird verhindert, dass zwischen den sich annähernden Porenwänden während der Trocknung Si-O-Si-Brücken gebildet werden. Somit ist die auftretende Schrumpfung zu einem gewissen Teil reversibel, weshalb das Verfahren als „Spring-Back“-Methode bezeichnet wird. Die Wahl eines Lösemittels mit geringer Oberflächenspannung wie z.B. Pentan führt dabei zu einer Minimierung der Kräfte auf das Gelnetzwerk. Dieses Trocknungsverfahren wurde 1992 von SMITH, BRINKER und DESPHANDE entwickelt [30].

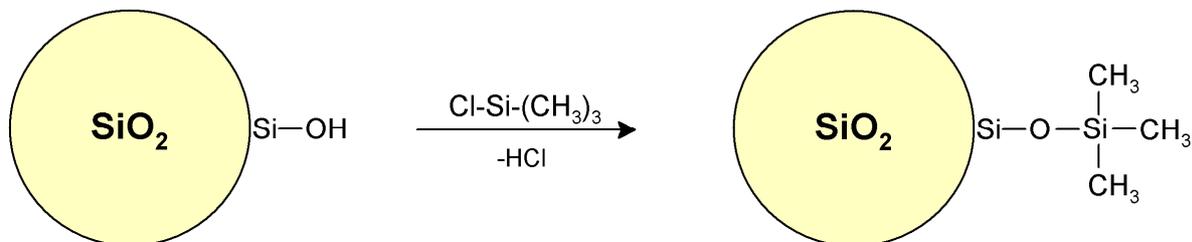


Abbildung 2.5: Beispiel für die Silylierung der Silanolgruppen an den Partikeloberflächen in einem Silicagel mit Chlortrimethylsilan; das Gelnetzwerk wird dadurch für eine Trocknung unter Normalbedingungen stabilisiert

Eine Variante des Verfahrens wird von der *Cabot Corporation* (USA) zur Herstellung eines hydrophoben Aerogelgranulats (siehe **Abbildung 2.7**) eingesetzt. Das „nasse“ Silicagel wird dabei nicht aus einem Siliciumalkoxid, sondern durch Gelierung einer wässrigen Alkalisilikatlösung („Wasserglas“) hergestellt [31].

Wird die Gelierung der Silikatlösung in einer Emulsion mit einem organischen Lösemittel durchgeführt, können aufgrund der sphärischen Form der wässrigen

Tropfen sphärische Aerogelgranalien erhalten werden [32, 33]. Größere Monolithen sind über das Verfahren jedoch nicht zugänglich.

Eine Stabilisierung des Netzwerks, um eine Trocknung unter Normalbedingungen zu ermöglichen, ist auch das Ziel des Verfahrens nach EINARSRUD et al. [34]. Hier wird das nasse Gel in einer Tetraalkoxysilan-Lösung (also z.B. TEOS) gealtert. Während der Alterung kondensiert dieses in den kleinsten Poren des Gels und füllt sie mit Siliciumdioxid auf. Das Netzwerk wird dadurch widerstandsfähiger, jedoch geht auch ein Teil der Porosität verloren.

Einen weiteren interessanten Prozess zur Erhöhung der Stabilität von Silicagelen vor der Trocknung verfolgt derzeit *TWI Ltd.* (UK) im Rahmen des EU Förderprojekts *Hipin (high performance insulation based on nanostructure encapsulation of air)*. Durch Vorhydrolyse und -kondensation von TEOS wird dessen formaler SiO_2 -Gehalt erhöht und die erhaltenen Gele sind stabiler. Es wurden Aerogele mit typischen spezifischen Oberflächen um $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten, jedoch findet die Trocknung gegenwärtig noch überkritisch statt [35].

Generell sind Aerogele aus unterkritischen Trocknungsmethoden denen aus überkritischer Trocknung in ihren Eigenschaften unterlegen. Für industrielle Produkte reichen die Eigenschaften von unterkritisch getrockneten Aerogelen jedoch meist aus. Die Nachteile werden durch die höhere Wirtschaftlichkeit des Trocknungsprozesses überwogen.

2.1.5 Eigenschaften

Aus der nanoskaligen und hoch porösen Struktur von Aerogelen ergibt sich eine Reihe von einzigartigen Eigenschaften, welche Aerogele für unterschiedlichste Anwendungen interessant macht.

Der größte Teil eines Aerogels (bis zu 99,8 Vol.-%) besteht aufgrund der hohen Porosität aus Luft. Daraus resultiert, dass die Dichte von Aerogelen kaum höher als die Dichte von Luft ist. Aerogele gehören damit zu den leichtesten bekannten

Feststoffen. Die Gasmoleküle der Luft befinden sich dabei in Poren, deren Größenverteilung sich bis in den unteren Nanometer-Bereich erstreckt. Dies ist kleiner als die mittlere freie Weglänge von Gasmolekülen unter Normalbedingungen. Somit stoßen die Gasmoleküle eher mit Porenwänden als mit anderen Gasteilchen zusammen. Damit wird die Energieübertragung der Gasteilchen untereinander und somit der Wärmetransport im Aerogel stark vermindert. Dieser Mechanismus wird als KNUDSEN-Effekt bezeichnet [8]. Die Wärmeleitfähigkeit eines Aerogels liegt dadurch mit einer Wärmeleitfähigkeit λ von 10 – 15 mW/m·K sehr niedrig im Vergleich zu gängigen Wärmedämmmaterialien wie Styropor, deren Wärmeleitfähigkeiten um 30 mW/m·K liegen.

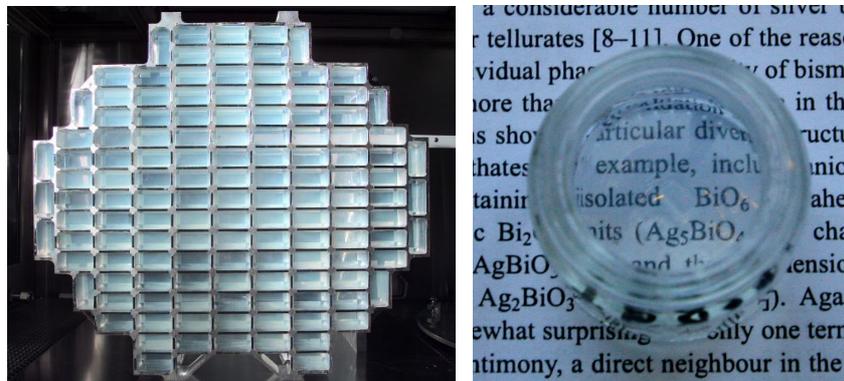


Abbildung 2.6: links: die extrem große innere Oberfläche von Aerogelen nutzt die NASA bereits zum Einsammeln von Kometenstaub (Abbildung: NASA); rechts: optische Transparenz eines 2 cm dicken Aerogels in einem Gläschen

Durch die geringen Größen der netzwerkbildenden Partikel im teils einstelligen Nanometerbereich ergibt sich in Verbindung mit der hohen Porosität eine außerordentlich hohe spezifische Oberfläche. Bei Silica-Aerogelen aus den vorgestellten Herstellungsverfahren werden typischerweise spezifische Oberflächen von mehr als 1000 m²/g erreicht.

Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm zeigen kaum Lichtstreuung, bei einer Größe von weniger als 1/20 der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts erscheinen sie sogar vollkommen transparent [36]. Daraus folgt die optische Transluzenz vieler Aerogele (siehe **Abbildung 2.6**). Je regelmäßiger das Netzwerk aufgebaut ist und je weniger Mikroporen es enthält, desto transparenter erscheint es.

Auch die akustischen Eigenschaften von Aerogelen sind interessant. Durch die Netzwerkstruktur erhält man im Aerogelkörper eine mit 100 – 300 m/s sehr niedrige Schallgeschwindigkeit verglichen mit anderen anorganischen Festkörpern [9].

Ein großer Nachteil in vielen Anwendungen ist jedoch die sehr geringe mechanische Stabilität von Aerogel-Monolithen. Bereits bei geringer mechanischer Belastung zerfallen diese zu feinstem Pulver. Wie später gezeigt stellt die Industrie deshalb hauptsächlich Aerogelgranulat und Aerogelvliese her (**Abbildung 2.7**).

2.1.6 Ausgewählte Anwendungen

Aerogele haben inzwischen vielfältige Anwendungen gefunden, deren Zahl ständig ansteigt. Im Folgenden werden einige interessante Einsatzmöglichkeiten dargestellt. Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich diese auf Silica-Aerogele, da diese am besten erforscht sind. Jedoch sollten sich viele Verwendungszwecke auch auf andere Aerogele übertragen lassen.

Bereits verbreitet ist die Anwendung als CHERENKOV-Detektoren, z.B. an Teilchenbeschleunigern. Bewegen sich geladene Teilchen in einem Festkörper mit einem bestimmten Brechungsindex schneller als das Licht (die Lichtgeschwindigkeit ist hier c/n), wird CHERENKOV-Strahlung emittiert, dabei entsteht sichtbares Licht. Durch die Wahl eines geeigneten transparenten Detektormediums lässt sich dieser Effekt nutzen, um festzustellen, wann Teilchen eine bestimmte kinetische Energie überschritten haben. Silica-Aerogele decken mit Brechungsindizes von 1 – 1,25 einen Bereich für hoch energetische Teilchen ab, der mit üblichen Detektormaterialien wie komprimierten Gasen oder Flüssigkeiten bisher nicht erreicht wurde. Zudem sind Festkörper leichter handhabbar als Gase oder Flüssigkeiten [37].

Die große spezifische Oberfläche mit gut zugänglichen verzweigten Porenräumen prädestiniert Aerogele als Adsorptionsmaterialien. Die NASA setzte Aerogele beispielsweise beim Einsammeln von kosmischem Staub ein (*Stardust*-Programm siehe **Abbildung 2.6**) [38]. Die mit hoher Geschwindigkeit auftreffenden Teilchen

werden vom Aerogel weich abgebremst und somit unversehrt für die Analytik erhalten.

Durch den Unfall auf der Ölplattform *Deep Water Horizon* im April 2010 mit dem anschließenden Austreten großer Mengen Öl in den Golf von Mexiko kamen Aerogele als Ölabsorber ins Gespräch [39, 40].

Hochporöse Materialien bieten sich auch für Anwendungen in der Katalyse an. Hier können zum einen viele Metalloxidkatalysatoren direkt als Aerogel hergestellt werden, zum anderen können Aerogele als Trägermaterialien eingesetzt werden [41].

Auch für Anwendungen im Bereich der Elektrotechnik und Elektronik lassen sich Aerogele nutzen. Besonders elektrisch leitfähige Kohlenstoff-Aerogele spielen hier eine Rolle. Sie können in Hochleistungs-Kondensatoren oder als Elektroden mit großer Oberfläche eingesetzt werden. Auch die Verwendung in Batterien wird bereits diskutiert [25, 37, 42, 43]. Organische Aerogele können aufgrund ihrer frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante in Tiefpassfiltern eingesetzt werden [44].

Das wirtschaftlich gesehen momentan größte Potential steckt jedoch in Anwendungen als hocheffektives Wärmedämmmaterial im Anlagenbau sowie im Bauwesen.

Im Anlagenbau werden Aerogele zur Isolation von Heißdampfleitungen, Kältetanks (z.B. für Flüssigstickstoff) und dergleichen eingesetzt. Spezielles Augenmerk liegt hier neben der reinen Isolierwirkung darauf, Oberflächen anfassbar zu machen, ohne dass es durch die sehr hohen oder tiefen Temperaturen zu Verletzungen kommt („safe to touch“). Hier spielt nicht allein die Oberflächentemperatur eine Rolle, sondern auch Eigenschaften wie die Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Dichte eines Materials. Aerogele stellen hier eindrucksvoll ihre herausragenden Eigenschaften unter Beweis. So kann z.B. eine 175 °C heiße Oberfläche mit einer 1 mm dünnen Aerogel-Ummantelung problemlos kurzzeitig angefasst werden, obwohl die gemessene Oberflächentemperatur noch 145 °C beträgt [45].

Auch im Baubereich haben sich bereits einige marktreife Produkte bewährt. Die Einsatzmöglichkeiten sind vielfältig, da neben der Wärmedämmung speziell im Baubereich auch die optische Transparenz von Aerogelen ausgenutzt werden kann. Es können also neben herkömmlichen opaken Produkten wie Dämmmatten auf Basis von Aerogelen (siehe **Abbildung 2.7** links) auch tageslichtdurchlässige Paneele gefertigt werden.



Abbildung 2.7: Kommerzielle Produkte zur Wärmedämmung auf Basis von Silica Aerogelen; links: Aerogel-Vliesmatten (*Spaceloft*[®], *Aspen Aerogels Inc.*, USA); rechts: transluzentes Aerogelgranulat als Einblasdämmstoff (*Lumira*[®], *Cabot Corporation*, USA); (Herstellerfotos)

Die Ausnutzung von Tageslicht ist ein wertvoller Zusatznutzen zu der wärmedämmenden Wirkung. Da die Herstellung großer Aerogelplatten mit hohen Kosten verbunden ist, werden hier Aerogelgranulate (siehe **Abbildung 2.7** rechts) verwendet und als Füllung in ein Isolierglassystem eingebracht. Die Herstellung eines Granulats ist im Gegensatz zur Fertigung großer rissfreier Platten auch mit Methoden der unterkritischen Trocknung (**Kapitel 2.1.4**) zu bewerkstelligen und dadurch wesentlich wirtschaftlicher. Durch die Streuung des einfallenden Tageslichts wird eine diffuse und blendfreie Beleuchtung erreicht, wobei ein starkes Aufheizen des Raums im Sommer durch die Dämmwirkung vermieden wird.

Tageslichtsysteme auf Aerogelbasis sind prädestiniert für größere Hallen, wie erste Projekte in Sporthallen, Bibliotheken oder ähnlichen öffentlichen Gebäuden zeigen (siehe **Abbildung 2.8**). Sogar eine Forschungsstation in den extremen Bedingungen der Antarktis (*Halley VI*) wurde bereits mit Aerogelfenstern ausgestattet.

Im Bereich der Wanddämmung liegen die Vorteile von Aerogelen gegenüber gebräuchlichen Dämmmaterialien wie Polystyrol (Styropor) in deutlich geringeren Materialdicken bei gleicher Dämmwirkung, einer umweltfreundlicheren Entsorgung sowie im Brandschutz.

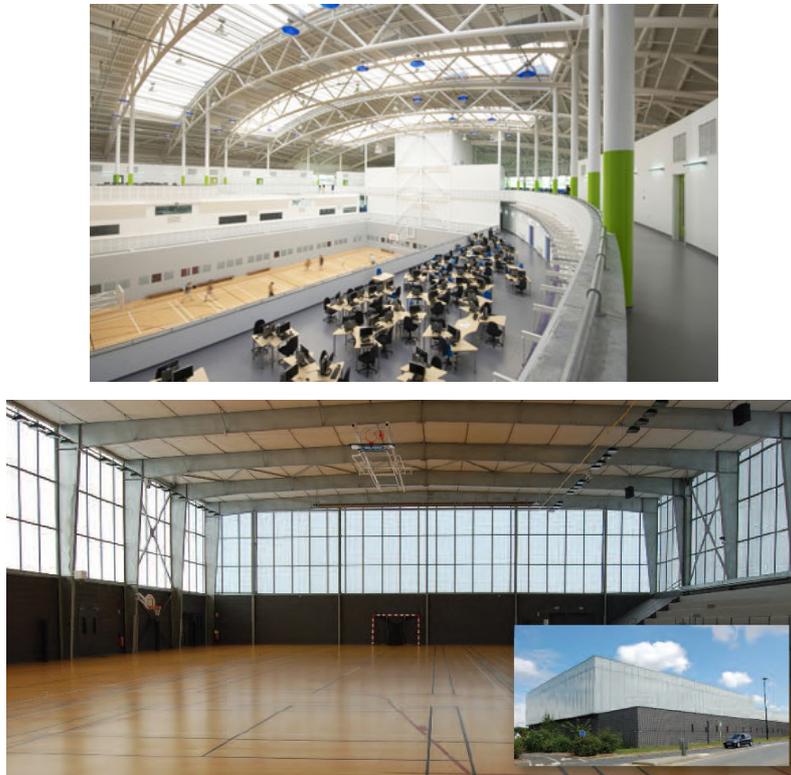


Abbildung 2.8: Beispiele für Anwendungen von Aerogelen in tageslichtdurchlässigen Dämmpaneelen (Fotos: Cabot Corporation)

Die aktuelle Forschung beschäftigt sich damit, Aerogelgranulat direkt in zementäre Baustoffe wie Beton oder Fassadenputz einzubringen [46, 47]. Damit ist das Aufbringen einer zusätzlichen Dämmschicht überflüssig. Speziell die Verwendung eines Dämmputzes eignet sich für die Sanierung von Altbauten, bei denen sich das Aufbringen von Dämmplatten aus Gründen der Ästhetik und des Denkmalschutzes mitunter verbietet. Der Hochleistungsdämmputz *Fixit 222*[®], welcher in Kooperation von *EMPA* (Dübendorf, Schweiz) und der *Fixit AG* (Holderbank, Schweiz) entwickelt wurde, basiert auf dem Zusatz von Silica-Aerogel und wird seit zwei Jahren erfolgreich in der Schweiz eingesetzt.

Solche Anwendungen stellen spezielle Anforderungen an die verwendeten Aerogele. Zum einen ist eine gewisse mechanische Stabilität unerlässlich, um eine Zerstörung des Aerogels während der Verarbeitung des Baustoffs zu vermeiden, zum anderen

muss das Aerogel aus chemischer Sicht kompatibel mit dem zementären System sein, im besten Fall völlig inert.

Für Silica ist dies nur begrenzt der Fall. Hohe Anteile an amorphem Siliciumdioxid im Zement können zur Alkali-Kieselsäure-Reaktion führen [48]. Dabei entsteht aus Silica zusammen mit Alkalihydroxiden aus der Porenlösung des Zements ein quellfähiges Alkali-Kieselsäure-Gel. Beim Aufquellen entstehen Risse im Zement und das Bauteil wird dadurch geschädigt. Deshalb können für Anwendungen in diesem Bereich andere Aerogelmaterialien vorteilhaft sein.

2.1.7 Sole, Gele und Aerogele der Erdalkalicarbonate

Während Metalloxide die größte Gruppe von Aerogelmaterialien bilden, waren Aerogele aus Carbonaten bis vor einigen Jahren völlig unbekannt. Erdalkaliverbindungen spielen generell kaum eine Rolle als Sol-Gel-Materialien. Dabei wurde bereits in den frühen 1900er-Jahren von Solen und Gelen der Erdalkaliverbindungen berichtet [49-52]. Die Autoren gingen hier von alkoholischen Lösungen der jeweiligen Oxide aus und stellten durch Umsetzung mit verschiedenen Säuren die jeweiligen Erdalkalisalze her, welche in kolloider oder „gallertartiger“ Form erhalten wurden.

Besonders interessant erschienen dabei Berichte über die Herstellung eines Calciumcarbonat-Sols, welches in der Lage war ein Gel zu bilden.

Der entsprechende Prozess wurde später im Rahmen einer Diplomarbeit von Z. ZHANG am Lehrstuhl für Bauchemie der TU München wieder aufgegriffen. Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus wurde aufgeklärt und ein Calciumcarbonat-Aerogel hergestellt [11, 19, 20]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, diesen Prozess auf andere Erdalkalicarbonate zu übertragen.

2.2 Photokatalyse im Baubereich

2.2.1 Einführung

Seit FUJISHIMA und HONDA 1972 von der photokatalytischen Wasserspaltung an einer TiO_2 -Elektrode berichteten [12], findet das Gebiet der Halbleiter-Photokatalyse enorme Beachtung. Bald darauf gelang die Photooxidation organischen Materials mit Hilfe von Titandioxid [53, 54]. Hier liegt das Interesse der Bauindustrie an der Halbleiter-Photokatalyse begründet, da sich die Möglichkeit bietet, mit Hilfe eines Photokatalysators und dem natürlichen Licht selbstreinigende Materialien zu entwickeln.

Dabei ist anzumerken, dass der Begriff „Photokatalyse“ streng genommen so nicht korrekt ist, da er impliziert, dass das Licht als Katalysator wirkt, was jedoch nicht der Fall ist. Wie im Folgenden dargestellt, „reagieren“ Photonen mit dem Halbleiter, und dieser wirkt als Katalysator. Treffend wäre somit die Bezeichnung „katalytisch beschleunigte Photoreaktion“. Da sich der prägnante Begriff „Photokatalyse“ aber in Industrie und Fachliteratur durchgesetzt hat, wird er auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

2.2.2 Halbleiter für die Photokatalyse

Abbildung 2.9 zeigt vereinfacht die Überlagerung der Energieniveaus der einzelnen Baueinheiten (Atome, Moleküle) eines Partikels mit steigender Anzahl an Einheiten. Ab einer Anzahl von 2000 bilden sich aus den diskreten Energieniveaus breite Energiebänder aus.

Das höchste besetzte Band wird dabei als Valenzband bezeichnet, das niedrigste unbesetzte als Leitungsband. Wie in **Abbildung 2.9** gezeigt, wird der Abstand zwischen den Bändern mit steigender Zahl von Untereinheiten immer kleiner.

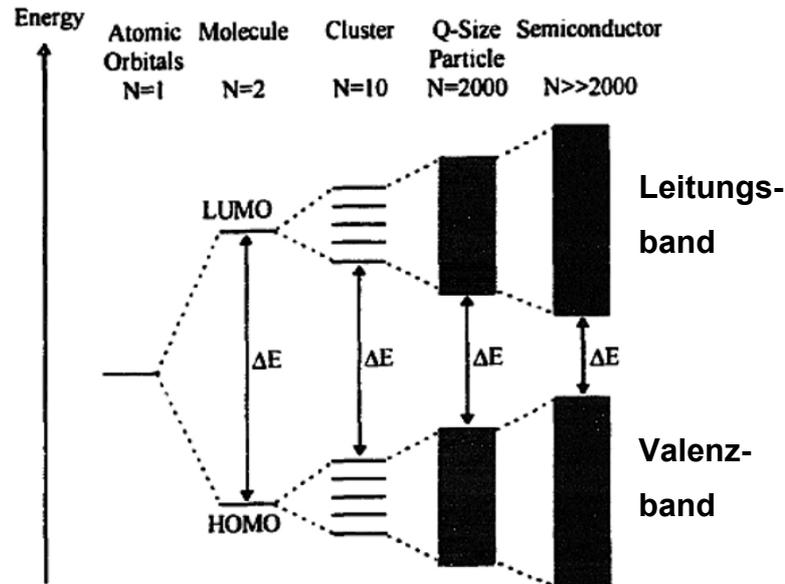


Abbildung 2.9: Entwicklung der Energieniveaus mit steigender Anzahl der Baueinheiten vom HOMO/LUMO eines Moleküls bis zu den Energiebändern beim Halbleiter [13]

Die Lage dieser Energiebänder zueinander bestimmt die elektrischen Eigenschaften eines Materials. Überlappen sie sich, sind die Elektronen frei beweglich und das Material ist elektrisch leitfähig (z.B. in Metallen). Bei einem elektrischen Nichtleiter hingegen sind die Bänder von einer unüberwindbar großen Lücke getrennt, der „Bandlücke“.

Von einem Halbleiter spricht man, wenn diese Bandlücke durch Anregung überwunden werden kann, so dass das Material unter Anregung eine Beweglichkeit der Elektronen zeigt. Liegt die Energiedifferenz dabei im Bereich des sichtbaren Lichts oder des nahen UV-Lichts (350 – 700 nm Wellenlänge entsprechen ca. 1,77 – 3,54 eV Energie), so kann die Anregung durch ein Photon der entsprechenden Energie erfolgen und es liegt ein „Photohalbleiter“ (wie z.B. TiO_2) vor.

Viele Halbleiter haben Bandlücken in dieser Größenordnung, wie z.B. TiO_2 (Anatas 3,2 eV, Rutil 3,0 eV), SrTiO_3 (3,2 eV), ZnS (3,6 eV), ZnO (3,2 eV), WO_3 (2,7 eV) oder Fe_2O_3 (2,2 eV) [13, 55].

Für die Anwendung als Photokatalysator zum Schadstoffabbau ist jedoch nicht nur die Größe der Bandlücke wichtig, sondern auch ihre energetische Lage gegenüber der Normalwasserstoffelektrode, wie im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

Elektron (h^+) im Valenzband und ein überschüssiges Elektron (e^-) im Leitungsband. Neben der spontanen Rekombination des Paares im Inneren oder an der Oberfläche des Halbleiterpartikels ((a) und (b) in **Abbildung 2.10**) können auch Reaktionen mit oberflächenadsorbierten Spezies stattfinden, welche für den photokatalytischen Prozess von Bedeutung sind. Das Elektron kann dabei von einem Elektronenakzeptor aufgenommen werden (Photoreduktion $A \rightarrow A^-$, (c) in **Abbildung 2.10**), das „Elektronenloch“ durch einen Elektronendonator aufgefüllt werden (Photooxidation $D \rightarrow D^+$, (d) in **Abbildung 2.10**).

Als Elektronenakzeptoren kommen beispielsweise Sauerstoffmoleküle in Frage, welche dabei zu Superoxidionen O_2^- reduziert werden. Organische Moleküle können unter Bildung von Radikalen ($R\cdot$) Elektronen abgeben, Hydroxidionen zu Hydroxylradikalen ($HO\cdot$) reagieren. Diese Spezies, vor allem Superoxidionen und Hydroxylradikale, sind sehr reaktiv und können organisches Material vollständig zu CO_2 und Wasser oxidieren. **Abbildung 2.11** gibt einen Überblick über weitere mögliche Reaktionswege der photokatalytisch erzeugten Spezies.

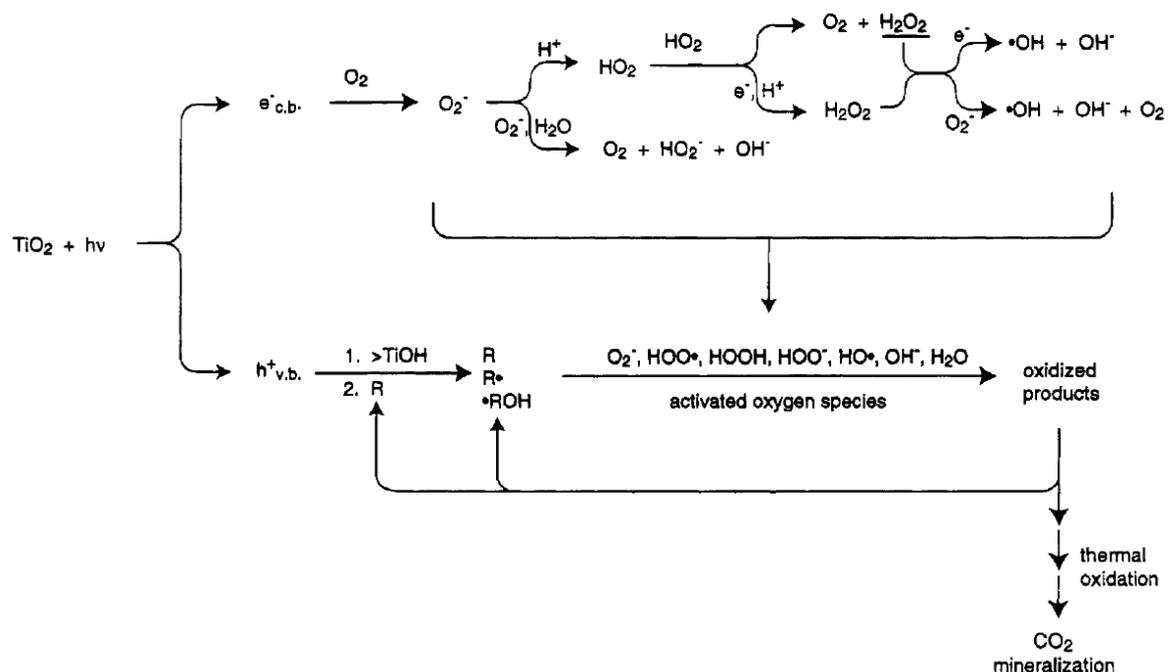


Abbildung 2.11: Zusammenfassung der Reaktionswege, die zum Abbau organischer Moleküle bei der Photokatalyse mit Titandioxid führen [13]

Bei lichtabsorbierenden Molekülen wie beispielsweise Farbstoffen kann parallel zu den dargestellten Reaktionen am angeregten Halbleiter auch der Fall eintreten, dass

zunächst das organische Molekül vom Licht angeregt wird, und dann mit dem Halbleiter im Grundzustand reagiert (**Abbildung 2.12**). Auch diese Reaktion führt zu reaktiven Sauerstoffspezies, wobei für die Anregung des Farbstoffs bereits sichtbares Licht ausreicht.

Farbstoffmoleküle werden häufig als Modellsubstanzen beim Testen von photokatalytisch aktiven Materialien verwendet, da deren Abbau sich analytisch einfach verfolgen lässt. Aussagekräftiger ist jedoch die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts (TOC-Wert) einer organischen Verbindung (z.B. Aceton oder Isopropanol) in wässriger Lösung im Verlauf der Photokatalyse. Im Falle eines wirksamen Photokatalysators muss der TOC-Wert letztlich auf Null abnehmen.

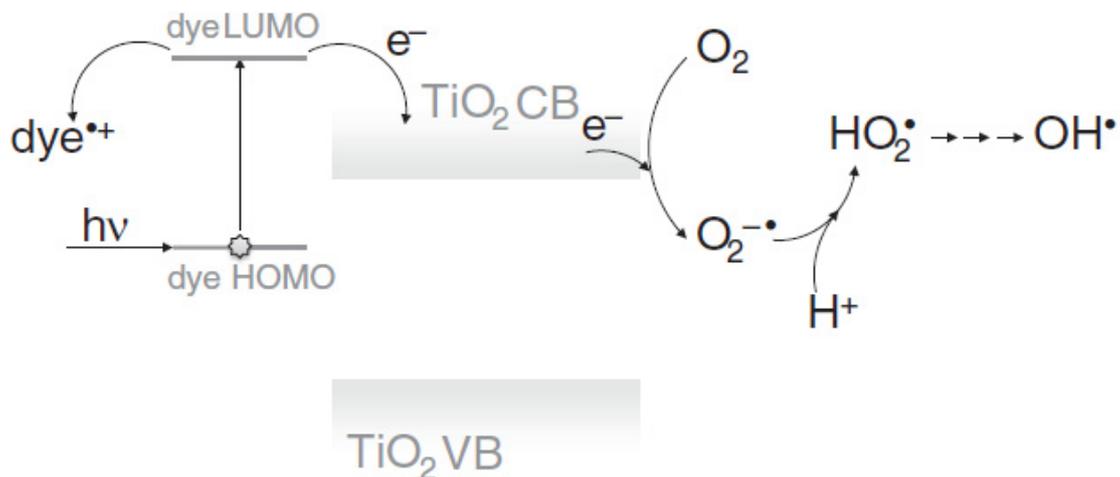


Abbildung 2.12: Anregung eines Farbstoffmoleküls und Reaktion mit Titandioxid im Grundzustand [15]

Bei der Wahl des geeigneten Halbleiters für die Photokatalyse ist wie zuvor angedeutet neben der Größe der Bandlücke auch ihre energetische Lage zu beachten (**Abbildung 2.13**) [14].

Damit eine Spezies von einem Elektron im Leitungsband photoreduziert werden kann, muss das Leitungsband ein negatives Potential aufweisen als das Reduktionspotential der Spezies. In der Grafik muss letzteres also tiefer liegen als die Kante des Leitungsbands.

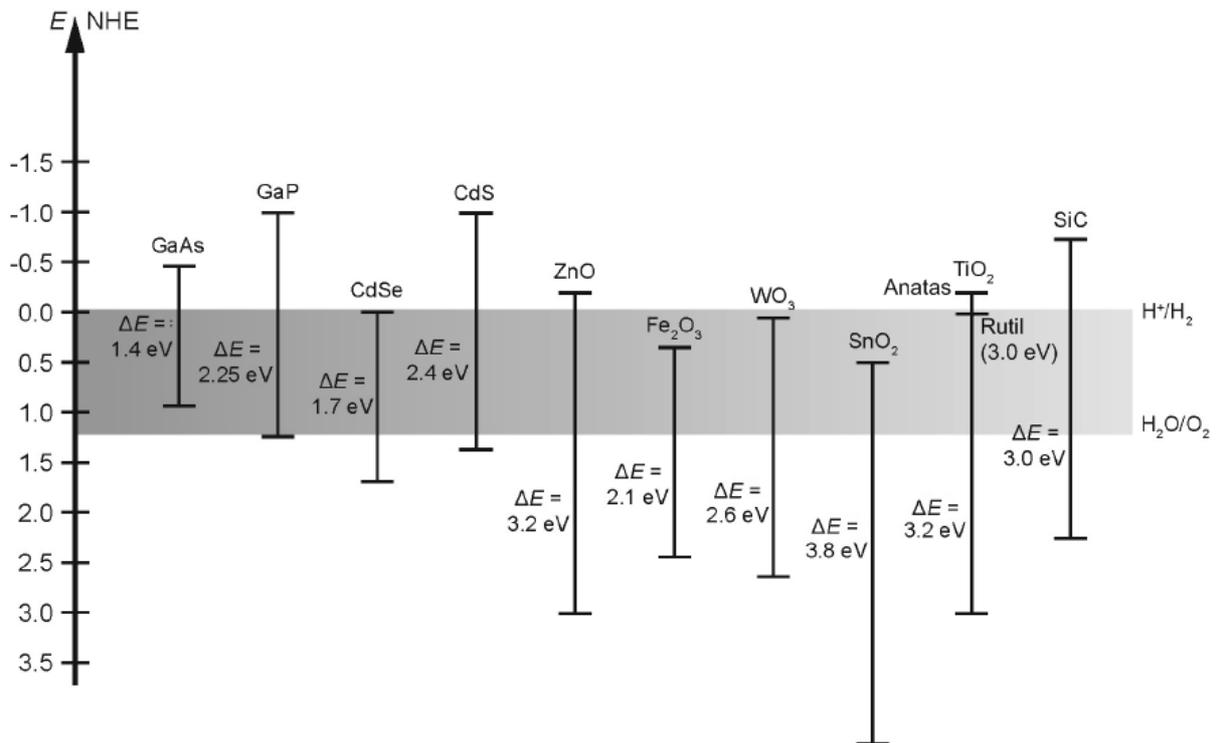


Abbildung 2.13: Überblick der Bandlücken diverser Halbleiter in Kontakt mit einer wässrigen Lösung bei pH 1 [55]

Für die Photooxidation einer Spezies durch Abgabe eines Elektrons an das Valenzband muss dieses ein stärker positives Potential aufweisen (in der Grafik also tiefer liegen) als das Oxidationspotential der entsprechenden Spezies.

Vereinfachend kann also zusammengefasst werden, dass sich die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Spezies, die mit dem Halbleiter wechselwirken sollen, innerhalb dessen Bandlücke befinden müssen. In der Grafik ist ersichtlich, dass mit Anatas (ebenso wie mit GaAs, GaP, CdS, ZnO und SiC) Protonen zu Wasserstoff reduziert werden können, nicht jedoch mit Rutil und den übrigen gezeigten Halbleitern. Das stärker negative Potential des Leitungsbands von Anatas erklärt also die bessere photokatalytische Aktivität im Vergleich zu Rutil.

2.2.4 Photokatalyse im sichtbaren Licht

Wie erwähnt liegt die Bandlücke von Anatas im Bereich von ultraviolettem Licht. Das bedeutet, dass Anatas in Baumaterialien nur im Außenbereich effektiv angewendet werden kann, da dort der UV-Anteil des Sonnenlichts zur Verfügung steht. Jedoch ist

dieser Anteil gemessen am gesamten Spektrum gering, im Innenbereich wird er durch herkömmliches Fensterglas fast vollständig eliminiert. Die Entwicklung photokatalytisch aktiver Materialien, welche in der Lage sind sichtbares Licht zu nutzen, ist deshalb von großem Interesse für industrielle Anwendungen.

Mittels verschiedener Verfahren kann die photokatalytische Aktivität von Titandioxid generell oder speziell im sichtbaren Licht erhöht werden. Ein weit verbreitetes Verfahren ist die Dotierung mit Fremdatomen.

Die Mechanismen, die zu der erhöhten katalytischen Aktivität führen sind nicht für jeden Dotanden im Detail aufgeklärt. Im Wesentlichen sind aber zwei Effekte dafür verantwortlich: So kann durch die Dotierung die spontane Rekombination der Elektron-Loch-Paare inhibiert werden, so dass diese für längere Zeitspannen zur Elektronenübertragung mit adsorbierten Spezies zur Verfügung stehen. Bei undotiertem Titandioxid beträgt die Lebenszeit eines Elektron-Loch-Paares lediglich 30 ns, durch Dotierung kann sie in den Bereich von Minuten bis Stunden erhöht werden [57]. Des Weiteren können durch die Dotierung neue Energieniveaus innerhalb der Bandlücke von Titandioxid eingebracht werden, welche bei geeigneter Lage zu einer Reaktivität mit Licht niedrigerer Energien führen können [58].

Frühere Arbeiten untersuchten hauptsächlich Übergangsmetalle wie Eisen, Chrom, Cobalt, Molybdän oder Vanadium als Dotanden, wobei sich häufig konträre Aussagen über deren Verbesserung oder Verschlechterung der katalytischen Eigenschaften des TiO_2 finden [13]. Teils wird auch die Aktivität gegenüber bestimmten Substraten verbessert, während sie sich gegenüber anderen verschlechtert. Neuer ist der Ansatz der Dotierung mit Nichtmetallen. Hier werden Stickstoff, Kohlenstoff, Bor, Schwefel oder Phosphor als Dotanden eingesetzt [59-63].

Auch die Abscheidung von Metallen oder Metalloxiden an der Oberfläche von Titandioxid kann zu einer Erhöhung der Lebenszeit von Elektron-Loch-Paaren und somit zu einer höheren photokatalytischen Aktivität im sichtbaren Licht führen. Gute Ergebnisse wurden hier beispielsweise mit Platin, Palladium, Silber, Gold, Kupfer oder Niob erzielt, ebenso mit WO_3 [64]. Die Abscheidung der Metalle erfolgt meist mittels Photoreduktion der entsprechenden Metallionen durch Titandioxid, häufig

unter Zugabe einer oxidierbaren organischen Verbindung. Ein Beispiel für eine solche Synthese, welche in eigenen Versuchen eine signifikante Verbesserung der Aktivität in sichtbarem Licht gezeigt hat, ist die Abscheidung von Gold durch UV-Bestrahlung von TiO_2 in einer AgNO_3 -Lösung in Anwesenheit von Isopropanol, wie sie von DEKANY et al. beschrieben wurde [64].

Des Weiteren kann die Effektivität von Titandioxid als Photokatalysator durch Immobilisation auf Trägermaterialien wie Ton, Silica oder Zeolithen erhöht werden, wobei der Effekt hier auf eine größere effektiv bestrahlte Oberfläche des Titandioxids im Vergleich zu einer Suspension beruht, da sich in einer Suspension Teilchen gegenseitig abschatten [57].

Besonderes Augenmerk gilt Materialien, die nativ eine Lichtabsorption im Sichtbaren zeigen und als Photokatalysatoren eingesetzt werden können. Neben TiO_2 -Kompositmaterialien wie TiO_2/CdS , TiO_2/WO_3 oder TiO_2/ZnO [57] werden auch viele von TiO_2 völlig unabhängige „visible-light photocatalysts“ in der Literatur beschrieben. Meist handelt es sich dabei um komplexe Oxide. Bi_2WO_6 , BiVO_4 , $\text{ZnBi}_{12}\text{O}_{20}$, CaBi_2O_4 , SrIn_2O_4 oder ZnGa_2O_4 [65-70] sind nur einige Beispiele. Immer wieder wird auch von „Photokatalysatoren“ berichtet, für die eine photokatalytische Wirkung äußerst überraschend erscheint, beispielsweise SrCO_3 (welches bei näherer Betrachtung der Synthesebedingungen sowie in eigenen Versuchen als SrO identifiziert wurde und keinerlei photokatalytische Aktivität zeigte) [21] oder ein NiO-CaO -„Photokatalysator“, der bereits durch einfaches mechanisches Mischen der Oxide hergestellt werden kann, wobei auch CaO allein einen signifikanten photokatalytischen Abbau des Modellfarbstoffs Methylenblau im sichtbaren Licht gezeigt haben soll [17, 18].

Dazu ist anzumerken, dass solche Berichte immer kritisch hinterfragt werden müssen. Wird die Entfärbung eines Farbstoffs als einziger Nachweis für eine photokatalytische Aktivität angeführt, muss dies keinesfalls bedeuten, dass eine Verbindung in der Lage ist, photokatalytisch eine große Zahl verschiedener Verschmutzungen und Schadstoffe abzubauen, wie es für Anwendungen im Bauwesen, der Abwasserbehandlung und dergleichen gefordert ist (siehe **Kapitel 4.3**). Es ist z.B. denkbar, dass derartige „Photokatalysatoren“ nur das chromophore System des Farbstoffs zerstören, das Molekül aber keineswegs zu CO_2 und H_2O abgebaut wird. In diesem Fall handelt es sich um eine photochemisch induzierte

Reaktion in einem Teilbereich des Farbstoffmoleküls, die auch spezifisch für bestimmte Farbstoffe sein kann.

2.2.5 Superhydrophilie bzw. Amphiphilie von Titandioxid

Neben dem photokatalytischen Abbau von Schadstoffen besitzt Titandioxid noch eine zweite, für die industrielle Anwendung interessante Eigenschaft, die im Allgemeinen als „Superhydrophilie“ bezeichnet wird. Dabei handelt es sich eigentlich um eine „Superamphiphilie“, wobei für die praktische Anwendung hauptsächlich die hydrophile Wirkung von Interesse ist.

Die Amphiphilie äußert sich darin, dass der Kontaktwinkel von Wasser oder auch organischen Flüssigkeiten auf einer Titandioxidoberfläche unter UV-Bestrahlung sehr klein wird ($< 10^\circ$). Damit bilden sich keine Tropfen auf der Oberfläche, sondern ein Film, welcher leicht von der Oberfläche abläuft (siehe **Abbildung 2.14**). Auch ein Beschlagen der Oberfläche wird dadurch verhindert.

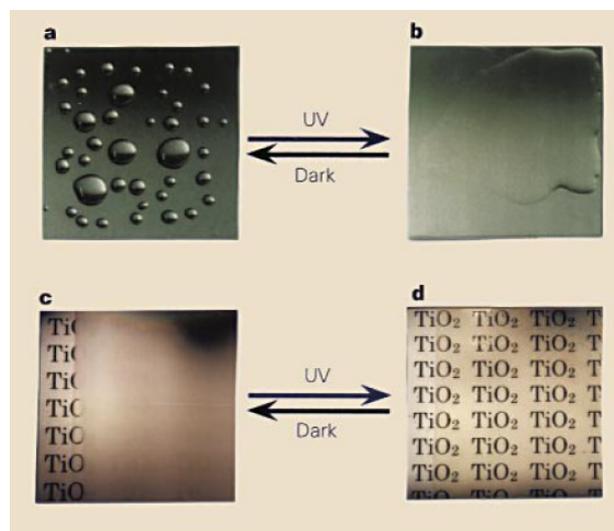


Abbildung 2.14: Makroskopische Erscheinung der Superhydrophilie an Titandioxid: Unter UV-Bestrahlung vermindert sich der Kontaktwinkel von Wasser an der Oberfläche, wodurch Tropfenbildung verhindert wird und ein Film entsteht [71]

Obwohl dieser Effekt bereits 1997 entdeckt wurde [71], ist seine Entstehung bis heute nicht im Detail verstanden. Es wird davon ausgegangen, dass bei der Bestrahlung mit UV-Licht durch photochemische Prozesse freie

Sauerstoffbindungsstellen an der TiO_2 -Oberfläche gebildet werden, wodurch Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduziert wird. An diesen Defektstellen findet eine dissoziative Adsorption von Wassermolekülen statt und es entstehen stark hydrophile Domänen, wohingegen die umgebenden Domänen lipophil bleiben. Es bildet sich ein „Schachbrettmuster“ von abwechselnd hydrophilen und lipophilen Domänen im Nanometerbereich aus. Ein auftreffender Wasser- oder Öltropfen erfährt deshalb eine zweidimensionale Kapillarwirkung und verteilt sich auf eine möglichst große Fläche, was makroskopisch als Filmbildung in Erscheinung tritt [72, 73].

2.2.6 Anwendungen im Baubereich und Umweltschutz

Photokatalysatoren können in verschiedenen Bereichen umweltfreundlicher Technologien eingesetzt werden. Bereits angesprochen wurde der Baubereich, wo sich vielfältige Einsatzmöglichkeiten ergeben.

Durch das Einbringen eines Photokatalysators in eine Oberfläche wird ein selbstreinigender Effekt erreicht, so dass beispielsweise Hausfassaden für lange Zeit sauber und ansehnlich bleiben. Entsprechende Fassadenfarben und Zemente mit Titandioxid (welche beispielsweise für Sichtbetonfassaden verwendet werden) sind bereits von vielen Herstellern erhältlich und werden bei Neubauten eingesetzt (siehe **Abbildung 2.15**). Die Superhydrophilie von Titandioxid unterstützt den selbstreinigenden Effekt zusätzlich, indem auch nicht vollständig abgebauter Schmutz durch Regenwasser leicht unterspült und abgewaschen werden kann.



Abbildung 2.15: Beispiele für moderner Architektur mit photokatalytisch ausgerüsteten Oberflächen (Fotos: *Italcementi Group*)

Durch Beschichtung von Fenstern für Gläser und Spiegel mit Nano-TiO₂ können diese mit Hilfe des Effekts der Superhydrophilie vor Beschlagen („Anti-Fogging“) und Verschmutzen geschützt werden, was besonders für den Automobilbau und Glasfassaden an Hochhäusern von Interesse ist. Durch die geringe Dicke im unteren Nanometerbereich bleibt die Beschichtung vollkommen transparent.

Wie in **Kapitel 1.1** (siehe auch **Abbildung 1.3**) beschrieben, können Photokatalysatoren auch Schadstoffe wie NO_x-Gase aus der Luft abbauen. So kann durch eine großflächige photokatalytische Ausrüstung von Fassaden, Straßenbelägen und Pflastersteinen die Schadstoffbelastung durch Autoabgase in Städten gesenkt werden [15, 16].

Auch das Raumklima in Innenräumen kann durch Photokatalyse verbessert werden. Hier werden Wandfarben mit modifiziertem Titandioxid (z.B. *StoColor Climasan*[®], Sto AG, Stühlingen) eingesetzt. Schadstoffe wie Formaldehyd, und auch Gerüche wie Zigarettenrauch oder Kochdunst werden so wirksam mit Hilfe von sichtbarem Licht abgebaut.

Die Anwendungen der Photokatalyse gehen jedoch noch weit über den Bausektor hinaus. Auf eine ähnliche Wirkung wie im Baubereich zielt die Trink- und Abwasserreinigung mit Titandioxid ab. Auch hier können organische Verschmutzungen im Wasser mit einem Photokatalysator abgebaut werden [74, 75].

Eine weitere Anwendung, die in Zukunft immer größere Bedeutung gewinnen wird, ist die photokatalytische Wasserspaltung. Mit geeigneten Photokatalysatoren kann Wasser zu Sauerstoff und Wasserstoff gespalten werden, wobei die Gewinnung des Wasserstoffs als Energieträger von großem Interesse ist. Bei der Verbrennung oder der Reaktion in einer Brennstoffzelle werden aufgrund des hohen Energiegehalts große Mengen Energie frei. Als Reaktionsprodukt entsteht wieder Wasser, so dass Wasserstoff als erneuerbarer Energieträger angesehen werden kann. Jedoch ist die Aktivität von Titandioxid bei der Wasserspaltung begrenzt, wenn keine zusätzliche Spannung angelegt wird. Aktuell wird an Mischoxiden wie TiO₂-ZnO [76], modifiziertem Titandioxid, beispielsweise mit Gold [77], sowie an Titanaten wie SrTiO₃ und BaTiO₃ [78] für diese Anwendung geforscht. Auch hier kann die Aktivität durch Dotierung der Katalysatoren noch erhöht werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien

Alle Chemikalien, bei denen keine weiteren Angaben gemacht werden, wurden im Reinheitsgrad „zur Analyse“ von Merck KGaA (Darmstadt/Deutschland) bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Methanol wurde in der Reinheit „zur Analyse“ erworben und vor der Verwendung mindestens 24 Stunden statisch über Molekularsieb (0,3 nm Porengröße) getrocknet. Wasser wurde aus einer Reinstwasseranlage (Nanopure Diamond, Barnstead International, Dubuque, IA/USA) entnommen.

Kohlendioxid (99,9% Reinheit) wurde von der Westfalen AG (Münster) bezogen. Für Syntheszwecke wurde gasförmiges CO₂ aus einer Gasflasche mit Druckminderer eingesetzt, für die überkritische Trocknung im Autoklaven wurde flüssiges CO₂ aus einer Steigrohrflasche verwendet.

Als Referenzmaterial für die Photokatalyseversuche diente Titandioxid (Aeroxide P25, Evonik Degussa GmbH, Essen). Aufgrund der hohen photokatalytischen Aktivität hat sich dieses Produkt als Standardmaterial für diesen Zweck durchgesetzt und wird in den einschlägigen Fachartikeln durchgängig verwendet.

3.2 Analytische Standardmethoden und verwendete Geräte

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (XL30 ESEM FEG, Philips/FEI Company, Eindhoven/Niederlande) wurden die Proben mittels leitfähiger Kohlenstoff-Klebe pads auf Standard-Aluminiumprobenträger aufgeklebt. Alle Untersuchungen wurden im Hochvakuum (REM-Modus) durchgeführt. Die Geräteeinstellungen

(Beschleunigungsspannung, Arbeitsabstand etc.) wurden für jede Probe individuell so gewählt, dass die bestmögliche Bildqualität erreicht wurde.

Das System ist mit einem EDX-Detektor (New XL30, EDAX Inc., Mawah, NJ/USA) zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Probe ausgestattet.

Für die Bestimmung an einzelnen Probenbereichen wurde ein Messpunkt ausgewählt und die Aufnahme des Spektrums im Automatik-Modus der Messsoftware (EDX Control, EDAX) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte ebenfalls mit Hilfe dieses Programms. Zur Bestimmung der Zusammensetzung homogener Proben wurden 3 Punkte zufällig ausgewählt und der Mittelwert aus den Messwerten gebildet.

3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Für die Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms wurde die Probe zunächst im Achatmörser so weit wie möglich zerkleinert und homogenisiert. Als Probenträger dienten Standard-Flachträger aus Metall. Reichte die Probenmenge für diesen nicht aus, wurde das Pulver gleichmäßig auf eine Silicium-Einkristallscheibe aufgestreut.

Die Messung erfolgte an einem D8 Advance Diffraktometer (Bruker AXS, Karlsruhe/Deutschland) mit Bragg-Bretano Geometrie, ausgestattet mit einer Cu-Röntgenröhre und zweidimensionalem Vantec-Detektor (Bruker AXS). Die Messung erfolgte typischerweise über einen Bereich von $5 - 65^\circ$ 2-Theta bei einer Schrittweite von $0,008^\circ$ und einer Messzeit von 0,2 s pro Messpunkt. Alle Messungen wurden bei rotierendem Probenträger (30 U/Min) durchgeführt.

3.2.3 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden mit einem Vertex 70 FT-IR Spektrometer (Bruker Optik GmbH, Ettlingen/Deutschland) mit Diamant-ATR-Zelle aufgenommen. Bei dieser Technik wird die pulverförmige Probe auf den Diamanten aufgebracht und mit dem

integrierten Stempel der Messzelle angedrückt. Vor der Messung wurde jeweils eine Messung des atmosphärischen Untergrunds vorgenommen und dieses Spektrum von den Probenspektren subtrahiert. Zur Reduzierung des Rauschens wurde jedes Spektrum aus 128 Einzel-Scans gemittelt.

3.2.4 Bestimmung von spezifischer Oberfläche und Porengrößenverteilung mittels N₂-Adsorption

Die spezifische Oberfläche von Proben sowie deren Porengrößenverteilung wurden mittels Stickstoffadsorption bestimmt (Nova 4000e, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL/USA).

Die spezifische Oberfläche wurde dabei nach der BET-Methode errechnet, die Berechnung der Porengrößenverteilung erfolgte nach der DFT-Methode (Software: NovaWin 9.0, Quantachrome). Vor der Messung wurden alle Proben für 2 Stunden bei 200 °C ausgeheizt.

3.2.5 Porositätsbestimmung an Xerogelen und Aerogelen

Die Porosität von Xerogelproben wurde mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt (Poremaster 60, Quantachrome GmbH & Co. KG, Odelzhausen/Deutschland).

Für Aerogelproben ist diese Methode nicht anwendbar, da deren Struktur durch die auftretenden hohen Drücke zerstört wird und die Messergebnisse somit nicht verwertbar sind. Die Porosität von Aerogelen wurde deshalb rechnerisch durch Vergleich der Rohdichte (Dichte des Aerogelkörpers einschließlich Porenvolumina) mit der Skelettdichte (Dichte des Materials, aus dem das Netzwerk aufgebaut ist, hier MgCO₃) gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_{roh}}{\rho_{rein}} \cdot 100\%$$

3.2.6 Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts wässriger Lösungen (TOC)

Die Messung der Beladung wässriger Lösungen mit organischen Molekülen erfolgte mit der TOC-Methode (HighTOC, Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau/Deutschland). Vor der Messung wurde durch Ansäuern mit Salzsäure der anorganisch gebundene Kohlenstoff als CO₂ ausgetrieben.

3.2.7 Bestimmung der Oberflächenladung der Photokatalysatoren

Als Maß für die Oberflächenladung von Photokatalysatoren wurde das Zetapotential nach der elektrophoretischen Methode (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire/England) bestimmt. Die Katalysatoren wurden dazu in entionisiertem Wasser im Ultraschallbad für 10 Min dispergiert (Massenkonzentration 10 mg/mL).

3.3 Spezielle analytische Methoden

3.3.1 Bestimmung der Aktivität von Photokatalysatoren

Zur Beurteilung der photokatalytischen Aktivität wurde der Abbau von Rhodamin B als Modellsubstanz in Anwesenheit des entsprechenden Photokatalysators untersucht. Farbstoffe eignen sich generell gut als Modellsubstanzen für diesen Zweck, da sich ihre Entfärbung bereits ohne Hilfsmittel leicht qualitativ verfolgen lässt und eine Quantifizierung unkompliziert über Lichtabsorptionsmessungen und TOC möglich ist.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde Rhodamin B (wässrige Lösung, 10⁻⁵ mol/L) als Modellfarbstoff gewählt, da es eine hohe Stabilität im sichtbaren und ultravioletten Licht aufweist. Methylenblau, welches in vielen publizierten Untersuchungen als Modellsubstanz eingesetzt wird, wurde dagegen bereits ohne Photokatalysator unter Lichteinwirkung deutlich abgebaut.

Nach Zugabe des jeweiligen Photokatalysators zur Rhodamin B (RB) Lösung wurde dieser durch Behandlung im Ultraschallbad (10 Min) dispergiert. Die Katalysator-Dosierung betrug 1 mg/mL für TiO₂ und 10 mg/mL für CaO sowie NiO-CaO. Diese Dosierungen haben sich in Vorversuchen als optimal hinsichtlich der Entfärbungsrate herausgestellt.

Bestrahlungen mit sichtbarem Licht wurden in einer „Suntest“-Kammer (Suntest CPS+, Atlas MTS GmbH, Linsengericht/Deutschland) bei einer Bestrahlungsstärke von 750 W/m² durchgeführt. Dies entspricht der Strahlungsintensität an einem mitteleuropäischen Sommertag zur Mittagszeit. Mittels eines Fensterglasfilters wurde kurzwelliges UV-Licht aus dem Spektrum herausgefiltert. Die Suspensionen wurden in Standard-Bechergläsern unbedeckt bestrahlt, Konzentrationsänderungen durch die Verdunstung des Wassers während der Bestrahlung wurden berücksichtigt.

Zur UV-Bestrahlung wurde eine UV-Handlampe (NU-8 KL, Benda Laborgeräte, Wiesloch/Deutschland) verwendet. Diese ist mit 2 UV-Röhren (254 und 365 nm, jeweils 8 W Leistung) ausgestattet, die unabhängig voneinander geschaltet werden können. Um eine möglichst intensive Bestrahlung und hohe Reaktionsraten zu erreichen, wurden die Suspensionen in flache Petrischalen aus Glas (5,3 x 1,4 cm) gegeben und die UV-Lampe direkt darauf gestellt.

Die Entfärbung des Farbstoffs wurde mittels Photometrie (Spectroflex 6100, WTW GmbH, Weilheim/Deutschland) verfolgt. Dazu wurden über die Bestrahlungszeit Proben aus den Katalysator/Rhodamin B Suspensionen entnommen, der Photokatalysator per Zentrifugation (3 Min, 20.000 g) entfernt und die Extinktion am Absorptionsmaximum des Farbstoffs (554 nm für Rhodamin B, 665 nm für Methylenblau) in Quarzglasküvetten bestimmt. An allen Messpunkten wurde eine Dreifachbestimmung vorgenommen und der Mittelwert der Einzelmessungen berechnet. Zuvor wurde mittels einer Kalibriergerade der lineare Zusammenhang zwischen Farbstoffkonzentration und Extinktion nachgewiesen.

Für den Nachweis des vollständigen Abbaus organischer Moleküle wurden TOC-Messungen (siehe **Kapitel 3.2.6**) herangezogen. Dabei wurde analog verfahren wie zuvor, jedoch wurde eine 10⁻³ molare Rhodamin B Lösung verwendet und im Anschluss an die Bestrahlung der Kohlenstoffgehalt in der Lösung bestimmt. Als weitere Modellsubstanz wurde hier Isopropanol auf die gleiche Weise verwendet.

3.3.2 Strömungspotentialmessung von Rhodamin B

Die Bestimmung der Molekülladung von Rhodamin B in Abhängigkeit des pH-Werts erfolgte mittels Strömungspotentialmessung (Mütek PCD-03, BTG S.A., Eclépens/Schweiz). Der pH-Wert der 10^{-3} -molaren Rhodamin B Lösungen wurde im Bereich von 7 – 12,7 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eingestellt, um die gleichen Bedingungen wie in einer CaO-Katalysatorsuspension herzustellen.

3.3.3 Untersuchung der Adsorption von Rhodamin B auf den Photokatalysatoren

Für die Adsorptionsuntersuchungen wurden Rhodamin B Lösungen verschiedener Konzentrationen von 10^{-7} bis $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L hergestellt. Zu jeder Lösung wurde der entsprechende Photokatalysator (Massenverhältnis Kat:Lösung: 1:10) gegeben. Nach Dispergierung im Ultraschallbad für 10 Min wurden die Suspensionen zur Equilibrierung 1 h in Dunkelheit gelagert. Anschließend wurde nach Abzentrifugieren des Feststoffs der Gehalt an Rhodamin B in jeder Lösung photometrisch bestimmt (siehe **Kapitel 3.3.1**). Als Referenz wurden Rhodamin B Lösungen der gleichen Konzentrationen ohne Photokatalysator auf die gleiche Weise behandelt. Die auf den Photokatalysatoren adsorbierte Menge an Rhodamin B wurde anschließend durch Vergleich der jeweiligen Probe mit der zugehörigen Referenz errechnet und in mg Farbstoff pro g Feststoff (mg/g) angegeben.

3.4 Synthesen: Sole, Gele und Aerogele der Erdalkalicarbonate

3.4.1 Synthese von Magnesiumdimethylat ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$) als Precursor für MgCO_3 -Gele

10,0 g Magnesiumspäne wurden in einem 1 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler zu 200 mL Methanol gegeben und unter intensivem Rühren (500 U/Min) auf 65°C erwärmt. Unter starker Gasentwicklung (H_2) und Auflösung der Magnesiumspäne entstand innerhalb einer Stunde eine gelbliche Lösung mit grauem Rückstand (verunreinigtes $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$). Der Rückstand wurde durch Zentrifugation (15 Min,

10.000 g) abgetrennt und verworfen. Das Methanol aus der überstehenden Lösung wurde am Rotationsverdampfer vollständig entfernt, bis ein farbloser, sehr feinpulvriger röntgenamorpher Feststoff zurückblieb.

Die Identifikation als $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ erfolgte mittels IR-Spektroskopie (ATR, cm^{-1} , s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit): 3200 wb (atmosphärisches H_2O) 2927 s, 2865 s, 2802 s (CH Streckschwingungen); 2600 w (Kombinationsbande), 1640 w (H_2O), 1456 s (CH_3 Deformationsschwingung asymmetrisch); 1415 sb (CH_3 Deformationsschwingung symmetrisch); 1172 w (CH_3 „rocking“); 1097 s, 1033 s (C-O Streckschwingung); 852 m (nicht zugeordnet); 536 s, 426 s, 406 s (MgO Gerüstschwingungen). Das erhaltene Spektrum steht in guter Übereinstimmung zur Literatur [79].

3.4.2 Synthese von Methoxymagnesium-Methylcarbonat und MgCO_3 -Gelen

Magnesiumdimethylat (siehe **Kapitel 3.4.1**) wurde als Precursor zur Herstellung von MgCO_3 -Gelen über die Zwischenstufe $\text{Mg}(\text{OCOOCH}_3)(\text{OCH}_3)$ eingesetzt. Der Feststoffgehalt der resultierenden Gele wurde dabei über die eingesetzte Menge von $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ bestimmt.

Zu 50 mL Methanol wurde in einem 200 mL Dreihalskolben frisch hergestelltes $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ gegeben. Die Menge an $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ bestimmt den Feststoffgehalt des Gels, wobei aus einem Mol Magnesiumdimethylat ein Mol Magnesiumcarbonat entsteht. Für ein Gel mit 5 Gew.-% Feststoffgehalt wurden beispielsweise 2,28 g (26 mmol) $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ in 50 mL Methanol eingesetzt.

In die Suspension wurde bei Raumtemperatur für 30 Min unter Rühren (500 U/Min) ein schwacher CO_2 -Strom eingeleitet, wobei eine klare farblose Lösung entsteht. Der Gelierungsprozess erfolgte in flachen Petrischalen (5,3 x 1,4 cm) und wurde durch Zugabe von Wasser eingeleitet. Die zugegebene Wassermenge beeinflusst die Gelierungszeit. Je mehr Wasser zugegeben wird, desto schneller erfolgt die Gelierung. Als optimal erwies sich ein Molverhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ von 5 : 1 für

Gele mit bis zu 5 Gew.-% Feststoffgehalt, und ein Molverhältnis von 2 : 1 für Gele mit Feststoffgehalten von mehr als 5 Gew.-%. Innerhalb einer Gelierungszeit von maximal 60 Min wurden rissfreie, klare Alkogege erhalten.

3.4.3 Herstellung von MgCO_3 -Xerogelen

MgCO_3 -Xerogele wurden durch konventionelle Trocknung der Alkogege erhalten. Die Alkogelproben wurden über Nacht bei Raumtemperatur in einer offenen Petrischale und anschließend für 3 h bei 80 °C getrocknet, bis ein farbloses transluzentes Xerogelgranulat erhalten wurde.

3.4.4 Herstellung von MgCO_3 -Aerogelen

Die Herstellung von MgCO_3 Aerogelen erfolgte über Lösemittelaustausch mit flüssigem Kohlendioxid und anschließender überkritischer Trocknung.

Die Alkogelproben wurden dabei in den Petrischalen unmittelbar nach der vollständigen Gelierung in einen auf 5 °C gekühlten Druckautoklaven (Modell 4621 mit ovalem Silikatglasfenster und Doppelwand zur Thermostatisierung, Parr Instruments, Moline, IL/USA) gegeben und mit etwas Methanol überschichtet. Nach dem Verschließen des Autoklaven wurde dieser mit flüssigem Kohlendioxid gefüllt. Der Druckaufbau bis zum Gleichgewichtsdruck von 40 bar, ab dem das CO_2 aus der Steigrohrflasche als Flüssigkeit in den Autoklaven einströmt, erfolgte gleichmäßig innerhalb von 15 Minuten, um die mechanische Belastung der Proben gering zu halten.

Nach einer Equilibrierungszeit von mindestens 6 h wurde das Kohlendioxid/Methanol-Gemisch innerhalb von 30 Min so weit aus dem weiterhin bei 5 °C betriebenen Autoklaven abgelassen, dass sich die Proben noch innerhalb der Flüssigphase befanden. So sollte das Auftreten von Phasengrenzen innerhalb der Gele vermieden werden. Anschließend wurde der Autoklav innerhalb von 30 Min wieder mit frischem Kohlendioxid gefüllt. Dieser Lösemittelaustausch wurde so lange

fortgeführt, bis beim Ablassen des Kohlendioxids kein Methanol mehr austrat. Dies war in allen Versuchen nach 6 – 8 Austauschzyklen der Fall.

Anschließend wurde der mit Kohlendioxid gefüllte Autoklav innerhalb einer Stunde gleichmäßig auf 40 °C aufgeheizt, wobei ein isochorer Druckanstieg auf 90 bar erfolgte. Während des Vorgangs war das Verschwinden der Phasengrenze an der Oberfläche des Kohlendioxids beim Überschreiten der kritischen Konstanten (31,1 °C, 73 bar) durch das Sichtfenster zu beobachten. Nach einer Stunde Equilibrierungszeit im überkritischen Zustand wurde das Kohlendioxid anschließend mit einer Rate von 1 bar/s isotherm (40 °C) abgelassen. Es wurden farblose opake, relativ brüchige Monolithe erhalten, die durch mechanische Zerkleinerung in ein extrem feines Pulver überführt werden konnten.

3.4.5 Barium- und Strontiumcarbonatsole

In einem 1 L Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Gasauslasshahn wurden 0,2 mol des entsprechenden Erdalkalioxids (hergestellt durch Calcinieren des Erdalkalicarbonats für 15 h) vorgelegt und 200 mL Methanol zugegeben. Unter Rühren (300 U/min) wurde die Suspension im Wasserbad temperiert und 30 min lang equilibriert.

Anschließend wurde für 2 h CO₂ durch die Suspension geleitet. Der Volumenstrom wurde so gewählt, dass am Auslasshahn noch ein leichter CO₂-Strom austrat, um das Vorliegen eines Überschusses an CO₂ sicherzustellen. Nach Ende der CO₂-Einleitung wurde noch für weitere 15 min weiterreagiert.

Die Trennung der festen farblosen Reaktionsprodukte von den Solen erfolgt mittels Zentrifugation (15 Min, 8500 U/min).

3.5 Synthesen der Photokatalysatoren

3.5.1 CaO-Katalysator

Eine wässrige $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Lösung (2 mol/L, 50 mL) wurde in einem 100 mL Rundkolben vorgelegt und unter starkem Rühren auf dem Magnetrührer (500 U/Min) NaOH-Lösung (4 mol/L, 50 mL) zugegeben. Das entstandene farblose Präzipitat wurde nach 30 Min weiterem Rühren durch Zentrifugation (10 Min, 10.000 g) von der überstehenden Lösung getrennt, 2-mal mit entionisiertem Wasser gewaschen, 3 h bei 110 °C getrocknet und anschließend für 15 h bei 650 °C calciniert. Der erhaltene farblose Feststoff wurde unter Luftausschluss gelagert und erst unmittelbar vor der Verwendung in Entfärbungsversuchen im Achatmörser zerkleinert. Dieses Produkt wurde als CaO-2 bezeichnet (abgeleitet von der Konzentration der verwendeten Calciumnitrat-Lösung). Zum Vergleich wurden weitere Katalysatoren aus 0,5 und 5 molarer Calciumnitratlösung hergestellt. Das Konzentrationsverhältnis $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{NaOH}$ betrug dabei wie zuvor immer 1 : 2. Die Produkte wurden entsprechend als CaO-0,5 beziehungsweise CaO-5 bezeichnet.

3.5.2 NiO-CaO-Katalysator

Analog zu der Vorschrift aus [18] wurden 25 mL $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung (4 mol/L) und 25 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Lösung (4 mol/L) in einem 100 mL Rundkolben vereint und unter Rühren (500 U/Min) 50 mL NaOH Lösung (8 mol/L) zugegeben. Nach weiterem Rühren für 30 min wurde das grüne Präzipitat abzentrifugiert und wie in **Kapitel 3.5.1** für den CaO Katalysator beschrieben weiter behandelt.

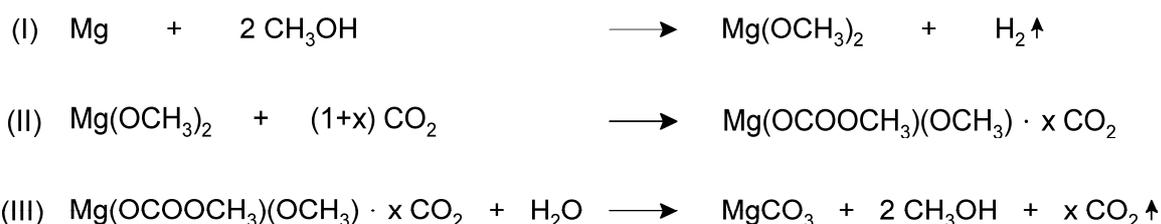
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung und Charakterisierung von Magnesiumcarbonat-Xerogelen und -Aerogelen (Publikation 1)

4.1.1 Reaktionsmechanismus und Gelbildung

Das Ziel dieses Teils der Arbeit war die Herstellung von Magnesiumcarbonat-Aerogelen als mögliche Wärmeisolationsmaterialien für Bauanwendungen. Zum Vergleich wurden zudem Magnesiumcarbonat Xerogele hergestellt. Ausgangspunkt dieser Arbeiten war die bereits früher publizierte Herstellung eines Calciumcarbonat Aerogels [11].

Jedoch konnte der dort gewählte Reaktionsweg, Calciumoxid in einer Ein-Topf-Reaktion mit Methanol und Kohlendioxid umzusetzen, nicht auf Magnesiumoxid übertragen werden, da Magnesiumoxid keine Reaktion mit Methanol zeigt. Erfolgreich dagegen war die Herstellung von Magnesiumdimethylat ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$) als Precursor aus metallischem Magnesium und Methanol (**Schema 4.1**, Reaktion (I)). Die Charakterisierung dieses röntgenamorphen Produkts erfolgte mittels Infrarotspektroskopie.



Schema 4.1: Reaktionsabfolge bei der Herstellung von Magnesiumcarbonat-Aerogelen, als Lösemittel dient für alle Reaktionsschritte Methanol

Zur Herstellung eines Magnesiumcarbonat-Alkogels wurde zunächst Magnesiumdimethylat in Methanol gelöst und anschließend mit CO_2 umgesetzt, wobei eine Methoxymagnesium-Methylcarbonat ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{OCOOCH}_3)$, MMC) Lösung entstand (**Schema 4.1**, Reaktion (II)). Auch dieses Zwischenprodukt wurde isoliert und charakterisiert, die Identifikation erfolgte aufgrund des röntgenamorphen Charakters wiederum mittels Infrarotspektroskopie. Die Gelbildung wurde durch Zugabe von Wasser zu der MMC-Lösung initiiert. Durch Hydrolyse entsteht aus der

Lösung ein Magnesiumcarbonat-Sol, welches spontan geliert (**Schema 4.1**, Reaktion (III)).

Durch Variation der Menge an eingesetztem Magnesiumdimethylat-Precursor kann der Feststoffgehalt des resultierenden Gels eingestellt werden, wobei entsprechend dem Reaktionsmechanismus (**Schema 4.1**) pro Mol Magnesiumdimethylat ein Mol Magnesiumcarbonat entsteht.

Eine kritische Einflussgröße auf die Gelierungszeit und die Qualität des gebildeten Gels ist die Menge an zugegebenem Wasser. Je höher die Wassermenge und je höher der Feststoffgehalt, desto schneller erfolgt die Gelierung. Als Optimum hat sich in Vorversuchen ein 5-facher molarer Überschuss an Wasser für Gele mit bis zu 5 Gew.-% Feststoffgehalt erwiesen. Für Gele mit höheren Feststoffgehalten wurde ein 2-facher molarer Überschuss an Wasser eingesetzt. Damit wurden innerhalb von 60 min Gelierungszeit klare, rissfreie Alkogege erhalten. Der Feststoffgehalt kann im Bereich von 3 – 10 Gew.-% variiert werden. Darunter tritt keine Gelierung mehr ein, da zu wenig Partikel für eine Netzwerkbildung vorliegen. Bei Feststoffgehalten > 10 Gew.-% konnten keine homogenen Gele mehr erhalten werden, da in allen Fällen Gasblasen in den Gelkörpern eingeschlossen waren.

4.1.2 Herstellung der Xerogege und Aerogege

Durch Verdampfen des Lösemittels aus den Alkogelen bei Umgebungsbedingungen wurden Xerogege erhalten, welche ca. 10 Vol.-% des ursprünglichen Alkogelvolumens einnahmen. Diese zeigten ein glasartiges transluzentes Aussehen und eine hohe mechanische Stabilität (**Abbildung 4.1** links).

Zur Herstellung der Aerogege wurde das Lösemittel der Alkogege im Autoklaven zunächst gegen flüssiges Kohlendioxid ausgetauscht, dieses in den überkritischen Zustand verbracht und anschließend abgelassen. Die erhaltenen Aerogege waren farblos, opak und brüchig (**Abbildung 4.1** rechts).

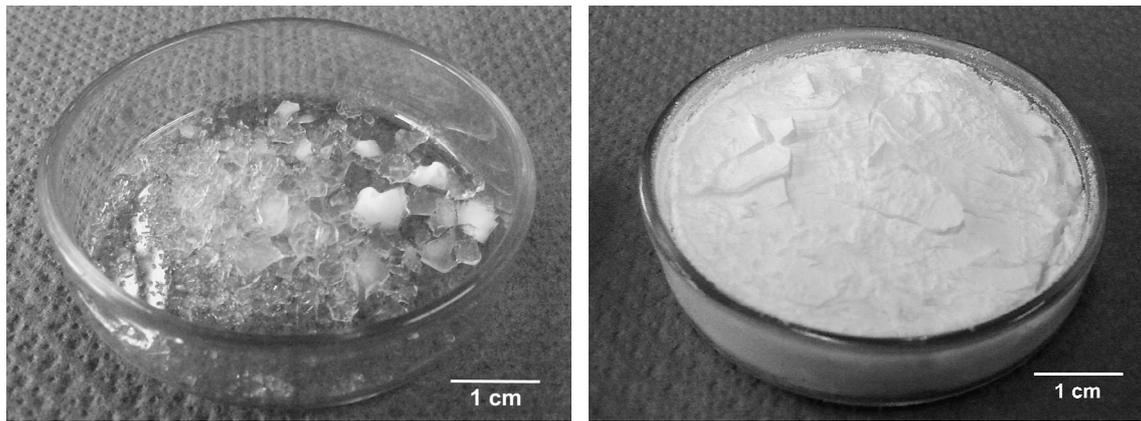


Abbildung 4.1: Links: fotografische Aufnahme eines MgCO₃-Xerogels; rechts: MgCO₃ Aerogel;

4.1.3 Charakterisierung der Xerogele und Aerogele

Sowohl die Xerogele als auch die Aerogele waren röntgenamorph. Mittels Infrarotspektroskopie wurde nachgewiesen, dass beide aus reinem Magnesiumcarbonat bestehen.

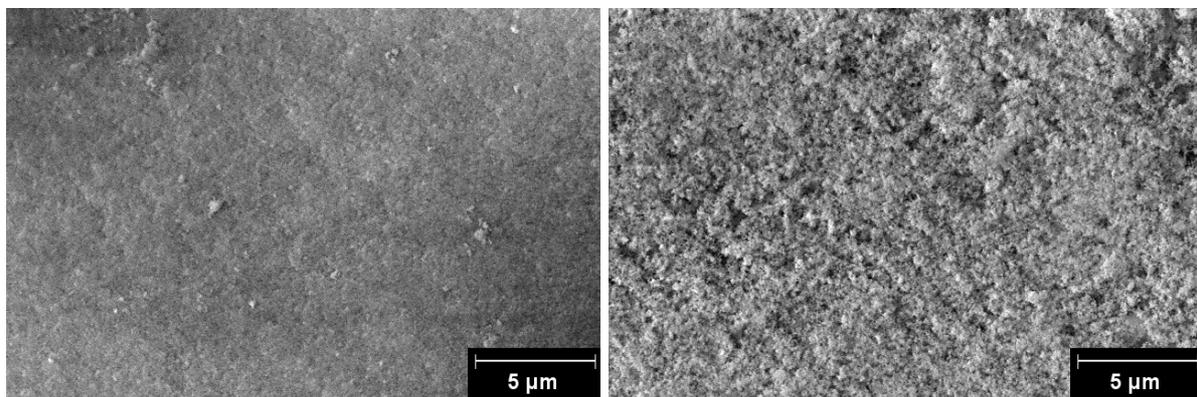


Abbildung 4.2: Vergleich der Mikrostruktur von MgCO₃ Xerogel (links) und Aerogel (rechts)

Die Mikro- und Nanostruktur der Proben wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht (**Abbildung 4.2** und **Abbildung 4.3**). Hier zeigte sich, dass die Xerogele und Aerogele aus Nanopartikeln in einem vergleichbaren Größenbereich (Xerogele: 50 – 100 nm; Aerogele: 20 – 50 nm) bestehen. Dabei ist das Partikelnetzwerk der Xerogele jedoch deutlich dichter gepackt als bei den Aerogelen. Dies spiegelt sich auch in den Porositäten wider. Während das Xerogel eine Porosität von lediglich 2,5 Vol.-% aufweist, wurden für die Aerogelproben Werte bis zu 99,3 Vol.-% bestimmt. Dies liegt im typischen Bereich

für Aerogele, ebenso wie die hohe spezifische Oberfläche von 130 – 400 m²/g, je nach Probe.

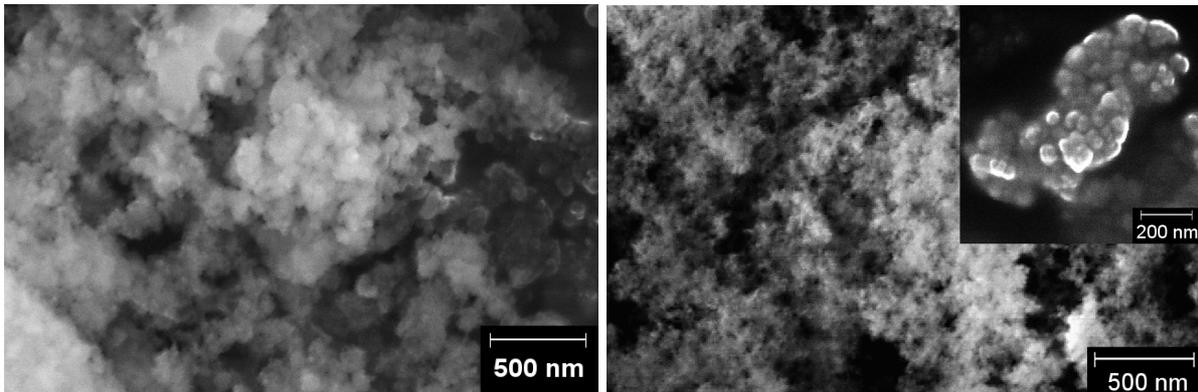


Abbildung 4.3: Vergleich der Nanostrukturen von MgCO₃-Xerogel (links) und -Aerogel (rechts)

Die dichte Packung der Partikel im Xerogel führt dabei zu der optischen Transparenz, während im Aerogel ein unregelmäßigeres Netzwerk vorliegt (siehe **Abbildung 4.2**). Durch die stärkere Lichtstreuung erscheinen die Aerogele daher opak.

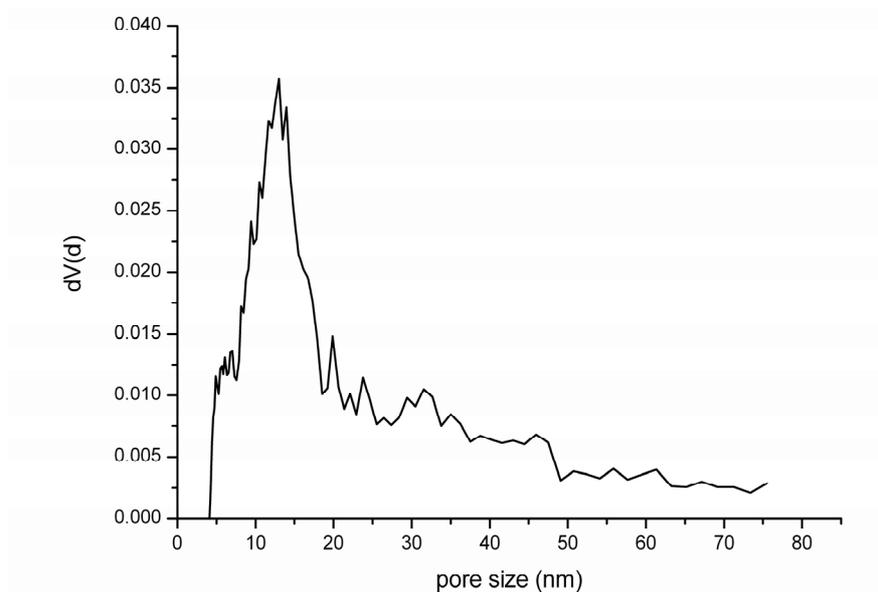


Abbildung 4.4: Porengrößenverteilung eines MgCO₃-Aerogels, hergestellt aus einem Alkogel mit 6 Gew.-% Feststoffgehalt

Für eine Aerogelprobe, hergestellt aus einem Alkogel mit 6 Gew.-% Feststoffgehalt, wurde zusätzlich die Größenverteilung der Nanoporen aus den Stickstoffadsorptionsdaten bestimmt. Wie in **Abbildung 4.4** gezeigt, liegt ein Großteil

der Nano- und Mesoporen in einem Größenbereich zwischen 5 und 30 nm mit einem Maximum bei ca. 12 nm. In dieser Region tritt der KNUDSEN-Effekt (siehe **Kapitel 2.1.5**) ausgeprägt in Erscheinung.

4.1.4 Kurzzusammenfassung der Ergebnisse zu Magnesiumcarbonat-Xerogelen und -Aerogelen

Mit dem beschriebenen Verfahren konnten transparente Magnesiumcarbonat-Alkogelee mit definierten Feststoffgehalten von 3 – 10 Gew.-% hergestellt werden, welche durch Trocknung bei Umgebungsbedingungen unter starkem Schrumpfen in transparente Xerogele überführt werden konnten.

Durch überkritische Trocknung mit Kohlendioxid konnten hochporöse Aerogele mit typischen Eigenschaften wie einer großen spezifischen Oberfläche (bis zu 400 m²/g) und Porengrößen im unteren Nanometerbereich erhalten werden.

Ein großes Potential für MgCO₃-Aerogele liegt in der Anwendung als Wärmeisulationsmaterial mit einer guten Kompatibilität zu Zement. Das derzeitige Hauptproblem, welches es im Hinblick auf einen praktischen Einsatz zu lösen gilt, ist ihre geringe mechanische Stabilität. Hierfür kommen beispielsweise Verfahren zur Oberflächenmodifikation der Partikel in Frage.

4.2 Herstellung und Charakterisierung von Barium- und Strontiumcarbonat-Solen

4.2.1 Allgemeines

Neben der bereits früher ausführlich untersuchten und veröffentlichten Synthese und Charakterisierung von Calciumcarbonat-Solen, Gelen und Aerogelen [11, 19, 20], und den im vorigen Kapitel beschriebenen Magnesiumcarbonat-Gelen, -Xerogelen und -Aerogelen wurde auch versucht, die beschriebenen Reaktionen auf Barium- und Strontiumcarbonat zu übertragen.

Anders als bei Magnesiumoxid, welches keine Reaktion mit Methanol und Kohlendioxid zeigte, fand diese Reaktion sowohl bei Barium- als auch Strontiumoxid analog zu Calciumoxid statt (siehe **Schema 1.1**). Nach Abzentrifugieren des festen Rückstands wurden klare bis milchig-trübe Sole erhalten. Eine reproduzierbare Gelbildung wurde jedoch weder für Bariumoxid noch für Strontiumoxid beobachtet. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt.

4.2.2 Bariumcarbonat-Sole

Es wurden klare Sole erhalten, welche nach einigen Stunden eine zunehmende Trübung zeigten. Wie bei den früher untersuchten Calciumcarbonat-Solen konnte durch Erhöhung der Reaktionstemperatur der Feststoffgehalt der methanolischen Sole erhöht werden. Er lag zwischen 1,5 Gew.-% bei 10 °C und 16 Gew.-% bei 60 °C Synthesetemperatur. Bei der Synthese bei Raumtemperatur wurden 5 Gew.-% Feststoffgehalt erhalten.

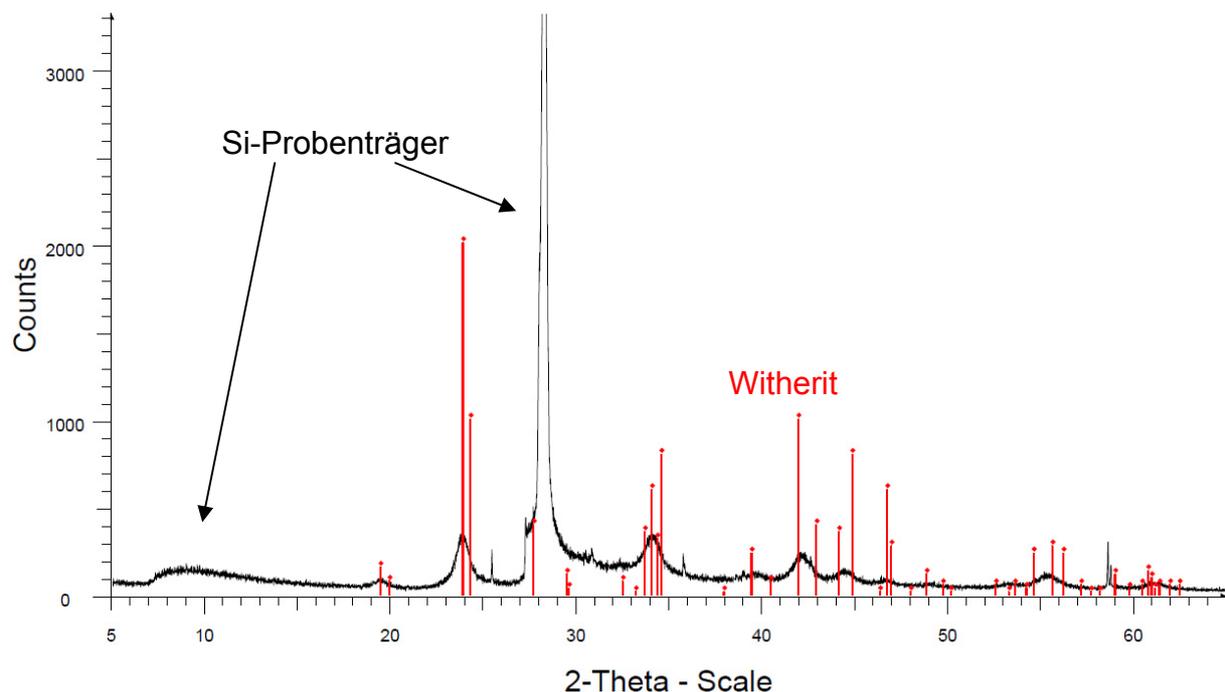


Abbildung 4.5: Röntgenpulverdiffraktogramm der Partikel aus einem eingetrockneten Bariumcarbonat-Sol; rot: Vergleichsreflexe von Witherit (BaCO_3), ICDD 00-045-1471

Bei einigen Solen wurde eine spontane Gelierung beobachtet, jedoch konnte diese, unabhängig vom Feststoffgehalt der Sole, nicht gezielt reproduziert werden, so dass

die Herstellung von Aerogelen nicht möglich war. Die genaue Ursache für dieses Verhalten wurde nicht näher untersucht.

Die Charakterisierung der Partikel erfolgte unmittelbar vor der Messung eingetrockneten Solen. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Infrarotspektroskopie wurde nachgewiesen, dass die Partikel aus kristallinem Bariumcarbonat (Witherit) bestanden (**Abbildung 4.5** und **Abbildung 4.6**).

Die Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop zeigte annähernd sphärische bis ellipsoide Primärpartikel in einer Größenordnung von ca. 20 nm (**Abbildung 4.7**). Die sehr geringe Partikelgröße erklärt die Neigung der Sole zum Agglomerieren, die sich in der zunehmenden Trübung bei der Lagerung widerspiegelt.

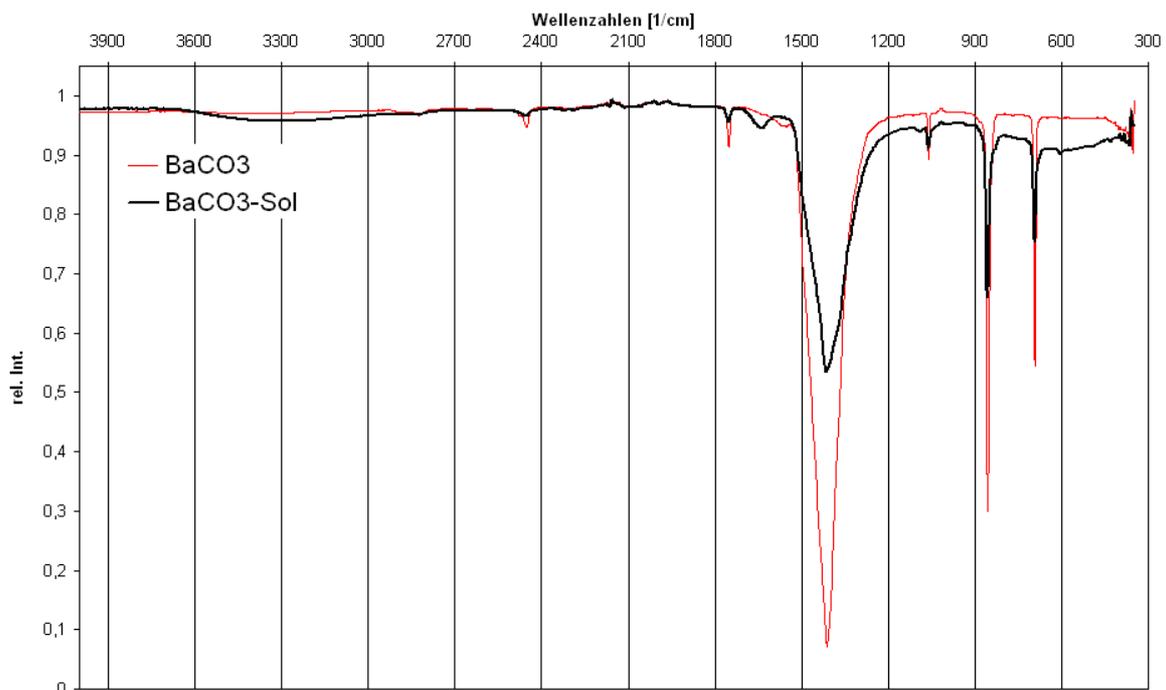


Abbildung 4.6: Infrarotspektrum der Partikel aus einem eingetrockneten Bariumcarbonat-Sol; rot: Vergleichsspektrum von kommerziellem Bariumcarbonat

Im Unterschied zu den Calciumcarbonat-Solen, welche bei Zugabe von Wasser Gelierung oder Ausfallen von Calciumcarbonat zeigten, waren die Bariumcarbonat-Sole auch bei Zugabe eines Überschusses an Wasser stabil.

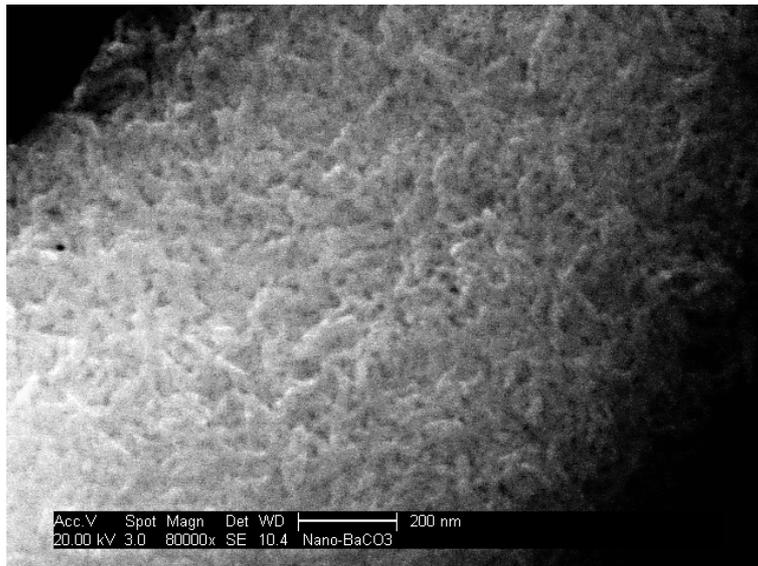


Abbildung 4.7: REM-Aufnahme der Partikel aus einem eingetrockneten Bariumcarbonat-Sol

4.2.3 Strontiumcarbonat-Sole

Bei der Umsetzung von Strontiumoxid mit Methanol und Kohlendioxid entstanden Sole mit sehr niedrigen Feststoffgehalten. Auch hier konnte mit steigender Synthesetemperatur der Feststoffgehalt erhöht werden, jedoch wurden auch bei 60 °C lediglich 1,5 Gew.-% Feststoffgehalt erreicht. Folglich zeigten die Sole auch keine Gelierung. Diese wurde bei allen anderen Erdalkalicarbonat-Solen erst ab einem Feststoffgehalt von ca. 3 Gew.-% beobachtet.

Mittels Infrarotspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Partikel als kristallines Strontiumcarbonat identifiziert (**Abbildung 4.8** und **Abbildung 4.9**).

Rasterelektronenmikroskopie zeigte sphärische Primärpartikel in einer Größenordnung < 50 nm. Interessanterweise wurden hier neben unspezifisch agglomerierten Primärpartikeln auch Agglomerate beobachtet, deren Aussehen an „Strohbindel“ oder Hanteln erinnert (**Abbildung 4.10**). Dabei ist anzunehmen, dass die „Hanteln“ aus den strohbündelförmigen Agglomeraten entstehen, da nach 5 – 7 Tagen Alterung ausschließlich hantelförmige Agglomerate zu beobachten waren. Die Bildung solcher hierarchischer Strukturen ist in diesem Fall überraschend.

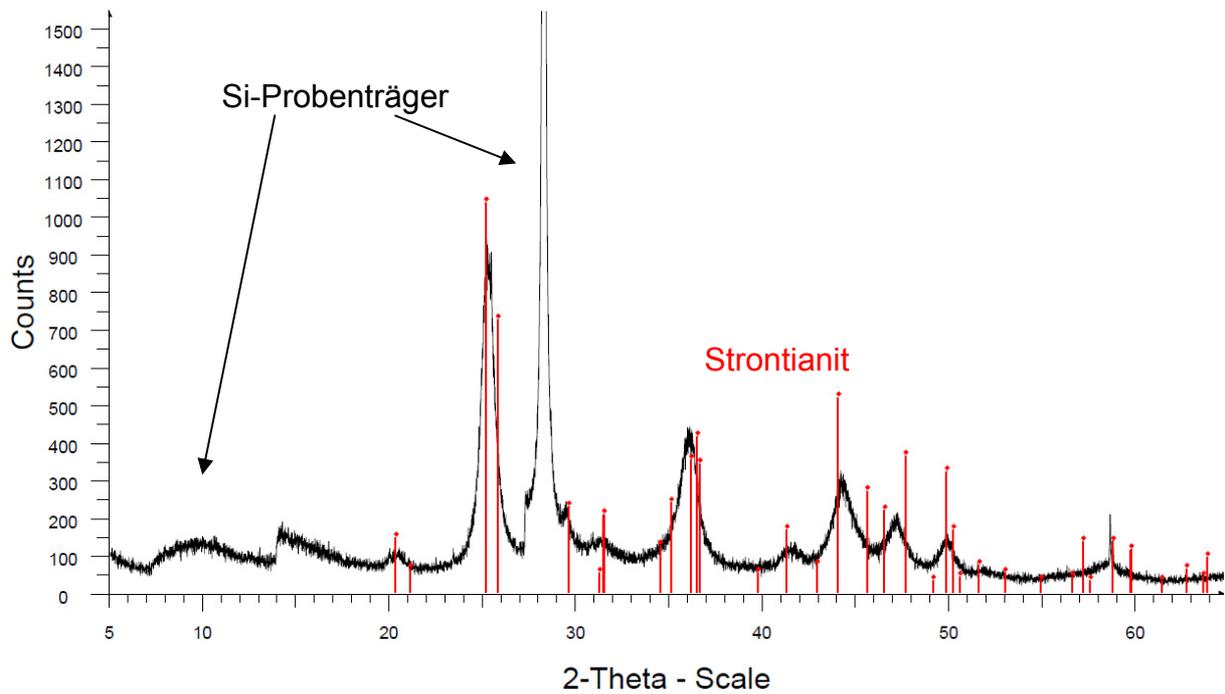


Abbildung 4.8: Röntgenpulverdiffraktogramm der Partikel aus einem eingetrockneten Strontiumcarbonat-Sol; rot: Vergleichsreflexe von Strontianit (SrCO_3), ICDD 00-005-0418

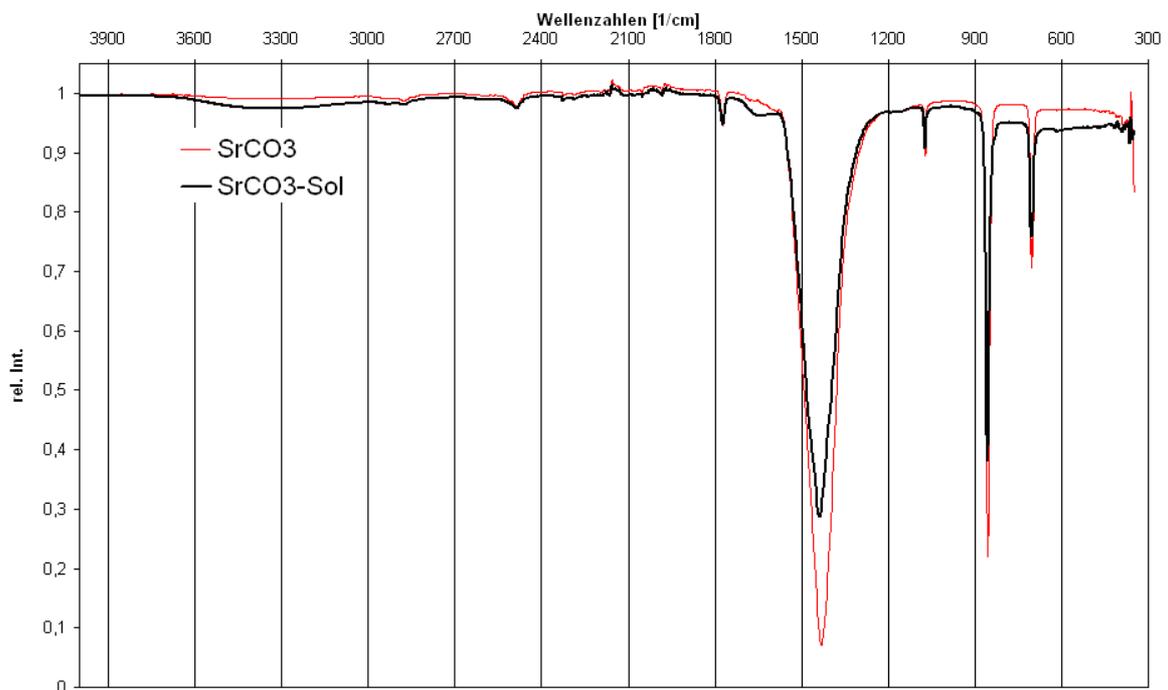


Abbildung 4.9: Infrarotspektrum der Partikel aus einem eingetrockneten Strontiumcarbonat-Sol; rot: Vergleichsspektrum von kommerziellem Strontiumcarbonat

Ähnliche Strukturen werden zwar in der Literatur für Calciumcarbonat beschrieben, jedoch hatten diese eine Größenordnung von Mikrometern und konnten nur in Anwesenheit von Polymeren erzeugt werden [80, 81]. Im Gegensatz dazu entstanden die Strukturen hier rein selbstorganisiert.

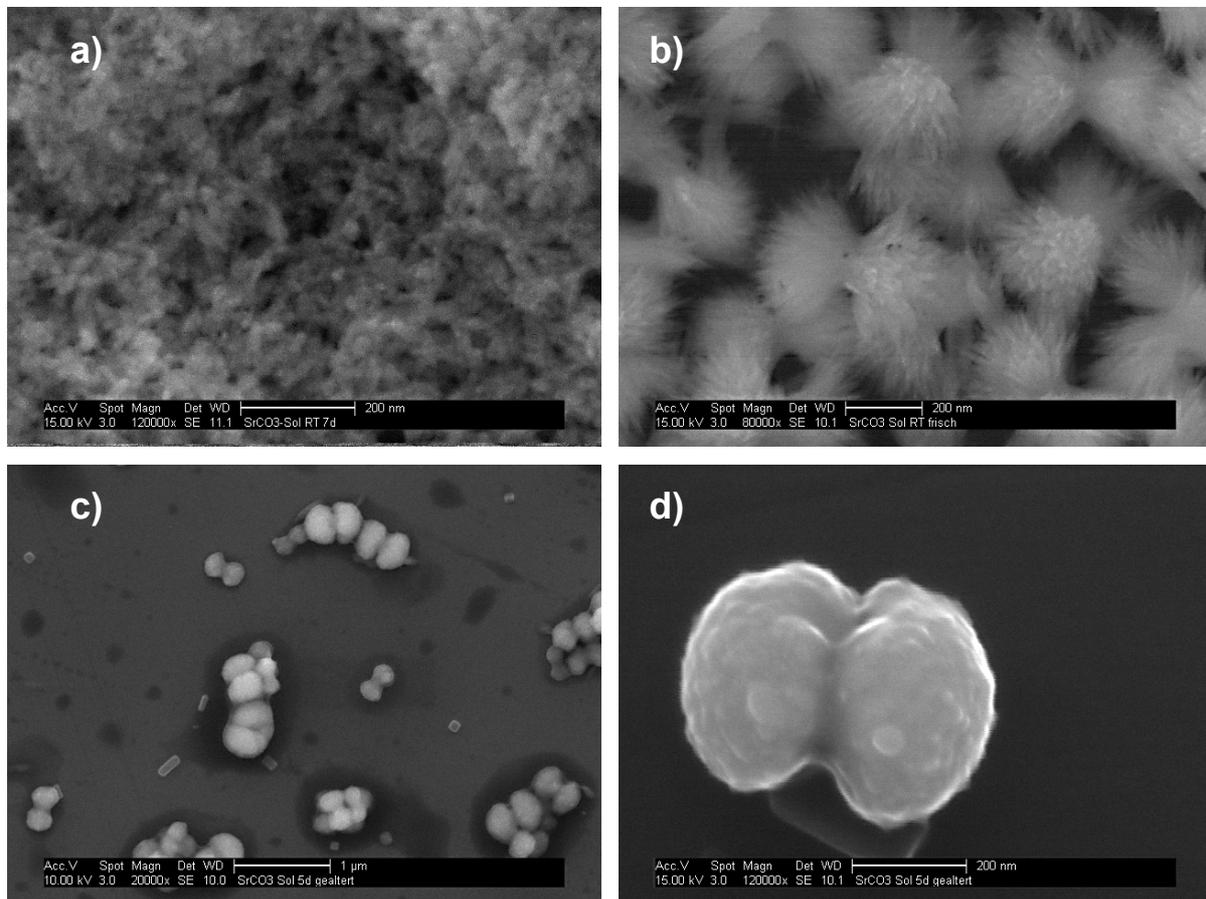


Abbildung 4.10: Agglomerate von Primärpartikeln aus einem eingetrockneten SrCO_3 -Sol; a) unspezifisch agglomerierte Primärpartikel; b) „Stroh Bündel“-förmige Agglomerate (2 h nach Synthese des Sols); c) und d) hantelförmige Agglomerate (Sol 5 Tage gealtert)

Wie die zuvor beschriebenen Bariumcarbonat-Sole, waren auch die Strontiumcarbonat-Sole bei Wasserzugabe stabil. Eine Veränderung der Partikelgrößen oder -morphologien nach Wasserzugabe konnte nicht beobachtet werden.

Durch Zentrifugieren wurden die Strontiumcarbonatpartikel bzw. Agglomerate aus dem methanolischen Sol entfernt und mittels Ultraschall in Wasser redispersiert. So konnten stabile wässrige Strontiumcarbonat-Sole hergestellt werden, was im Hinblick auf eine mögliche Anwendung einen deutlichen Vorteil gegenüber einem Sol mit Methanol als Lösemittel bedeutet. **Abbildung 4.11** zeigt die Strontiumcarbonat-

Nanopartikel aus dem wässrigen Sol. Auffällig sind eine gestiegene Partikelgröße sowie das Fehlen der in Methanol beobachteten Agglomerate, was für eine Neuordnung sowie Reifung der Primärpartikel spricht.

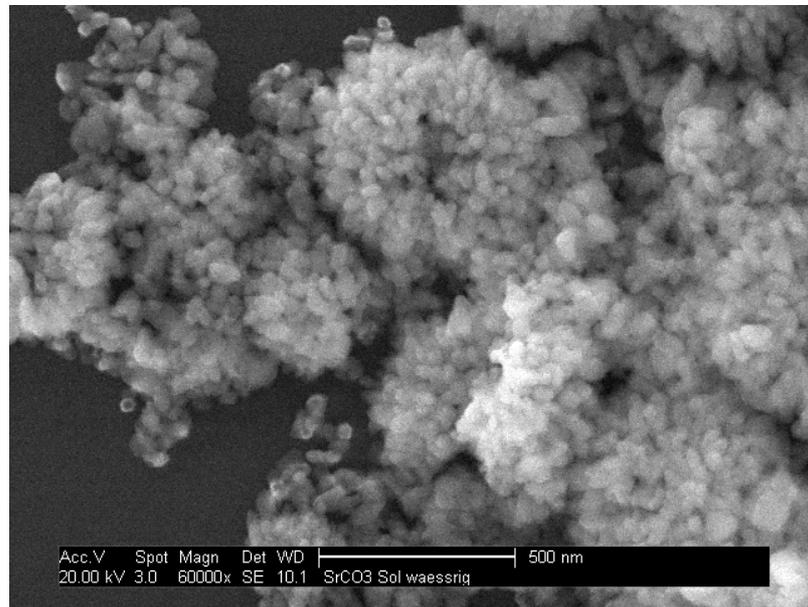


Abbildung 4.11: REM-Aufnahme der Partikel aus einem eingetrockneten wässrigen Strontiumcarbonat-Sol, hergestellt durch Abzentrifugieren der Partikel aus dem methanolischen Sol und Redispersieren in Wasser

Das Zetapotential der Strontiumcarbonatpartikel in deionisiertem Wasser (pH-Wert des Sols 7,8) wurde zu +30 mV bestimmt, was die gute Stabilität bestätigt.

Die Adsorption eines negativ geladenen Polycarboxylats (45PC6) konnte durch Umladung der Oberfläche (-25 mV) nachgewiesen werden. Grundsätzlich kämen Strontiumcarbonatpartikel damit als Template zur Herstellung von nanoporösen Strukturen oder von Polymer-Nanokapseln [82] in Frage, da sie sehr leicht mittels milder Säurebehandlung aufgelöst werden können.

4.2.4 Kurzzusammenfassung der Versuche zu Barium- und Strontiumcarbonat-Solen

Analog zur früher publizierten Herstellung von Calciumcarbonat-Solen, konnten durch Umsetzung von Barium- bzw. Strontiumoxid mit Kohlendioxid in Methanol Sole der entsprechenden Carbonate hergestellt werden. Während die Feststoffgehalte der Bariumcarbonat-Sole mit bis zu 16 Gew.-% in einem ähnlichen Bereich wie die der

Calciumcarbonat-Sole liegen, wurden für Strontiumcarbonat lediglich ca. 1,5 Gew.-% Feststoffgehalt erhalten.

In beiden Fällen wurden sphärische bis ellipsoide kristalline Nanopartikel (< 50 nm) des jeweiligen Carbonats nachgewiesen. Im Fall der Strontiumcarbonat-Sole wurden neben den Primärpartikeln auch Agglomerate beobachtet, die an Hanteln oder Strohbindel erinnern.

Die methanolischen Sole waren, anders als zuvor für Calciumcarbonat beobachtet, auch bei Wasserzugabe stabil. Für Strontiumcarbonat gelang es, die Partikel in Wasser zu überführen und so ein stabiles wässriges Sol herzustellen.

4.3 Untersuchungen zum photochemischen Abbau von Rhodamin B in Gegenwart von CaO und NiO-CaO (Publikation 2)

4.3.1 Motivation

In diesem Teil der Arbeit wurde eine mögliche Eignung von Calciumoxid als Photokatalysator für Bauanwendungen untersucht. In früheren Publikationen wurden ein NiO-CaO Katalysator sowie reines CaO als Photokatalysatoren mit Aktivität im sichtbaren Licht beschrieben [17, 18]. Dieser Bericht war äußerst überraschend, da in Baustoffen häufig verwendeter Branntkalk (z.B. in Kalkanstrichen oder -putzen) keinerlei photokatalytische Wirkung zeigt. Da ein auf Calciumoxid basierender Photokatalysator jedoch hochinteressant für Bauanwendungen wäre, wurden weiterführende Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität dieser Materialien durchgeführt. In den Publikationen war lediglich die Entfärbung des Farbstoffs Methylenblau als Nachweis angeführt worden.

4.3.2 Herstellung und Charakterisierung der Photokatalysatoren

Die Herstellung der Photokatalysatoren erfolgte nach dem in [18] beschriebenen Verfahren, indem eine Lösung der jeweiligen Metallnitratre ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bzw.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) mit Natronlauge umgesetzt wurde. Die Katalysatoren wurden durch anschließendes Calcinieren der Fällungsprodukte bei 650 °C erhalten (siehe **Kapitel 3.5**).

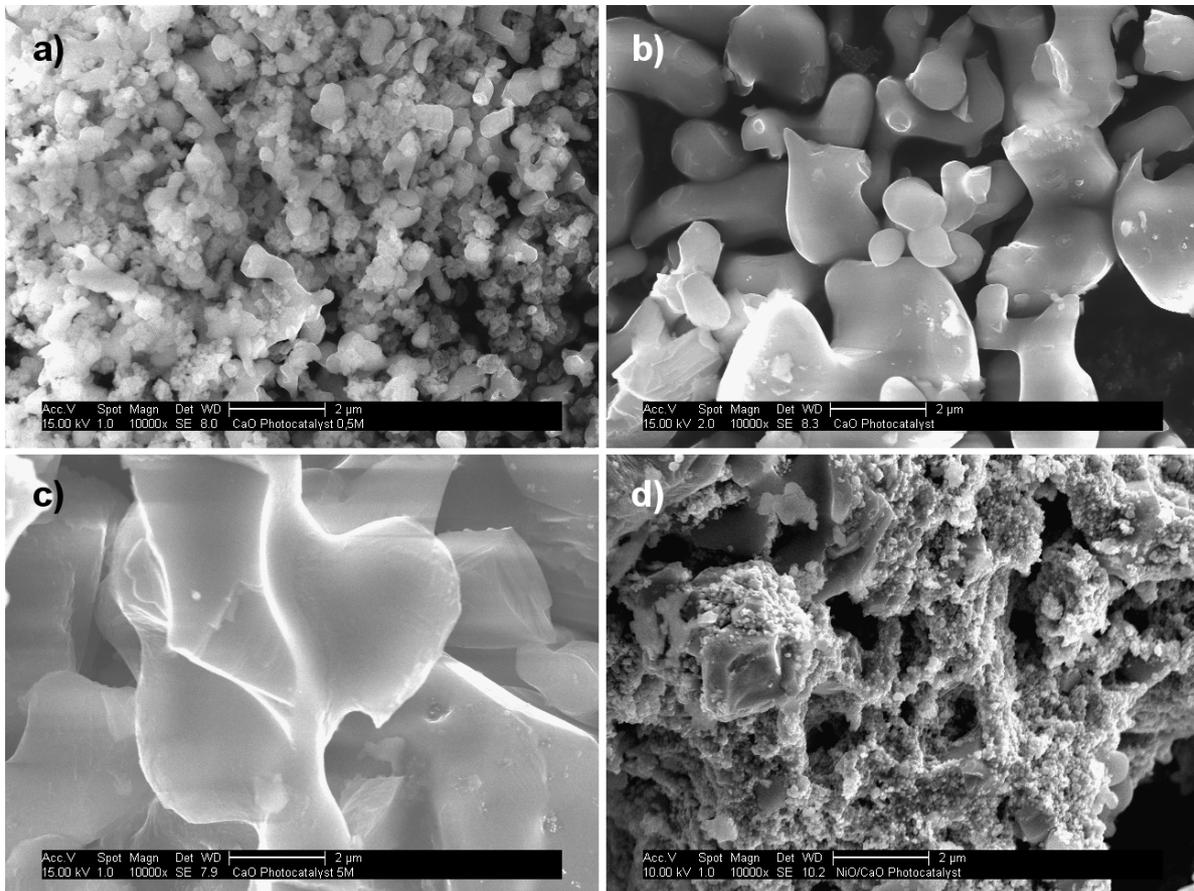


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen der hergestellten Katalysatoren; a) CaO-0.5; b) CaO-2; c) CaO-5; d) NiO-CaO

Für den CaO Photokatalysator konnte per Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden, dass es sich um reines kristallines CaO handelt. Der zum Vergleich hergestellte NiO-CaO Katalysator wurde als kristalline NiO/CaO-Mischung im Verhältnis 1:1 identifiziert.

Die Morphologie der Katalysatoren wurde im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dabei zeigte sich speziell für den CaO Photokatalysator eine sehr glatte, an eine erstarrte Schmelze erinnernde Oberfläche, wobei die Partikelgröße mit der Konzentration der bei der Synthese eingesetzten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Lösung zunahm (**Abbildung 4.12 a – c**). Eine vergleichbare Oberfläche konnte durch herkömmliche Calcinierungsverfahren von kommerziellem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder CaCO_3 nicht hergestellt

werden. Der NiO-CaO Katalysator zeigte im Vergleich dazu eine deutlich rauere Oberfläche (**Abbildung 4.12 d**).

Erwartungsgemäß lagen die per Stickstoffadsorption bestimmten spezifischen Oberflächen sehr niedrig. Für die Katalysatoren NiO-CaO, CaO-2 und CaO-5 wurde eine Oberfläche $< 1\text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt, für CaO-0.5 betrug der Wert $4,2\text{ m}^2/\text{g}$. Der zum Vergleich herangezogene Referenzkatalysator Degussa P25 (TiO_2) wies dagegen eine spezifische Oberfläche von $49\text{ m}^2/\text{g}$ auf, was innerhalb der Produktspezifikation liegt und mit einer Partikelgröße von ca. 30 nm korreliert.

Das Zetapotential der Katalysatoren bei nativem pH-Wert der jeweiligen Suspensionen wurde ebenfalls bestimmt. Während für CaO und NiO-CaO deutlich positive Werte erhalten wurden (+12 bzw. +25 mV), wies Titandioxid eine negative Oberflächenladung auf (-9 mV).

4.3.3 Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität

Zunächst wurde die Lichtstabilität der Referenzfarbstoffe Methylenblau (MB) und Rhodamin B (RB) ohne Zusatz eines Photokatalysators miteinander verglichen (**Abbildung 4.13**).

Dabei zeigte sich deutlich, dass MB vor allem im sichtbaren Licht bereits ohne Photokatalysator deutlich entfärbt wird, während RB über den für die folgenden Versuche relevanten Zeitraum weitgehend stabil bleibt. Deshalb wurde für die nachfolgenden Untersuchungen RB als Modellverschmutzung verwendet.

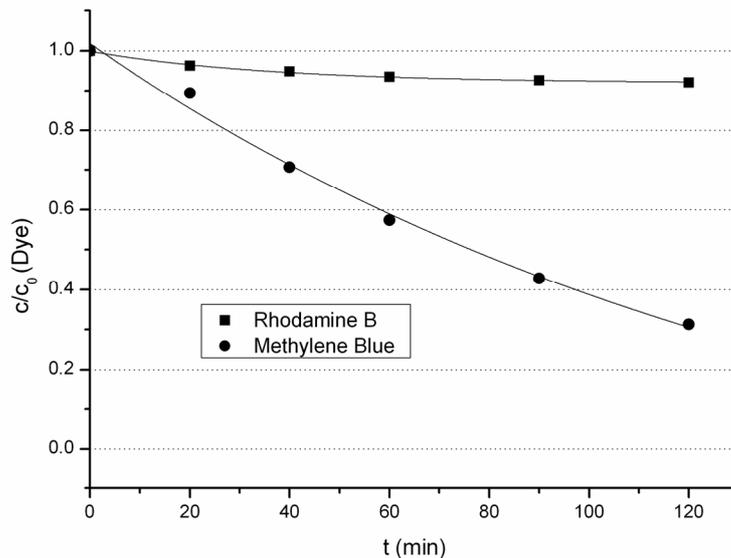


Abbildung 4.13: Vergleich der Stabilität der Farbstoffe Rhodamin B und Methyleneblau gegenüber sichtbarem Licht ohne Photokatalysator; Bestrahlung in der Suntest Kammer mit Fensterglasfilter

Zur Untersuchung der Aktivität im sichtbaren Licht wurden RB-Lösungen mit den jeweiligen Photokatalysatoren zunächst normaler Zimmerbeleuchtung ausgesetzt. Hier wurde für keinen der Katalysatoren eine Entfärbung des Farbstoffs beobachtet.

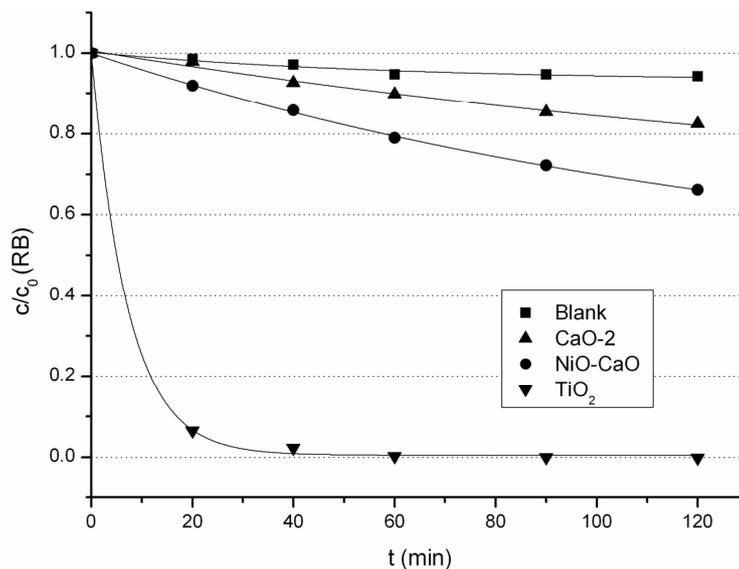


Abbildung 4.14: Abbau von Rhodamin B in sichtbarem Licht (Suntest Kammer mit Fensterglasfilter) mit den untersuchten Photokatalysatoren

Bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht höherer Intensität in der Suntest-Kammer mit Fensterglasfilter wurde lediglich bei Titandioxid eine vollständige Entfärbung des RB innerhalb von 60 Min beobachtet. Offensichtlich reicht der vom Fensterglasfilter transmittierte Anteil an nahem UV-Licht bereits aus, um Titandioxid anzuregen. Die CaO- bzw. NiO-CaO-Katalysatoren führten dagegen auch nach 120 Min nur zu einer

geringen Entfärbung, wobei NiO-CaO etwas effektiver war als CaO (Restkonzentration RB ca. 65 bzw. 80 % der Ursprungskonzentration, siehe **Abbildung 4.14**).

Weitere Versuche wurden unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht verschiedener Wellenlängen durchgeführt.

Bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlängen 254 und 365 nm zeigte sich bei allen Katalysatoren eine schnelle Entfärbung, wobei Titandioxid erwartungsgemäß die höchste Aktivität aufwies. Bereits nach 40 Min war eine vollständige Entfärbung erreicht. Nach 120 Min war auch die Suspension mit dem Katalysator CaO-2 vollständig entfärbt, während bei NiO-CaO noch eine Restkonzentration an RB von ca. 40 % der Ursprungskonzentration vorlag. In der Rhodamin B Lösung ohne Photokatalysator wurden noch 75 % der ursprünglichen Rhodamin B Konzentration gemessen (**Abbildung 4.15**).

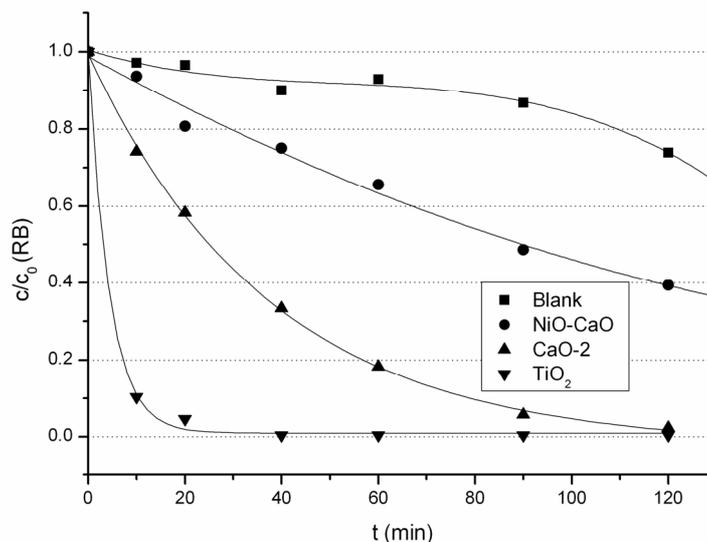


Abbildung 4.15: Abbau von Rhodamin B unter UV-Bestrahlung mit 254 und 365 nm Wellenlänge in Anwesenheit der untersuchten Photokatalysatoren

Bei Bestrahlung mit der 254 nm Röhre allein zeigte sich bei allen Proben ein identisches Verhalten zu der gleichzeitigen Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 254 und 365 nm.

Wurde dagegen nur mit 365 nm Wellenlänge bestrahlt, ähnelten die Ergebnisse denen der Bestrahlung mit sichtbarem Licht in der Suntest Kammer. TiO₂ zeigte eine

rasche vollständige Entfärbung des Farbstoffs, wogegen sowohl bei CaO-2 als auch bei NiO-CaO nach 120 Min noch hohe Konzentrationen an Rhodamin B gemessen wurden (**Abbildung 4.16**).

Die Versuche zeigten somit, dass sowohl CaO als auch NiO-CaO nur bei Bestrahlung mit sehr kurzwelligem ultravioletten Licht (254 nm) eine Beschleunigung des photochemischen Abbaus von Rhodamin B gegenüber dem Blindversuch ohne Katalysator erreichen konnten, welche in einer ähnlichen Größenordnung wie die des Referenzkatalysators TiO₂ liegt. Die Aktivität von CaO war in dem Fall noch deutlich höher, verglichen mit NiO-CaO. Bereits unter Einwirkung von längerwelligem UV-Licht (365 nm) ist nur noch eine geringe Wirkung der Katalysatoren festzustellen. Gleiches gilt für die simulierten Bedingungen intensiver Lichtbestrahlung in einem Innenraum (Fensterglasfilter), obwohl hier sogar Titandioxid noch eine hohe Aktivität zeigt, was darauf hindeutet, dass der Filter noch einen Anteil an UV-Licht transmittiert. Unter realen Beleuchtungsbedingungen im Labor war für keinen der Katalysatoren (CaO, NiO-CaO, TiO₂) eine Wirkung zu beobachten.

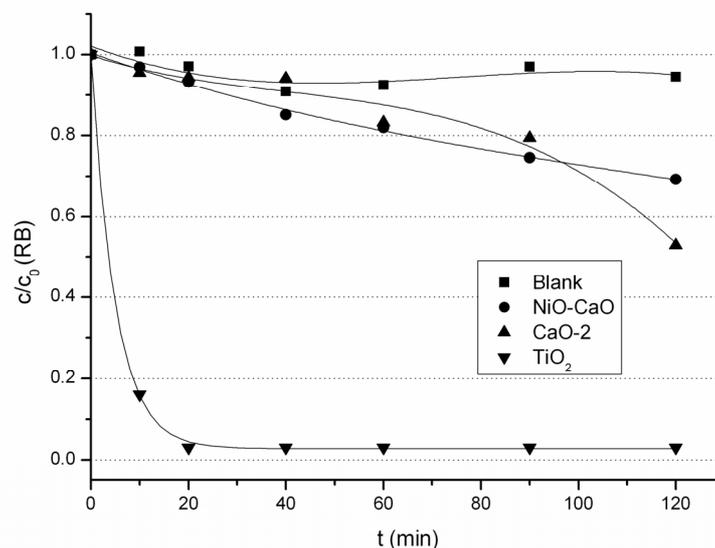


Abbildung 4.16: Abbau von Rhodamin B unter UV-Bestrahlung mit 365 nm Wellenlänge in Anwesenheit der untersuchten Photokatalysatoren

4.3.4 Untersuchungen zum Mechanismus des photochemischen Abbaus von Rhodamin B

Da der Katalysator CaO-2 tatsächlich die photochemische Entfärbung von Rhodamin B unter ultraviolettem Licht signifikant beschleunigt, wurden Untersuchungen durchgeführt um zu klären, ob der vorliegende Mechanismus vergleichbar zur Halbleiter-Photokatalyse mit Titandioxid ist und ein vollständiger Abbau der Farbstoffmoleküle erreicht werden konnte.

Zunächst wurde die Aktivität der CaO-Katalysatoren mit unterschiedlichen Partikelgrößen verglichen. Hier wurde kein Unterschied festgestellt. Für einen klassischen Photokatalyse-Mechanismus, bei dem das Substrat auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren muss um umgesetzt zu werden, wäre dies überraschend, da in dem Fall die zur Verfügung stehende Katalysatoroberfläche einen kritischen Parameter darstellt.

In der Folge wurde die Adsorption von Rhodamin B auf den Oberflächen von CaO-2 und TiO₂ direkt untersucht und verglichen (**Abbildung 4.17**). Während auf Titandioxid eine deutliche Adsorption beobachtet werden konnte, fand auf CaO-2 keinerlei Adsorption statt. Dies erklärt, warum unterschiedlich große spezifische Oberflächen der CaO-Katalysatoren keinen Einfluss auf die Aktivität haben und zeigt, dass für CaO kein klassischer Halbleiterphotokatalyse-Mechanismus vorliegen kann.

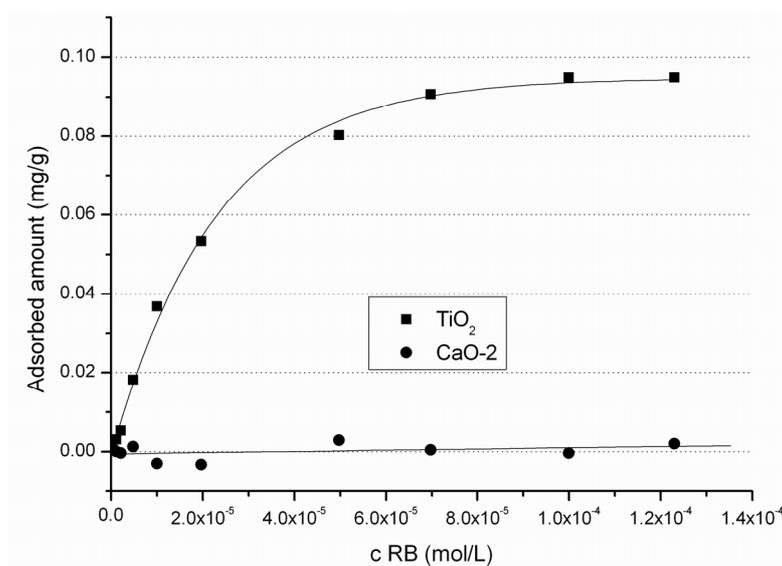


Abbildung 4.17: Adsorption von Rhodamin B auf den Katalysatoren CaO-2 und TiO₂

Die Messung des organischen Kohlenstoffgehalts (TOC) in mit CaO entfärbten Rhodamin B Lösungen zeigte keine Abnahme im Vergleich zur ursprünglichen farbigen Lösung. Auch der mittels Messung des organischen Kohlenstoffgehalts verfolgte Abbau der Modellsubstanz Isopropanol gelang mit CaO nicht. Mit TiO₂ als Photokatalysator dagegen konnte wie erwartet in beiden Fällen eine vollständige Abnahme des Kohlenstoffgehalts beobachtet werden.

Auch dies zeigt, dass CaO nicht als klassischer Photokatalysator zum Abbau organischer Verschmutzungen in Frage kommt.

4.3.5 Kurzzusammenfassung der Ergebnisse zum photochemischen Abbau von Rhodamin B in Anwesenheit von CaO und NiO-CaO

Die Versuche haben gezeigt, dass mit den CaO- und NiO-CaO-Katalysatoren die Entfärbung von Rhodamin B in hochenergetischem UV-Licht signifikant beschleunigt werden kann. Die Aktivität von CaO ist dabei höher als die von NiO-CaO. Jedoch handelt es sich hier nicht um eine typische „Photokatalyse“, wie sie für Titandioxid bekannt ist. Im Gegensatz zu letzterem, als Referenz eingesetzten Katalysator wurde kein vollständiger Abbau der organischen Moleküle beobachtet, sondern lediglich eine spezifische Entfärbung des Farbstoffs. Eine signifikante Aktivität in sichtbarem Licht konnte nicht nachgewiesen werden.

Der für Titandioxid bekannte Photokatalysemechanismus konnte klar ausgeschlossen werden. Vielmehr liegt hier vermutlich ein photochemischer Prozess in Lösung vor, bei dem der hohe pH-Wert in den Metalloxidsuspensionen sowie die Anwesenheit von Erdalkalimetall-Ionen eine Rolle spielt.

Eine Eignung von CaO- oder NiO-CaO-Katalysatoren zum Abbau organischer Verschmutzungen ist damit – anders als in den Publikationen zu diesen „Photokatalysatoren“ beschrieben [17, 18] – nicht gegeben. Die dort gemachten Aussagen sind somit wissenschaftlich nicht haltbar.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit zwei aktuellen Themen aus dem Gebiet innovativer Baustoffe.

Der erste Teil behandelt Aerogele als Wärmedämmmaterialien für Bauanwendungen. Neben anderen hochinteressanten Eigenschaften zeigen diese mit Luft gefüllten porösen Netzwerke aus Nanopartikeln eine Wärmeisolationswirkung, die etwa um den Faktor 2 höher liegt als die von herkömmlichen Dämmmaterialien wie Polystyrol (Styropor). Die außergewöhnlich geringe Wärmeleitfähigkeit von Aerogelen entsteht durch den sogenannten KNUDSEN-Effekt: Da sich die Luft im Aerogel in Poren befindet, deren Ausdehnung kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, sind Stöße der Moleküle mit den Porenwänden wahrscheinlicher als Zusammenstöße von Gasmolekülen untereinander. Da zudem meist mehr als 99 Vol.-% des Aerogels aus Luft bestehen, wird über diesen Mechanismus der Wärmetransport stark eingeschränkt.

Ihr Potential als Hochleistungs-Dämmstoffe haben Aerogele bereits in ersten Anwendungen unter Beweis gestellt. So werden bereits Aerogel-Dämmmatten und Aerogelgranulat als Einblas-Dämmstoff und zur Fertigung transluzenter Dämmpaneele kommerziell angeboten. Ein Hochleistungsdämmputz auf Aerogelbasis (*Fixit 222[®]*) befindet sich in der Schweiz ebenfalls bereits auf dem Markt.

Allen bisherigen Aerogelprodukten gemein ist, dass die verwendeten Aerogele aus Siliciumdioxid bestehen, da diese bislang am besten untersucht sind und Herstellungsverfahren entwickelt werden konnten, die eine aufwendige überkritische Trocknung überflüssig machen und damit für eine großindustrielle Fertigung in Frage kommen. Ein großer Nachteil von Siliciumdioxid für den Einsatz im Zement ist jedoch, dass es dort Reaktionen eingehen kann, die zu einer Schädigung des Bauteils führen können.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden deshalb Aerogele aus Erdalkalicarbonaten als mögliche Alternative zu Silica untersucht. Diese sind in der

alkalischen Umgebung des Zements inert und stellen damit geeignete Materialien für Aerogele im Baubereich dar. Die Ergebnisse zu den einzelnen Erdalkaliverbindungen werden im Folgenden zusammengefasst.

Bereits früher wurde am Lehrstuhl für Bauchemie ein Calciumcarbonat-Aerogel hergestellt [11, 19, 20]. Die Synthese des Gels erfolgte dabei durch Umsetzung von Calciumoxid mit CO_2 in Methanol, wobei über die Zwischenprodukte Calciumdimethylat und Calciumdi(methylcarbonat) ein Calciumcarbonat-Sol entsteht, welches ein Gel bildet.

Der Versuch, analog zu der Herstellung des Calciumcarbonat-Gels Magnesiumoxid mit Methanol und Kohlendioxid umzusetzen war nicht erfolgreich, es fand keine Reaktion statt. Jedoch konnte Magnesiumdimethylat als Vorstufe ausgehend von reinem Magnesium und Methanol erhalten werden. Durch Umsetzung mit Kohlendioxid in Methanol entsteht daraus Methoxymagnesium-Methylcarbonat ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{OCOOCH}_3)$, MMC). Eine Lösung von MMC in Methanol bildet durch Hydrolyse mit einer definierten Wassermenge ein Magnesiumcarbonat-Alkogel. Magnesiumcarbonat-Aerogele wurden aus Alkogelen mit Feststoffgehalten zwischen 3,5 und 10 Gew.-% durch Lösemittelaustausch gegen flüssiges CO_2 und anschließende überkritische Trocknung erhalten.

Die hergestellten Aerogele bestehen aus amorphen Magnesiumcarbonat Nanopartikeln ($< 50 \text{ nm}$). Sie weisen sowohl eine große spezifische Oberfläche von bis zu $400 \text{ m}^2/\text{g}$, als auch eine Porosität von mehr als 99 Vol.-% und Porengrößen im Bereich von $< 30 \text{ nm}$ auf. Diese Werte liegen im typischen Bereich für Aerogele. Zum Vergleich durch herkömmliche Trocknung des Alkogels hergestellte Xerogele bestehen ebenfalls aus Magnesiumcarbonat-Nanopartikeln, jedoch ist das Netzwerk hier viel dichter gepackt, wodurch die Porosität lediglich 2,5 Vol.-% beträgt. Interessant sind diese aber aufgrund ihrer glasartigen optischen Transparenz, welche im Aerogel durch das unregelmäßigere, porösere Netzwerk verlorengeht.

Das Hauptproblem, welches es bei den Erdalkalicarbonat-Aerogelen derzeit noch zu lösen gilt, ist die mangelnde mechanische Stabilität. Da Erdalkalicarbonatpartikel anders als Silicapartikel untereinander keine kovalenten chemischen Bindungen,

sondern nur physikalische Wechselwirkungen eingehen können, ist der Zusammenhalt des Netzwerks limitiert.

Die meistversprechende Möglichkeit, die mechanische Stabilität der Aerogele zu erhöhen, ist die chemische Oberflächenmodifikation der Partikel, so dass diese kovalente Bindungen untereinander eingehen können. Der Idealfall wäre erreicht, wenn die Stabilisierung auch eine „unterkritische“ Trocknung ermöglichen würde, um die Kosten des Herstellungsprozesses für die industrielle Produktion interessant zu machen.

Bei der Umsetzung von Bariumoxid sowie Strontiumoxid mit Kohlendioxid in Methanol wurden Sole der jeweiligen Carbonate erhalten. Die Primärpartikel lagen dabei in einer Größenordnung < 50 nm. In den Strontiumcarbonat-Solen wurden mesokristall-artige Agglomerate in Form von Hanteln oder „Strohbindeln“ beobachtet. Im Unterschied zu Calciumcarbonat- oder Magnesiumcarbonat-Solen waren die Sole von Barium- und Strontiumcarbonat bei Wasserzugabe stabil und zeigten weder Gelierung noch Agglomeration. Für Strontiumcarbonat gelang die Herstellung eines wässrigen Sols durch Abzentrifugieren der Partikel aus dem methanolischen Sol und Redispergieren in Wasser. Dadurch ergibt sich ein breiterer Anwendungsbereich als für Sole mit einem Alkohol als Lösemittel. Insbesondere sind Erdalkalicarbonat-Partikel interessant als leicht per Säureeinwirkung zu entfernende Template, beispielsweise für Nanokapseln [82].

Der zweite Teil der Arbeit beschreibt Untersuchungen im Bereich Photokatalyse. Auch diese stellt eine innovative Technologie für das Bauwesen dar. Mittels eines Photokatalysators – industriell kommt hier Titandioxid in der Modifikation Anatas zum Einsatz – lassen sich Verschmutzungen auf Baustoffoberflächen im Sonnenlicht und sogar Schadstoffe aus der Luft abbauen. Gleiches kann im Innenraum erreicht werden, hier wird vor allem eine Verbesserung des Raumklimas erreicht. Allerdings muss Titandioxid dann modifiziert werden, da es in reiner Form UV-Licht benötigt, um wirksam zu sein.

Eine Reihe von Produkten, welche sich die photokatalytische Wirkung von Titandioxid zu Nutze machen, ist bereits auf dem Markt und wird an Neubauten eingesetzt, um deren Ästhetik lange und mit geringem Aufwand zu erhalten. Auch

einige Großprojekte werden bereits durchgeführt, bei denen Straßenzüge oder öffentliche Plätze großflächig mit photokatalytisch aktiven Oberflächen ausgestattet wurden, um die Schadstoffkonzentration durch Autoabgase zu verringern.

Die Anwendungen der Photokatalyse gehen aber noch weit über das Bauwesen hinaus. Auch in der Trink- und Abwasserbehandlung können Photokatalysatoren eingesetzt werden. Ein weiteres, derzeit intensiv beforschtes Gebiet ist die photokatalytische Wasserspaltung zur Herstellung von Wasserstoff als erneuerbarer Energieträger.

Vor diesem Hintergrund wird klar, dass in Zukunft große Mengen an Photokatalysatoren benötigt werden, deren Wirkung idealerweise bereits durch Anregung mit sichtbarem Licht initiiert werden sollte. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass seit einigen Jahren stetig eine große Zahl von Publikationen zu neuen photokatalytisch aktiven Materialien erscheint.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Calciumoxid als potentieller Photokatalysator untersucht. In früheren Publikationen wurde ein NiO-CaO Photokatalysator vorgestellt, welcher auch mit sichtbarem Licht wirksam sein sollte [17, 18]. Ebenso wurde reines CaO getestet, welches zwar eine geringere, aber dennoch signifikante photokatalytische Aktivität gezeigt haben soll. Als Nachweis dafür diente die Entfärbung des Farbstoffs Methylenblau.

Zur näheren Untersuchung wurden sowohl CaO- als auch NiO-CaO-Katalysatoren nach [18] hergestellt. Für eine erste Beurteilung der photokatalytischen Aktivität wurde die Entfärbung des Farbstoffs Rhodamin B herangezogen, welches eine bessere native Lichtstabilität als Methylenblau aufweist und damit besser für derartige Untersuchungen geeignet ist. Eine Entfärbung von Rhodamin B in Anwesenheit der Katalysatoren konnte tatsächlich festgestellt werden, wobei nur bei Bestrahlung mit hochenergetischem UV-Licht eine Reaktionsrate erreicht werden konnte, welche mit der des Referenzkatalysators Titandioxid annähernd vergleichbar war. Unter diesen Bedingungen ist die Aktivität von CaO deutlich höher im Vergleich zu NiO-CaO. Eine signifikante Aktivität im sichtbaren Licht konnte, anders als in den Originalpublikationen dargestellt, nicht nachgewiesen werden.

Die bloße Entfärbung eines Farbstoffs kann jedoch noch nicht als Beweis für eine photokatalytische Aktivität im Sinne der Halbleiterphotokatalyse mit Titandioxid gewertet werden. In letzterem Fall können nicht nur Farbstoffe entfärbt, sondern organische Moleküle unspezifisch mit Hilfe des Photokatalysators vollständig abgebaut werden.

Deshalb wurden weitere Versuche unternommen, um die hier vorliegende „Photokatalyse“ zu hinterfragen. Zunächst wurde festgestellt, dass auf Calciumoxid – anders als auf Titandioxid – keinerlei Adsorption des Farbstoffs stattfindet. Eine Adsorption des Substrats auf dem Photokatalysator ist jedoch Voraussetzung für einen konventionellen Photokatalysemechanismus, wie er bei Titandioxid vorliegt, da dieser die Übertragung von Elektronen zwischen Katalysator und Substrat beinhaltet. Dieses Ergebnis wird unterstrichen von der Tatsache, dass die Entfärbungsrate unabhängig von der spezifischen Oberfläche des verwendeten CaO-Katalysators ist.

Ebenfalls konnte nachgewiesen werden, dass auch nach der Entfärbung mit CaO als Katalysator noch ein unverändert hoher Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Lösung vorliegt. Bei Titandioxid dagegen sank dieser dagegen erwartungsgemäß praktisch auf Null ab. Auch der Abbau von Isopropanol als Modellsubstanz gelang mit CaO – anders als mit TiO_2 – nicht.

Damit konnte gezeigt werden, dass es sich bei der beobachteten Entfärbung von Rhodamin B mit CaO nicht um eine konventionelle Halbleiterphotokatalyse handelt. Vielmehr läuft eine spezifische photochemische Reaktion ab, welche lediglich zu einer Entfärbung des Farbstoffs führt.

Anders als in der Literatur dargestellt, eignen sich CaO und NiO-CaO damit nicht zum photokatalytischen Abbau von Schadstoffen im sichtbaren Licht. Die eigenen Untersuchungen auf diesem Gebiet haben gezeigt, dass Berichte zu „Photokatalysatoren“, in denen lediglich die Entfärbung eines Farbstoffs als Nachweis für deren Aktivität angegeben ist, äußerst kritisch zu betrachten sind, da dies keinesfalls als Beweis einer praxisrelevanten Photokatalyse zum Abbau von Schmutz und Schadstoffen zu werten ist.

Technologien wie Wärmedämmung auf Basis von Aerogelen und mit Photokatalysatoren ausgestattete Baustoffoberflächen werden in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen. Die Photokatalyse ist dem reinen Laborstadium längst entwachsen. Es wird bereits eine Reihe entsprechender Produkte kommerziell angeboten. Auch die Wärmedämmung mit Aerogelen hat mittlerweile einen beachtlichen Bekanntheitsgrad erlangt und wird konkret angewendet.

Aufgabe der Forschung in den nächsten Jahren ist nun, beispielsweise durch neue Materialien und Herstellungsverfahren, diese Materialien weiter zu verbessern und eine kostengünstigere Produktion für den Massenmarkt zu ermöglichen. Vor allem im Bereich der Aerogele besteht hier noch Handlungsbedarf.

6 Summary

The present thesis covers aerogels as heat insulation materials and photocatalysis for contaminant reduction as two representative examples for innovative, environmentally friendly technologies in building materials. In the field of aerogels, the synthesis and characterization of magnesium carbonate aerogels is described. The part covering photocatalysis presents an in-depth study on CaO and NiO-CaO as potential photocatalysts for construction applications. Earlier publications claimed that these materials showed a photocatalytic activity under visible light, which made them highly interesting for construction materials.

Aerogels are porous networks of nanoparticles filled with air. When air is trapped in nano-sized pores, collisions between gas molecules are inhibited as the molecules rather collide with pore walls. This effect which is known as the KNUDSEN effect strongly inhibits heat transfer. Aerogels consist of > 99 vol.-% air entrapped in such pores, which makes them excellent heat insulation materials.

As heat insulation is one of the main topics for environmentally friendly buildings, this is the main commercial application for these materials. The first insulation products on the market such as insulation mats based on aerogel or aerogel granulate which allows e.g. the production of translucent insulation panels prove the potential of this class of materials. Recently, a high performance insulation render containing aerogel (*Fixit 222*[®]) was developed and is being applied routinely in Switzerland now.

All commercial aerogel products up to date have in common that the aerogel network consists of silica (SiO₂), as this is the most widely studied aerogel material. Also, production methods which do not require supercritical drying were developed for silica aerogels, making them interesting for industrial fabrication.

However, for applications which involve addition of aerogel to cement, silica is not an ideal material as it can undergo the so-called alkali-silica reaction which leads to cracking of the construction element.

In contrast, alkaline earth metal carbonates are inert in the highly alkaline environment in cement and thus constitute an alternative to silica which was studied in the first part of the present thesis. In the following, the results obtained for each studied alkaline earth metal carbonate are summarised.

In earlier work at the Chair of Construction Chemistry, the synthesis of a calcium carbonate aerogel was presented [11, 19, 20]. Gel synthesis was carried out by reaction of calcium oxide with carbon dioxide in methanol. Via calcium methanolate and calciumdi(methylcarbonate) as intermediates, a calcium carbonate sol was obtained which formed a gel within 30 – 60 min.

Reaction of magnesium oxide with carbon dioxide in the same way was not successful. Instead, magnesium methanolate ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$) was synthesized by dissolution of magnesium in methanol and was used as a precursor. A defined amount of magnesium methanolate was subsequently dissolved in methanol and reacted with carbon dioxide, forming a methoxymagnesium methylcarbonate ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{OCOOCH}_3)$, MMC) solution. By hydrolysis with a defined amount of water, this solution forms a magnesium carbonate sol which within 1 h transforms into an alcogel. Alcogel samples with solid contents ranging from 3.5 to 10 wt.-% were subjected to solvent exchange with liquid CO_2 and subsequent supercritical drying to produce aerogels.

Characterization proved that the aerogels consist of amorphous magnesium carbonate nanoparticles (< 50 nm). High specific surface areas (up to $400 \text{ m}^2/\text{g}$) as well as porosities up to 99 vol.-% were measured. Pore sizes below 30 nm were detected. These values represent the range typical for aerogels. For comparison, xerogels were produced by conventional ambient drying. There, the network consists of nanoparticles in a similar size range as for the aerogels, but the network is packed much more densely. This is reflected by the low porosity of only 2.5 vol.-%. Still, magnesium carbonate xerogels are interesting because of their optical translucence. This property does not occur for the aerogels due to their more porous and irregular structure.

Up to date the main issue of the aerogels produced in this Ph.D. thesis is their rather low mechanical stability which is disadvantageous for commercial use. Different from

silica, alkaline earth carbonate particles cannot form covalent interparticle bonds. The most promising way to overcome this problem is modification of the particle surface in a way to strengthen the interparticle attraction. For industrial fabrication, the ultimate goal would be the synthesis of a gel which can be dried at ambient conditions to avoid the time consuming and expensive process of solvent exchange and supercritical drying.

Reaction of barium oxide and strontium oxide with carbon dioxide in methanol yielded sols of the respective carbonates with primary particles in a size range of < 50 nm. For strontium carbonate, “straw-bundle”- and dumbbell-like agglomerates of these particles were observed. Unlike calcium and magnesium carbonate sols, the barium and strontium carbonate sols remained stable when water was added, and did not undergo gelation or flocculation. For strontium carbonate, an aqueous sol was produced by centrifugation of the particles from the alcoholic sol and subsequent redispersion in water. An aqueous sol has a much wider field of applications compared to a sol with methanol as solvent. Alkaline earth carbonate nanoparticles are especially interesting as templates for e.g. nanocapsules, as they can easily be removed from the matrix by mild acid treatment.

The second part of this thesis presents studies in the field of photocatalysis. By addition of a photocatalyst to e.g. wall paints, plasters or road pavements, dirt on the surface and pollutants from the air are degraded in sunlight by the catalyst, which is normally titanium dioxide as anatase modification. An improvement of indoor air quality can also be achieved by photocatalysis, but in this case, modification of titanium dioxide is necessary, as pure titanium dioxide requires ultraviolet light for the photocatalytic effect which indoors is only present in minor quantity.

Several building products such as wall paints containing titanium dioxide are already available. Also, a number of field tests were carried out, whereby road surfaces in major cities or public places were equipped with photocatalysts in a large scale to reduce pollution from traffic exhaust fumes.

But not only construction benefits from photocatalysis. Also for purification of drinking water and wastewater, photocatalysts can be used. A very current development, although already mentioned by FUJISHIMA and HONDA, the inventors of photocatalysis

in 1972, is the photocatalytic splitting of water to produce hydrogen as a renewable energy source.

Regarding this variety of applications and their potential in environmentally friendly technologies, it becomes clear that there will be an enormous demand for photocatalysts in the future, especially those which work in visible light.

Accordingly, a large number of reports on novel visible light photocatalysts is being published at present. Among numerous others, recently CaO was presented together with a NiO-CaO catalyst as a visible light photocatalyst [17, 18]. A calcium oxide based photocatalyst would be of high interest for construction applications. However, the original publications on these photocatalysts proved their activity only by decolourisation of methylene blue.

Therefore, this work presents a more in-depth study on CaO and NiO-CaO as possible visible light photocatalysts, as described in the following.

Rhodamine B was used as a model substrate due to its higher light stability compared to methylene blue. Decolourisation experiments in fact proved that Rhodamine B decolourisation was accelerated by CaO and NiO-CaO, but only in highly energetic UV light (254 nm), a reaction rate which was to some extent comparable to the reference catalyst TiO₂ was observable. Under those conditions, CaO was much more effective than NiO-CaO. However, only minor visible light activity was observed, in contrast to the original publications on these catalysts.

Further studies were conducted to clarify the question whether this decolourisation can be assigned to a conventional photocatalytic mechanism. A photocatalyst for depollution applications must be able to degrade organic molecules unspecifically. This is not definitively proven by the decolourisation of a dye molecule only.

Adsorption studies proved that rhodamine B does not adsorb on CaO, while on TiO₂ significant adsorption was found. These results were supported by the fact that the rate of decolourisation is independent of the specific surface area of the CaO catalyst used. This indicates clearly that the decolourisation of rhodamine B in this case does not follow the mechanism known for e.g. TiO₂. Conventional semiconductor

photocatalysis necessarily involves adsorption of the substrate on the catalyst surface to allow electron transfer between them.

Additionally, measurements of the total organic carbon content (TOC) have shown that in a solution decolourised in presence of CaO, the carbon content remains at the same level as before decolourisation. In contrast, with TiO₂ a decrease of the carbon content to almost zero was observed. Also, the model substance isopropanol was completely degraded by TiO₂, while degradation with CaO was not successful.

The results clearly showed that the observed dye decolourisation does not constitute a true semiconductor photocatalysis comparable to that achieved by TiO₂, but most likely a specific photochemical reaction, which only decolourises the dye. Thus, other than indicated in the literature [17, 18], these materials are not suitable as visible light photocatalysts for the degradation of organic pollutants.

The studies presented in this thesis demonstrate that reports on “visible light photocatalysts” which only present decolourisation of a dye as proof should always be seen from a critical point of view.

Technologies such as heat insulation based on aerogels and photocatalysis for pollutant degradation will gain more and more importance in the future. Photocatalysis already proved its potential in many successful applications. Aerogel based heat insulation is a developing market which already gained a considerable degree of awareness in public.

Research in the next years should aim for improved products and cost efficient production methods for large-scale applications. Especially in the field of aerogels, there is still a lot of room for improvement.

7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Barthlott, Z. Cerman, A. K. Stosch, *Der Lotus-Effekt: Selbstreinigende Oberflächen und ihre Übertragung in die Technik*, Biol. Unserer Zeit, **34**, **2004**, 290-296.
- [2] M. Gretz, J. Plank, *Hybrid additives for construction applications, fabricated through layer-by-layer adsorption of polycondensate type superplasticizers on latex templates*, Colloid Surface A, **366**, **2010**, 38-44.
- [3] R. K. Abu Al-Rub, A. I. Ashour, B. M. Tyson, *On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites*, Constr. Build. Mater, **35**, **2012**, 647-655.
- [4] Z. S. Metaxa, J.-W. T. Seo, M. S. Konsta-Gdoutos, M. C. Hersam, S. P. Shah, *Highly concentrated carbon nanotube admixture for nano-fiber reinforced cementitious materials*, Cement Concrete Comp., **34**, **2012**, 612-617.
- [5] <http://www.bmvbs.de/SharedDocs/DE/Artikel/SW/co2-gebaeudesanierung-fakten.html>, Internetseite Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, abgerufen im **November 2012**.
- [6] S. S. Kistler, *Coherent expanded aerogels and jellies*, Nature, **127**, **1931**, 741-741.
- [7] S. S. Kistler, *Coherent expanded aerogels*, J. Phys. Chem., **36**, **1932**, 52-64.
- [8] K. Raed, U. Gross, *Modeling of influence of gas atmosphere and pore-size distribution on the effective thermal conductivity of Knudsen and non-Knudsen porous materials*, Int. J. Thermophys., **30**, **2009**, 1343-1356.
- [9] N. Hüsing, U. Schubert, *Aerogels airy materials: Chemistry, structure, and properties*, Angew. Chem.-Int. Edit., **37**, **1998**, 23-45.
- [10] R. Baetens, B. P. Jelle, A. Gustavsen, *Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review*, Energ. Buildings, **43**, **2011**, 761-769.
- [11] J. Plank, H. Hoffmann, J. Schoellkopf, W. Seidl, I. Zeittler, Z. Zhang, *Preparation and characterization of a calcium carbonate aerogel*, Research Letters in Materials Science, *Article ID 138476*, **2009**.
- [12] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature, **238**, **1972**, 37-38.
- [13] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chem. Rev., **95**, **1995**, 69-96.
- [14] A. Mills, S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, J. Photoch. Photobio. A, **108**, **1997**, 1-35.

- [15] A. Folli, C. Pade, T. B. Hansen, T. De Marco, D. E. Macphee, *TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry*, *Cement Concrete Res.*, **42**, **2012**, 539-548.
- [16] M. Hunger, G. Husken, H. J. H. Brouwers, *Photocatalytic degradation of air pollutants - From modeling to large scale application*, *Cement Concrete Res.*, **40**, **2010**, 313-320.
- [17] L. Song, S. Zhang, *A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light-sensitive NiO-CaO composite photocatalysts with high photocatalytic activity*, *J. Hazard. Mater.*, **174**, **2010**, 563-566.
- [18] L. Song, S. Zhang, B. Chen, D. Sun, *Highly active NiO-CaO photocatalyst for degrading organic contaminants under visible-light irradiation*, *Catal. Commun.*, **10**, **2009**, 421-423.
- [19] Z. Zhang, *Untersuchungen zur Sol-Gel-Herstellung von CaCO₃-Nanopartikeln*, Diplomarbeit an der TU München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2006**.
- [20] T. Kornprobst, *Calciumdimethylat und Calciumdi(methylcarbonat) als Precursoren für CaCO₃-Nanopartikel*, Diplomarbeit an der TU München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2008**.
- [21] L. Song, S. Zhang, B. Chen, *A novel visible-light-sensitive strontium carbonate photocatalyst with high photocatalytic activity*, *Catal. Commun.*, **10**, **2009**, 1565-1568.
- [22] R. H. Mueller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1996**, (ISBN 380471465X).
- [23] R. W. Pekala, F. M. Kong, *A synthetic route to organic aerogels - mechanism, structure and properties*, *J. Phys.-Paris*, **50**, **1989**, C433-C440.
- [24] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, *Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal oxides*, *Chem. Mater.*, **7**, **1995**, 2010-2027.
- [25] J. Wang, L. Angnes, H. Tobias, R. A. Roesner, K. C. Hong, R. S. Glass, F. M. Kong, R. W. Pekala, *Carbon aerogel composite electrodes*, *Anal. Chem.*, **65**, **1993**, 2300-2303.
- [26] J. Zou, J. Liu, A. S. Karakoti, A. Kumar, D. Joung, Q. Li, S. I. Khondaker, S. Seal, L. Zhai, *Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel*, *ACS Nano*, **4**, **2010**, 7293-7302.
- [27] A. E. Aliev, J. Oh, M. E. Kozlov, A. A. Kuznetsov, S. Fang, A. F. Fonseca, R. Ovalle, M. D. Lima, M. H. Haque, Y. N. Gartstein, M. Zhang, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Giant-stroke, superelastic carbon nanotube aerogel muscles*, *Science*, **323**, **2009**, 1575-1578.
- [28] <http://commons.wikimedia.org> File: Carbon dioxide pressure-temperature phase diagram, Diagramm Wikimedia Commons, abgerufen im **Dezember 2012**.

- [29] <http://sites.energetics.com/buildingenvelope/pdfs/Aspen.pdf>, Präsentation Aspen Aerogels, abgerufen im **April 2013**.
- [30] D. M. Smith, R. Deshpande, C. J. Brinker, in: Ishizaki, K.; Sheppard, L.; Okada, S.; Hamasaki, T.; Huybrechts, B. (Hrsg.), *Porous Materials, Volume 31*, American Ceramic Society, Westerville, **1993**, 71-80.
- [31] <http://www.colloidaldispersions.com/resources/presentations/Nanogels.pdf>, Präsentation Cabot Corporation, abgerufen im **April 2013**.
- [32] P. B. Sarawade, J.-K. Kim, A. Hilonga, H. T. Kim, *Production of low-density sodium silicate-based hydrophobic silica aerogel beads by a novel fast gelation process and ambient pressure drying process*, *Solid State Sci.*, **12**, **2010**, 911-918.
- [33] S. K. Hong, M. Y. Yoon, H. J. Hwang, *Fabrication of spherical silica aerogel granules from water glass by ambient pressure drying*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, **2011**, 3198-3201.
- [34] M. A. Einarsrud, L. E. Farbrodt, S. Haereid, in: Hench, L. L.; West, J. K. (Hrsg.), *Chemical Processing of Advanced Materials*, Wiley, Chichester, **1992**, 355-361.
- [35] G. Durand, A. Talyor, *Synthesis of a high silicon content material and its use as raw material for new insulating paint & material for the construction industry*, Vortrag auf der European Coatings Show, Nürnberg, **2013**.
- [36] H. K. Schmidt, *Methods of inorganic synthesis - The sol-gel method*, *Chem. Unserer Zeit*, **35**, **2001**, 176-184.
- [37] Y. K. Akimov, *Fields of application of aerogels (Review)*, *Instrum. Exp. Tech+*, **46**, **2003**, 287-299.
- [38] P. Tsou, *Silica aerogel captures cosmic dust intact*, *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, **1995**, 415-427.
- [39] J. G. Reynolds, P. R. Coronado, L. W. Hrubesh, *Hydrophobic aerogels for oil-spill clean up – synthesis and characterization*, *J. Non-Cryst. Solids*, **292**, **2001**, 127-137.
- [40] V. Parale, D. Mahadik, M. Kavale, A. Rao, P. Wagh, S. Gupta, *Potential application of silica aerogel granules for cleanup of accidental spillage of various organic liquids*, *Soft Nanoscience Letters*, **1**, **2011**, 97-104.
- [41] G. M. Pajonk, *Catalytic aerogels*, *Catal. Today*, **35**, **1997**, 319-337.
- [42] S. T. Mayer, R. W. Pekala, J. L. Kaschmitter, *The Aerocapacitor - an electrochemical double-layer energy-storage device*, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, **1993**, 446-451.
- [43] R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, B. Dunn, *Carbon aerogels for electrochemical applications*, **225**, **1998**, 74-80.

- [44] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chemistry of aerogels and their applications*, Chem. Rev., 102, **2002**, 4243-4266.
- [45] P. Pescatore, C. Norwood, J. Pidhurney, D. Doshi, *Aerogel-based highly thermally insulative coatings*, Vortrag auf der European Coatings Show, Nürnberg, **2013**.
- [46] L. Ratke, *Herstellung und Eigenschaften eines neuen Leichtbetons: Aerogelbeton*, Beton- Stahlbetonbau, 103, **2008**, 236-243.
- [47] <http://www.empa.ch/plugin/template/empa/3/124340/>, Internetseite EMPA Materials Science & Technology, abgerufen im **Dezember 2012**.
- [48] J. Stark, B. Wicht, *Dauerhaftigkeit von Beton: Der Baustoff als Werkstoff*, Birkhäuser Verlag, Basel, **2001**, (ISBN 978-3-7643-6344-4).
- [49] E. Szarvasy, *Ueber methylohlensaures und methylschwefligsaures Magnesium*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 30, **1897**, 1836-1839.
- [50] C. Neuberg, E. Neimann, *Gelatinous anorganic terrestrial alkali salts*, Biochem. Z., 1, **1906**, 166-176.
- [51] C. Neuberg, B. Rewald, *Colloidal and gelatinous terrestrial alkali salts. II. (Compounds of calcium, magnesium and strontium)*, Biochem. Z., 9, **1908**, 537-550.
- [52] A. Buzagh, *On colloidal solutions of alkaline earth carbonates*, Kolloid-Z., 38, **1926**, 222-226.
- [53] S. N. Frank, A. J. Bard, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder*, J. Am. Chem. Soc., 99, **1977**, 303-304.
- [54] S. N. Frank, A. J. Bard, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders*, J. Phys. Chem., 81, **1977**, 1484-1488.
- [55] M. d. O. Melo, L. A. Silva, *Photocatalytic production of hydrogen: An innovative use for biomass derivatives*, J. Braz. Chem. Soc., 22, **2011**, 1399-1406.
- [56] D. Stephan, P. Wilhelm, *Innovative Werkstoffe mit Titandioxid - selbstreinigende und photokatalytisch aktive Baustoffoberflächen*, Cement International, 4, **2006**, 76-85.
- [57] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Prog. Solid State Ch., 32, **2004**, 33-177.
- [58] S. Bingham, W. A. Daoud, *Recent advances in making nano-sized TiO₂ visible-light active through rare-earth metal doping*, J. Mater. Chem., 21, **2011**, 2041-2050.

- [59] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping*, Appl. Phys. Lett., **81**, **2002**, 454-456.
- [60] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, J. L. Gole, *Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles*, Nano Lett., **3**, **2003**, 1049-1051.
- [61] S. Sakthivel, H. Kisch, *Tageslicht-Photokatalyse durch Kohlenstoff-modifiziertes Titandioxid*, Angew. Chem., **115**, **2003**, 5057-5060.
- [62] S. In, A. Orlov, R. Berg, F. García, S. Pedrosa-Jimenez, M. S. Tikhov, D. S. Wright, R. M. Lambert, *Effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO₂ photocatalysts*, J. Am. Chem. Soc., **129**, **2007**, 13790-13791.
- [63] N. O. Gopal, H.-H. Lo, T.-F. Ke, C.-H. Lee, C.-C. Chou, J.-D. Wu, S.-C. Sheu, S.-C. Ke, *Visible light active phosphorus-doped TiO₂ nanoparticles: An EPR evidence for the enhanced charge separation*, J. Phys. Chem. C, **116**, **2012**, 16191-16197.
- [64] L. Körösi, S. Papp, J. Ménesi, E. Illés, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány, *Photocatalytic activity of silver-modified titanium dioxide at solid-liquid and solid-gas interfaces*, Colloid Surface A, **319**, **2008**, 136-142.
- [65] K. Ikarashi, J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, *Photocatalysis for water decomposition by RuO₂-dispersed ZnGa₂O₄ with d10 configuration*, J. Phys. Chem. B, **106**, **2002**, 9048-9053.
- [66] J. Sato, H. Kobayashi, Y. Inoue, *Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated d10 configuration. II. Roles of geometric and electronic structures*, J. Phys. Chem. B, **107**, **2003**, 7970-7975.
- [67] J. Tang, Z. Zou, J. Ye, *Efficient photocatalytic decomposition of organic contaminants over CaBi₂O₄ under visible-light irradiation*, Angew. Chem. Int. Ed., **43**, **2004**, 4463-4466.
- [68] J. Tang, J. Ye, *Photocatalytic and photophysical properties of visible-light-driven photocatalyst ZnBi₁₂O₂₀*, Chem. Phys. Lett., **410**, **2005**, 104-107.
- [69] A. Zhang, J. Zhang, N. Cui, X. Tie, Y. An, L. Li, *Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst*, J. Mol. Catal. A-Chem., **304**, **2009**, 28-32.
- [70] L. Zhang, H. Wang, Z. Chen, P. K. Wong, J. Liu, *Bi₂WO₆ micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications*, Appl. Catal. B-Environ., **106**, **2011**, 1-13.
- [71] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Light-induced amphiphilic surfaces*, Nature, **388**, **1997**, 431-432.
- [72] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces*, Adv. Mater., **10**, **1998**, 135-138.

- [73] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, Surf. Sci. Rep., **63**, **2008**, 515-582.
- [74] D. Bahnemann, *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*, Sol. Energy, **77**, **2004**, 445-459.
- [75] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*, Water Res., **44**, **2010**, 2997-3027.
- [76] A. Pérez-Larios, R. Lopez, A. Hernández-Gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez, L. M. Torres-Guerra, *Improved hydrogen production from water splitting using TiO₂-ZnO mixed oxides photocatalysts*, Fuel, **100**, **2012**, 139-143.
- [77] G. L. Chiarello, E. Selli, L. Forni, *Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO₂ and Au/TiO₂*, Appl. Catal. B-Environ., **84**, **2008**, 332-339.
- [78] J.-P. Zou, L.-Z. Zhang, S.-L. Luo, L.-H. Leng, X.-B. Luo, M.-J. Zhang, Y. Luo, G.-C. Guo, *Preparation and photocatalytic activities of two new Zn-doped SrTiO₃ and BaTiO₃ photocatalysts for hydrogen production from water without cocatalysts loading*, Int. J. Hydrogen Energ., **37**, **2012**, 17068-17077.
- [79] H. D. Lutz, *Zur Kenntnis der Erdalkalimethylate - IR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen an Mg(OCH₃)₂, Ca(OCH₃)₂, Sr(OCH₃)₂ und Ba(OCH₃)₂*, Z. Anorg. Allg. Chem., **353**, **1967**, 207-215.
- [80] H. Cölfen, L. Qi, *A systematic examination of the morphogenesis of calcium carbonate in the presence of a double-hydrophilic block copolymer*, Chem. Eur. J., **7**, **2001**, 106-116.
- [81] H. Keller, J. Plank, *Mineralisation of CaCO₃ in the presence of polycarboxylate comb polymers*, Cement Concrete Res., eingereicht **2012**.
- [82] T. Pavlitschek, M. Gretz, J. Plank, *Microcapsules prepared from a polycondensate-based cement dispersant via layer-by-layer self-assembly on melamine-formaldehyde core templates*, J. Appl. Polym. Sci., **127**, **2013**, 3705-3711.

Publikation 1

Synthesis and properties of magnesium carbonate xerogels and aerogels

Tobias Kornprobst, Johann Plank

Journal of Non-Crystalline Solids
361 (2013), 100 – 105



Synthesis and properties of magnesium carbonate xerogels and aerogels

Tobias Kornprobst, Johann Plank*

Chair for Construction Chemicals, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 August 2012

Received in revised form 15 October 2012

Available online 24 November 2012

Keywords:

Magnesium carbonate;

Methoxymagnesium methyl carbonate;

Xerogel;

Aerogel;

Supercritical drying

ABSTRACT

A magnesium carbonate sol was synthesised by controlled hydrolysis of methoxymagnesium methyl carbonate and then converted into an alcogel. From this, magnesium carbonate xerogels and aerogels were produced. SEM imaging, XRD and IR spectroscopy revealed that both xerogel and aerogel samples are composed of amorphous magnesium carbonate nanoparticles. Supercritical drying of the alcogel yields an opaque aerogel with high surface area ($\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$) and pores in the low nanometer range which makes this aerogel interesting for e.g. insulating applications.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Aerogels are highly interesting materials which can be used in a wide range of applications. They consist of a porous network formed by nanoparticles which is filled with air. The nanostructure provides aerogels with unique properties such as extremely high specific surface area (up to $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), porosity up to 99.8 vol.%, optical transparency, ultra low weight ($< 0.01 \text{ g}/\text{cm}^3$) and excellent heat insulation properties ($\lambda = 0.01\text{--}0.02 \text{ W}/\text{mK}$) [1]. These properties qualify aerogels for applications such as in absorbents (e.g. NASA's stardust collector [2]), for pharmaceuticals and cosmetics, optical and acoustical devices, ion exchange materials, semipermeable membranes and heat insulating materials [1,3–6]. The use of aerogels in heat insulating systems for buildings such as e.g. insulating renders and plasters or insulating panels is of utmost interest, because more energy efficient buildings can contribute significantly to the reduction of CO_2 emissions and the saving of natural resources, which are among the key challenges for the next decades. The excellent heat insulating properties of aerogels are owed to pore sizes in the low nanometer range, which significantly reduce the number of collisions between gas molecules. Through this mechanism which is known as the Knudsen effect, heat transfer is effectively reduced [7]. An additional benefit is the optical transparency of many aerogels. This allows the manufacture of translucent insulation panels which can make use of natural daylight instead of using electric light.

Typically, aerogels are produced by drying of a wet gel (aqua-gel or alcogel) which are composed of a network of nanoparticles filled with a solvent. Conventional drying methods involving simple evaporation of the solvent normally lead to destruction of the gel network structure,

which is owed to mechanical stress resulting from capillary forces on liquid/gas interfaces in the pores. This way, so-called xerogels are formed [8].

In 1931, Samuel Kistler first described supercritical drying as a method to prepare highly porous silica aerogels under preservation of the nanoporous structure [9,10]. In a supercritical fluid, no phase boundaries exist and hence the network structure of nanoparticles is preserved.

Most gels obtained from sol–gel processes contain an alcohol as solvent. The handling of an alcohol under supercritical conditions however is rather inconvenient and dangerous, especially due to high critical temperatures ($240 \text{ }^\circ\text{C}$ for methanol) and flammability. Carbon dioxide is a more favourable solvent for supercritical drying, because its critical constants ($31.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 73 bar) are significantly lower than those of alcohols. Additionally, it is not flammable. Thus, exchange of the alcohol in the gel with liquid CO_2 and subsequent supercritical drying, the so-called “cold supercritical drying” is favoured compared to “hot supercritical drying” with an alcohol as solvent.

Because of this rather time consuming process, some methods for ambient drying of silica aerogels were developed [11,12]. Still, up to date supercritical drying is the method of choice for the production of high quality monolithic aerogels in laboratory scale.

Silica constitutes the most widely studied aerogel material which already has found some commercial applications. Additionally, aerogels based on TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_2 , or Nb_2O_5 were synthesised utilising sol–gel processes and metal oxides as precursors [1]. Most recently, aerogels made from carbon [13] and carbon nanotubes [14,15] as well as organic [16] and organic–inorganic hybrid aerogels [17] were presented.

Aerogels consisting of alkaline earth metal compounds are of special interest for construction applications because of their high compatibility and inertness with cement. Additionally, their nanoporous

* Corresponding author. Tel.: +49 89 289 13151; fax: +49 89 289 13152.
E-mail address: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de (J. Plank).

structure qualifies them well for insulating renders and wall plasters for buildings. They potentially can replace polystyrene beads and boards which at present are the most popular materials for this application. However, plasters consisting of an inorganic and an organic material present a problem for disposal later on when the building is modified or torn down. In 2009, we reported on the facile synthesis of a CaCO_3 aerogel from simple raw materials (CaO , CO_2 and methanol) [18]. Its preparation involves a calcium methanolate solution which is purged with CO_2 gas to yield calcium di(methylcarbonate) as intermediate compound which is then subject to controlled hydrolysis to produce a CaCO_3 sol containing particles in the low nanometer size range. Under specific conditions, the sol converts to an alcogel which upon supercritical drying yields a CaCO_3 aerogel.

A direct transfer of this process starting with magnesium oxide proved unsuccessful. For this reason, we developed a novel route for a magnesium carbonate alcogel which is described in the following. From the alcogel, xerogels and aerogels were prepared and characterised with respect to their nanostructure utilising XRD and SEM analysis as well as BET measurement.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Chemicals (analytical grade) were purchased from Merck KGaA, Darmstadt/Germany. Methanol was dried and stored over molecular sieve (mesh 0.3 nm) for a minimum of 24 hours prior to use. All other chemicals were used without further purification. Carbon dioxide (99.9% purity) was purchased from Westfalengas, Münster/Germany. Gaseous CO_2 was used for the synthesis of $\text{Mg}(\text{OCOOCH}_3)(\text{OCH}_3)$ while liquid CO_2 from a riser pipe bottle was used for supercritical drying. Deionised (DI) water obtained from a Nanopure system (Barnstead International, Dubuque, IA/USA) was used in all experiments.

2.2. Synthesis of magnesium methanolate ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$)

Under vigorous stirring with a magnetic stir bar, 200 mL of methanol was added to 10.0 g (0.41 mol) of magnesium turnings placed in a 1 L three-neck round bottom flask equipped with a reflux condenser. The suspension was heated to 65 °C. Excessive gas formation was observed, indicating the release of hydrogen. Within 1 h, the magnesium turnings were completely dissolved. Subsequent removal of the greyish residue (identified as $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ contaminated mainly with $\text{Mg}(\text{OH})_2$) by centrifugation (15 min, 10,000g) yielded a slightly yellowish solution. Methanol was removed in vacuo until an amorphous and very fine colourless powder was obtained. IR spectrum (ATR technique, cm^{-1} , s = strong, m = medium, w = weak, b = broad): 3200 wb (atmospheric H_2O) 2927 s, 2865 s, 2802 s (CH stretching); 2600 w (combination band), 1640 w (H_2O), 1456 s (CH_3 asymmetric deformation); 1415 sb (CH_3 symmetric deformation); 1172 w (CH_3 rocking); 1097 s, 1033 s (C—O stretching); 852 m (unassigned); 536 s, 426 s, 406 s (MgO vibrations) [19].

2.3. Preparation of $\text{Mg}(\text{OCOOCH}_3)(\text{OCH}_3)$ and MgCO_3 gels

Magnesium methanolate obtained from the synthesis as described above was added to 50 mL of methanol in a 200 mL three-neck round bottom flask. The amount of $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ precursor determines the solid content of the MgCO_3 gel formed later and the kinetics of the gel formation. The higher the MgCO_3 content, the faster gelation occurs.

For preparation of $\text{Mg}(\text{OCOOCH}_3)(\text{OCH}_3)$, a weak carbon dioxide flow (1 mL/s) was bubbled through the $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ suspension from above for 30 min while stirring. Subsequently, water was added in order to initiate the gelation process. For gels up to 5 wt.% solid content, a 5-fold molar excess of water compared to the amount of magnesium

methanolate achieved crack-free alcogels and reasonable gelation times, while for gels containing up to 10 wt.% solids, a 2-fold excess was used.

After completion of water addition, solutions were immediately transferred to glass petri dishes (5.3 cm × 1.4 cm), covered and stored at room temperature. After approx. 1 h, the solutions turned into colourless clear gels.

2.4. MgCO_3 xerogel

For the preparation of xerogels, the wet alcogel samples were stored in open petri dishes at room temperature over night and subsequently dried at 80 °C until all solvent was evaporated. Glass-like, colourless and mostly translucent xerogel pieces were obtained.

2.5. MgCO_3 aerogel

The alcogel samples were placed in a 1 L autoclave (Model 4621 equipped with an oblong silicate glass window from Parr Instruments, Moline, IL/USA) which was cooled to 5 °C. After subjecting the samples to an additional layer of methanol (~5 mm), the autoclave was closed and filled with liquid carbon dioxide. Within 15 min, pressure was built up carefully to the equilibrium pressure of 40 bar in order to keep mechanical stress on the samples as low as possible. After equilibration over 6 – 10 h, the methanol-enriched carbon dioxide was released slowly from the autoclave and replaced with fresh carbon dioxide. During the exchange process, the gel samples must always be kept under liquid CO_2 to prevent mechanical stress from phase boundaries within the gels. The solvent exchange was repeated until no more evaporation of methanol was detectable during the CO_2 release. This was achieved after 6 – 8 exchange cycles.

For supercritical drying, the autoclave was filled with liquid CO_2 again and heated to 40 °C within 1 h. This produces a pressure of 90 bar. Such conditions are clearly above the critical point of CO_2 , as becomes evident from the disappearance of the phase boundary visible through the glass window on the autoclave. After equilibration over 1 h, the pressure was slowly released (1 bar/s) at constant temperature (40 °C).

The resulting aerogel samples were colourless opaque and brittle monoliths which turned into an extremely fine powder when broken mechanically.

2.6. Characterization of MgCO_3 xerogels and aerogels

Powder x-ray diffraction (XRD) measurements were carried out on a D8 Advance diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe/Germany) with Bragg–Brentano geometry, equipped with a two-dimensional Vantec-1® detector (Bruker AXS).

Scanning electron microscopy (SEM) imaging was performed on a XL30 ESEM FEG microscope (Philips/FEI Company, Eindhoven/Netherlands) equipped with an energy dispersive x-ray detector (EDX) for elemental analysis (New XL30, EDAX Inc., Mahwah, NJ/USA).

Specific surface area and pore size distribution were determined by nitrogen adsorption (Nova 4000e, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL/USA). BET method was used to measure the specific surface area, while pore size distribution was calculated by DFT method. Calculations were performed with NovaWin software version 9.0 (Quantachrome). Prior to measurement, all samples were heated for 2 h to 200 °C.

Porosity of the xerogel was determined by mercury intrusion porosimetry (Poremaster60, Quantachrome GmbH & Co. KG, Odellshausen/Germany).

Infrared spectra were recorded on a Vertex 70 FT-IR spectrometer (Bruker Optik GmbH, Ettlingen/Germany) equipped with a diamond ATR cell.

3. Results and discussion

3.1. Reactions leading to MgCO_3 gels

The sequence of reactions leading to the formation of the MgCO_3 sol was studied by isolation and characterization of the intermediate products and is presented in Scheme 1.

At first, magnesium was dissolved in methanol which produces magnesium methanolate. This reaction is well-known from literature [19,20]. Characterization of the x-ray amorphous product by infrared spectroscopy (spectrum Fig. 1) and elemental analysis proved that highly pure magnesium methanolate was obtained.

In the second reaction step, magnesium methanolate was dispersed in methanol while CO_2 was bubbled through the suspension, which within 5 min turned into a clear solution. After completeness of the reaction with CO_2 (30 min), the product was isolated from the solution by removal of methanol in vacuo, yielding a colourless, x-ray amorphous powder. Comparison with literature data [21,22] and earlier work of the authors [18] suggested that methoxymagnesium methyl carbonate was obtained. This was confirmed by infrared spectroscopy which produced the spectrum (Fig. 2) with characteristic absorption bands as follows (cm^{-1}): 3240 w (atmospheric H_2O), 2950 m, 2895 w, 2822 m (CH stretching); 2615 w (combination band), 1633 s (COO asymmetric stretching); 1450 s (CH_3 asymmetric deformation); 1325 s (COO symmetric stretching); 1192 s (CH_3 rocking); 1097 s, 1052 s (CO stretching); 935 m (not assigned); 822 s, 713 m, 626 s (COO vibrations).

Quantification of the mass of dried product obtained, compared to the amount of magnesium methanolate employed proved that CO_2 was inserted into one methylate group (theoretical mass increase factor 1.51, found 1.58). This result differs from calcium methanolate which can incorporate two molecules of CO_2 [18]. Additionally, a certain amount of CO_2 is bound physically to the methoxymagnesium methyl carbonate in solution [21]. During drying in vacuo, this amount of CO_2 is visibly released from the compound. Elemental analysis of the dried product also confirmed the composition of $\text{Mg}(\text{OCOOCH}_3)(\text{OCH}_3)$.

Reaction (III) represents the hydrolysis of methoxymagnesium methyl carbonate in methanol. After addition of water to the methoxymagnesium methyl carbonate solution, formation of gas bubbles was observed which indicates the release of physically bound CO_2 . The amount of water added and the solid content of the sol are the two critical parameters regarding the kinetics of the sol-gel transformation. If only a stoichiometric amount of water is added, the gelation time is in the range of several days to weeks, depending on the solid content. However, when too much water is added (e.g. a 10-fold excess compared to stoichiometric amount of methoxymagnesium methyl carbonate), gelation occurs almost instantly, but the quality of the resulting alcogel is poor, as CO_2 bubbles are embedded in the gel. Clear, homogeneous and crack-free alcogel samples are required to yield high quality monolithic aerogels after supercritical drying.

Generally, higher solid contents lead to faster gelation. For gels with a solid content of up to 5 wt.%, a 5-fold molar excess, and for gels up to 10 wt.% solid, a 2-fold excess of water was found to be ideal. They produce alcogels with the desired gel quality at moderate gelation times of ~1 h. Attempts to produce alcogels with solid contents significantly higher than 10 wt.% always resulted in gels of

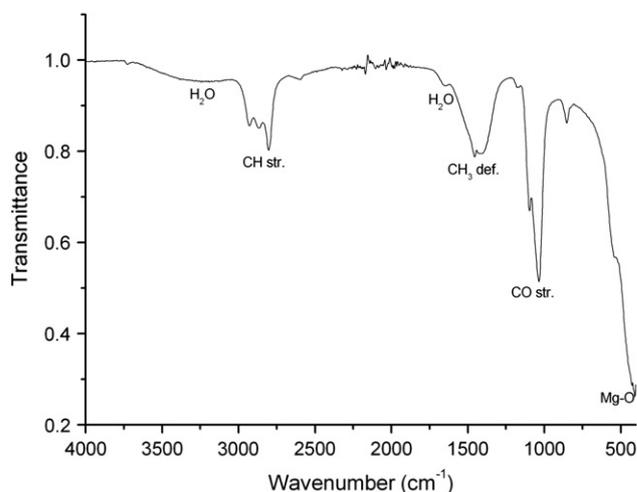


Fig. 1. IR spectrum of $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$.

poor quality while for solid contents lower than 3 wt.%, no gel formation could be observed.

Addition of a large excess of water (e.g. 50-fold) to the methoxymagnesium methyl carbonate solution leads to precipitation of a colourless solid, and no gel formation occurs. Analysis of the crystalline precipitate by XRD and IR spectroscopy identified it as magnesium carbonate.

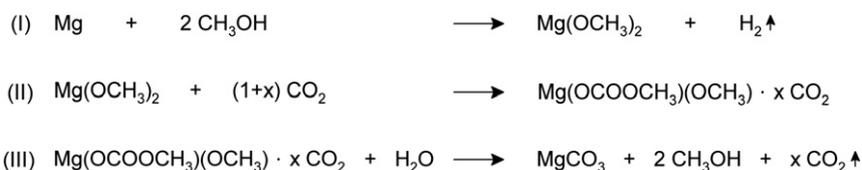
3.2. Chemical composition of xerogels and aerogels

X-ray powder diffraction revealed an amorphous character of the particles present in the xerogel and aerogel samples. Only very broad reflections which could not be assigned to a specific phase were detected. Infrared spectroscopy however confirmed that the samples consist of magnesium carbonate, as is shown in Fig. 3. The normal vibrations ν_1 – ν_4 of the carbonate ion were used as reference [23]. Additionally, weak absorption bands characteristic for water were observed, most likely originating from atmospheric moisture. IR Data: 3292 w, 1631 m (H_2O); 1421 s (ν_3 , CO asymmetric stretching); 1093 w, 1022 w (ν_1 , CO symmetric stretching); 856 m (ν_2 , CO_3 out-of-plane deformation); 650 s (ν_4 , OCO in plane deformation). Elemental analysis performed by EDX produced a magnesium content of 28.1 wt.% (theoretical MgCO_3 : 28.8 wt.%).

No traces of intermediate products or impurities were found, proving completeness of the reactions. No differences for the chemical characterization between samples obtained from alcogels possessing different solid contents were found. Also, no differences between xerogel and aerogel samples were detected.

3.3. Morphology of MgCO_3 xerogel

Fig. 4 shows a photograph of a MgCO_3 xerogel dried under ambient conditions. A glass-like, partially translucent and mechanically stable solid was obtained which had shrunk to about 10 vol.% of its initial volume.



Scheme 1. Reactions involved in the formation of a magnesium carbonate sol with magnesium methanolate and methoxymagnesium methyl carbonate as intermediates; all reactions were carried out in methanol as solvent.

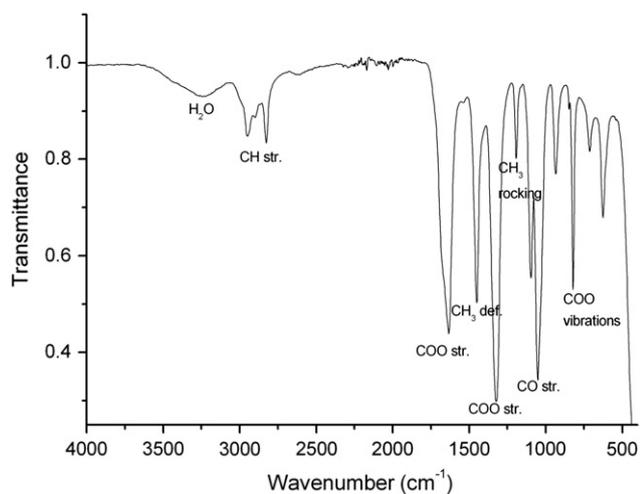


Fig. 2. IR spectrum of $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)(\text{OCH}_3)$.

SEM imaging (Fig. 5) revealed a porous structure made of dense, agglomerated nanoparticles ($d = 50\text{--}100\text{ nm}$).

3.4. Morphology of MgCO_3 aerogel

Fig. 6 exhibits a photograph of a typical MgCO_3 aerogel sample. In all preparations, brittle, opaque monoliths were obtained which maintained the dimensions of the preceding gel. Dimensions and stability did not change with storage time. Opposite to this, alcogel samples which were dried under ambient instead of supercritical conditions showed complete collapse of the gel structure into a xerogel.

Fig. 7 shows SEM micrographs of a MgCO_3 aerogel sample. There, loosely connected, mostly spherical nanoparticles of $20\text{--}50\text{ nm}$ in size are visible. In some samples produced from gels possessing high solid contents ($\sim 10\text{ wt.}\%$), also large agglomerates (diameter $\sim 500\text{ nm}$) were found. Apart from this, no significant differences between samples possessing varying solid contents were detected.

The samples exhibit poor mechanical stability, which is probably owed to the fact that the magnesium carbonate particles present in the gel possess no chemical groups which enable them to form covalent inter-particle bonds as is the case e.g. for silanol groups in silica aerogels.

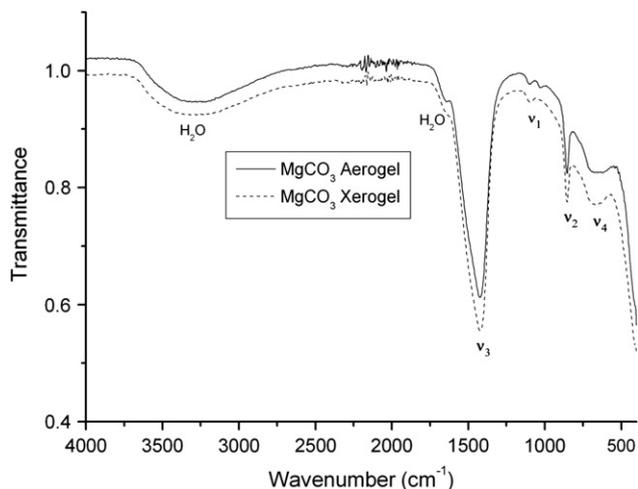


Fig. 3. IR spectra of MgCO_3 aerogel and xerogel; $\nu_1\text{--}\nu_4$: normal vibrations of the carbonate ion.



Fig. 4. Optical image of a MgCO_3 xerogel sample after drying under ambient conditions; grid 0.5 cm .

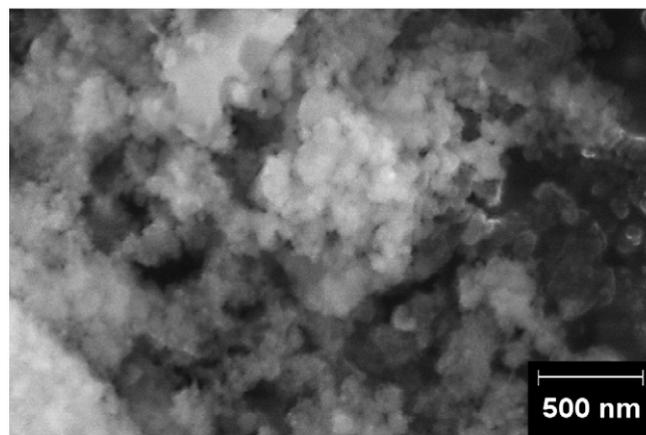


Fig. 5. SEM micrograph of a MgCO_3 xerogel sample; magnification: $40,000\times$.

3.5. Porosity of MgCO_3 xerogels and aerogels

Fig. 8 shows the microporosity of a typical magnesium carbonate xerogel compared to that of an aerogel sample. The xerogel exhibits a very dense packing of MgCO_3 nanoparticles. No micropores are visible. Mercury intrusion porosimetry produced a value of only $2.5\text{ vol.}\%$ for the total porosity which reflects the dense packing observed by SEM imaging.



Fig. 6. Optical image of a MgCO_3 aerogel sample obtained after supercritical drying.

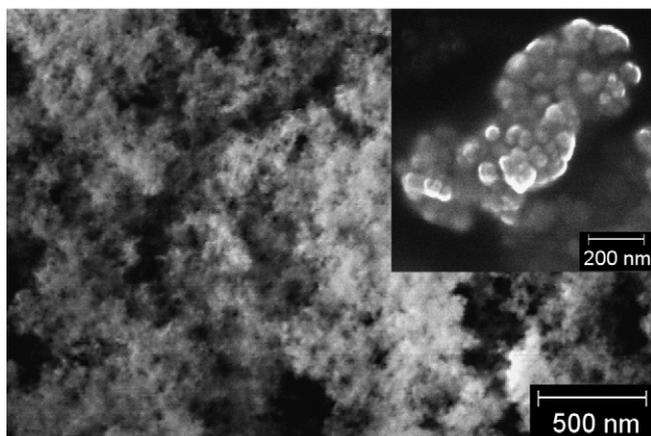


Fig. 7. SEM micrographs of a MgCO_3 aerogel sample exhibiting a nanoporous structure; large image: magnification 40,000 \times , insert: 80,000 \times .

In contrast to this, the aerogel structure shows a much higher porosity with pore diameters in the range of several hundred nanometers.

The differences in the microstructure explain the different appearances of xerogels and aerogels. While the densely packed xerogel network is translucent, the irregular pore structure of the aerogel leads to more light scattering and thus, the macroscopic appearance is opaque.

For three aerogel samples produced from alcogels possessing 3.5 wt.%, 6 wt.% and 10 wt.% solid contents, the total porosities were calculated by comparing their bulk densities (Table 1) with their skeletal density (density of magnesium carbonate, 2.96 g/cm). Using this method,

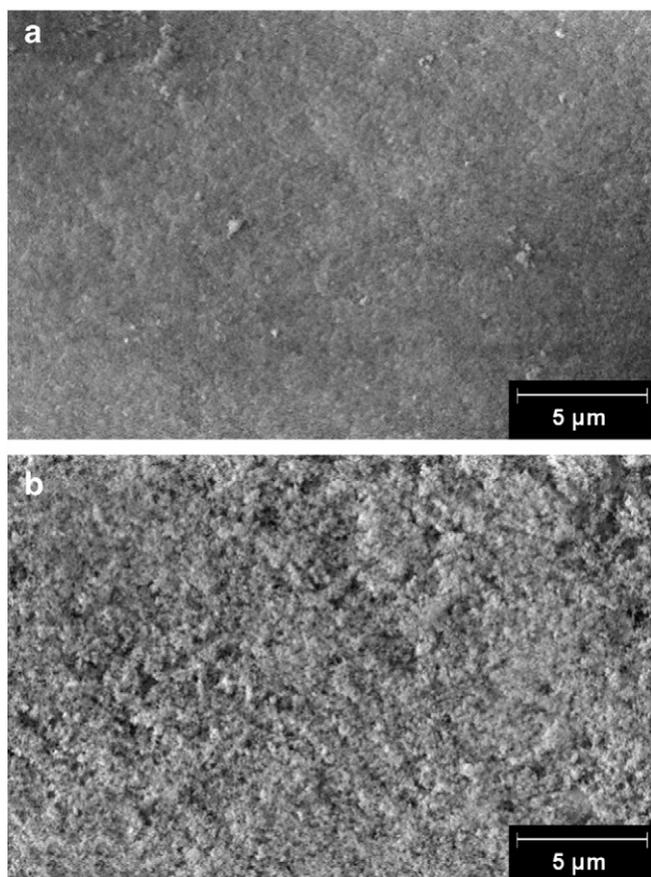


Fig. 8. Comparison of the microporosity of magnesium carbonate xerogel (a) and aerogel (b) by SEM imaging; magnification 5,000 \times .

Table 1

Bulk densities, specific surface areas (BET, N_2) and total porosities of MgCO_3 aerogel samples made from alcogels possessing 3.5 wt.%, 6 wt.% and 10 wt.% solid contents.

Sample	Solid content of gel precursor [wt.%]	Bulk density [g/cm ³]	Specific surface area [m ² /g]	Total porosity (calculated) [vol.%]
1	3.5	0.024	134	99.2
2	6.0	0.041	417	98.6
3	10.0	0.079	362	97.3

values of >97 vol.% for all samples were obtained. They confirm the results obtained from the SEM images.

Additionally, specific surface areas of the aerogel samples were determined using nitrogen adsorption. All samples show a high specific surface area (~100–400 m²/g), confirming the nanoscale structure (Table 1).

The theoretical particle sizes calculated from the specific surface area are 15 nm for sample 1 and 5–6 nm for samples 2 and 3, respectively. This is less than the particle sizes observed on the SEM micrographs. It suggests the presence of substructures or surface roughness which are not resolved by the SEM.

For sample 2, nanoporosity was studied. Nanoscale pore size distribution was calculated from nitrogen adsorption data by DFT calculation. The result is shown in Fig. 9.

The graph exhibits a maximum at a pore size of 12 nm, with a first shoulder at a pore size around 5 nm. This is in the range of pore sizes where the Knudsen effect plays a significant role.

4. Conclusion

Magnesium carbonate alcogels can be prepared utilising a simple route which involves magnesium metal, methanol and CO_2 . First, magnesium methanolate is synthesised as a precursor. By reaction with CO_2 in methanol, methoxymagnesium methyl carbonate is formed. Controlled hydrolysis of this solution yields a MgCO_3 sol. The sol transforms into an alcogel, whereby the solid content can be varied between 3 and 10 wt.%.

Ambient drying of the alcogel yields a xerogel. MgCO_3 aerogels were produced by subjecting the alcogel to solvent exchange with liquid CO_2 and subsequent supercritical drying. Both xerogel and aerogel consist of a network made of amorphous magnesium carbonate nanoparticles.

While the nanostructures of xerogel and aerogel are similar, the aerogel exhibits much higher microporosity than the xerogel (total porosity aerogel ~99 vol.%, xerogel 2.5 vol.%).

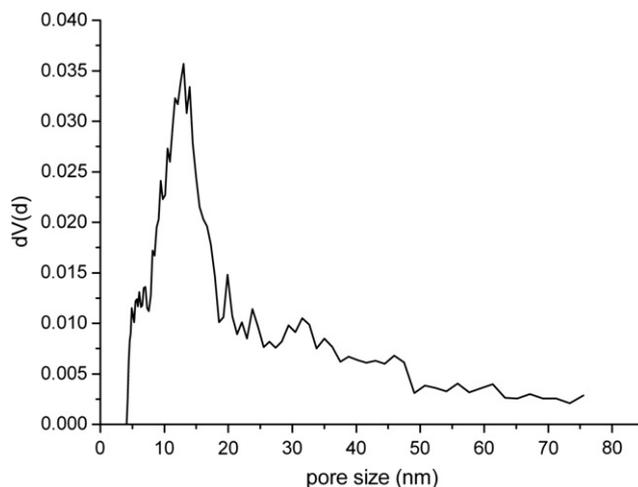


Fig. 9. Pore size distribution of a MgCO_3 aerogel sample produced from an alcogel with 6 wt.% solid content.

Specific surface areas up to ~400 m²/g and nanopores in the range of 10–15 nm render magnesium carbonate aerogels interesting for a variety of applications such as thermal insulation in building materials.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.10.023>.

References

- [1] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Edit.* 37 (1998) 23–45.
- [2] P. Tsou, *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 415–427.
- [3] A.S. Dorcheh, M.H. Abbasi, *J. Mater. Process. Technol.* 199 (2008) 10–26.
- [4] J. Fricke, A. Emmerling, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2027–2036.
- [5] M. Schmidt, F. Schwertfeger, *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 364–368.
- [6] R. Baetens, B.P. Jelle, A. Gustavsen, *Energy Build.* 43 (2011) 761–769.
- [7] K. Raed, U. Gross, *Int. J. Thermophys.* 30 (2009) 1343–1356.
- [8] C.J. Brinker, R. Sehgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy, C.S. Ashley, *J. Membr. Sci.* 94 (1994) 85–102.
- [9] S.S. Kistler, *Nature* 127 (1931) 741.
- [10] S.S. Kistler, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 52–64.
- [11] M.A. Einarsrud, L.E. Farbrot, S. Haereid, in: first ed., L.L. Hench, J.K. West (Eds.), *Chemical Processing of Advanced Materials* Wiley, Chichester, 1992, pp. 355–361.
- [12] D.M. Smith, R. Deshpande, C.J. Brinker, in: first ed., K. Ishizaki, L. Sheppard, S. Okada, T. Hamasaki, B. Huybrechts (Eds.), *Porous Materials, Volume 31*, American Ceramic Society, Westerville, 1993, pp. 71–80.
- [13] J. Wang, L. Angnes, H. Tobias, R.A. Roesner, K.C. Hong, R.S. Glass, F.M. Kong, R.W. Pekala, *Anal. Chem.* 65 (1993) 2300–2303.
- [14] A.E. Aliev, J. Oh, M.E. Kozlov, A.A. Kuznetsov, S. Fang, A.F. Fonseca, R. Ovalle, M.D. Lima, M.H. Haque, Y.N. Gartstein, M. Zhang, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, *Science* 323 (2009) 1575–1578.
- [15] J. Zou, J. Liu, A.S. Karakoti, A. Kumar, D. Joung, Q. Li, S.I. Khondaker, S. Seal, L. Zhai, *ACS Nano* 4 (2010) 7293–7302.
- [16] R.W. Pekala, F.M. Kong, *J. Physiol. Paris* 50 (1989) C433–C440.
- [17] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2010–2027.
- [18] J. Plank, H. Hoffmann, J. Schoellkopf, W. Seidl, I. Zeitler, Z. Zhang, *Res. Lett. Mater. Sci.* (2009) 3 p. (Article ID 138476), <http://dx.doi.org/10.1155/2009/138476>.
- [19] H.D. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 353 (1967) 207–215.
- [20] H. Thoms, M. Epple, H. Viebrock, A. Reller, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 589–594.
- [21] H.L. Finkbeiner, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 616–622.
- [22] A. Adam, V. Cirpus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 (1994) 1702–1706.
- [23] F.A. Andersen, L. Brecevic, *Acta Chem. Scand.* 45 (1991) 1018–1024.

Publikation 2

Photodegradation of rhodamine B in presence of CaO and NiO-CaO catalysts

Tobias Kornprobst, Johann Plank

International Journal of Photoenergy
2012, Article ID 398230

Research Article

Photodegradation of Rhodamine B in Presence of CaO and NiO-CaO Catalysts

Tobias Kornprobst and Johann Plank

Chair for Construction Chemicals, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching bei München, Germany

Correspondence should be addressed to Johann Plank, sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

Received 2 April 2012; Accepted 2 May 2012

Academic Editor: Leonardo Palmisano

Copyright © 2012 T. Kornprobst and J. Plank. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

A CaO catalyst was prepared by mild calcination (650°C) of facilely precipitated Ca(OH)₂ and compared to an NiO-CaO catalyst obtained from an Ni(OH)₂/Ca(OH)₂ coprecipitate as a precursor. Both catalysts degraded rhodamine B (RB) effectively when exposed to ultraviolet light but exhibited slower degradation under visible light conditions. Under UV light, CaO was more effective than NiO-CaO, while in visible light, the opposite was observed. A mechanistic study revealed no influence of the specific surface area of the catalysts on RB degradation, no adsorption of RB on the positively charged surfaces of the catalysts, and only incomplete degradation of RB. Consequently, both materials represent nonconventional photocatalysts.

1. Introduction

Photocatalytic processes deliver solutions for a number of environmental applications, such as water purification [1–3], reduction of air pollution [4, 5], or self-cleaning surfaces of building materials [6–8]. Also, in environmentally friendly energy production, which definitely is one of the key challenges for the next decades, photocatalytic processes exhibit considerable potential [9].

Conventional photocatalysis involves semiconductors such as TiO₂, ZnO, titanates, and niobates [10–12]. Today, the largest commercial application of photocatalysts lies in the field of construction materials. There, more than 10,000 tons of TiO₂ photocatalysts are used annually in indoor wall paints and plasters for air purification [13], on roof shingles and in tile grouts possessing self-cleaning properties, and for road pavements, which reduce exhaust gas pollutants from car traffic [5].

Conventional TiO₂ (anatase), which is used in most commercial applications, requires sunlight to achieve the photocatalytic effect. For indoor applications, TiO₂ doped with carbon or nitrogen that can work with visible light has been developed [14, 15].

Recently, novel photocatalysts based on coupled metal oxides (e.g., ZnO/SnO₂) were introduced [16]. Also, an

NiO-CaO photocatalyst effective even under visible light conditions was presented [17, 18]. Obviously, a CaO-based photocatalyst would be highly interesting for building material applications because of its low cost and compatibility with cement binders. Here, we studied the photocatalytic activity of pure, mildly calcined CaO and compared our results with those reported earlier for the NiO-CaO catalyst.

2. Experimental

2.1. Chemicals. Titan dioxide (Aeroxide P25, Evonik Degussa GmbH, Essen/Germany) was used as received. All other chemicals (analytical grade) purchased from Merck KGaA, Darmstadt/Germany, were used without further purification. Deionised (DI) water obtained from a Nanopure system (Barnstead International, Dubuque, IA/USA) was used.

2.2. Catalyst Preparation

2.2.1. CaO. Under vigorous stirring, aqueous sodium hydroxide solution (4 mol/L) was combined with aqueous Ca(NO₃)₂·4H₂O solution (2 mol/L) at 1:1 volume ratio. After stirring for 30 min, the colourless precipitate was separated by centrifugation (10 min, 10,000 g), washed two times with DI water, dried at 110°C for 3 h, and then calcined at

650°C for 15 h in a platinum crucible. The colourless solid was stored carefully under air exclusion, ground thoroughly directly before use, and identified as CaO-2.

Additional catalysts were prepared from higher (5 mol/L) and lower (0.5 mol/L) concentrated calcium nitrate solutions, always using a molar ratio of NaOH : Ca(NO₃)₂ of 2 : 1. These products were labelled as CaO-0.5 and CaO-5.

2.2.2. NiO-CaO. For comparison, an NiO-CaO catalyst was prepared from 4 mol/L Ni(NO₃)₂·6H₂O and 4 mol/L Ca(NO₃)₂·4H₂O solutions (combined at volume ratio 1 : 1) by mixing with NaOH (8 mol/L) at molar ratio 2 : 1 under vigorous stirring as described in [18]. An aqueous sodium hydroxide solution was prepared in a 2 : 1 molar ratio relative to the concentration of metal ions in the above solution. Under vigorous stirring, the sodium hydroxide solution was added to the metal nitrates solution in a 1 : 1 volume ratio. All further processing was done as described above for the CaO catalyst.

2.3. Catalyst Characterization. Powder X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out on a D8 Advance diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe/Germany) with Bragg-Brentano geometry, equipped with a two-dimensional Vantec-1 detector (Bruker AXS).

Scanning electron microscopy (SEM) was performed on an XL30 ESEM FEG microscope (Philips/FEI Company, Eindhoven/Netherlands) equipped with an energy dispersive X-ray detector (EDX) for elemental analyses (New XL30, EDAX Inc., Mahwah, NJ, USA).

Specific surface area of the catalysts was determined by BET method (N₂, Nova 4000e, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA). Prior to measurement, all samples were heated for 2 h to 200°C.

Surface charge of particles (zeta potential) was measured on a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, England). The catalysts were dispersed in DI water ($c = 10^{-2}$ g/L) by sonication for 10 min. Averages of 3 independent measurements were taken.

2.4. Testing of Photoactivity. Photodegradation activity was tested by monitoring the degradation of 10⁻⁵ mol/L aqueous rhodamine B (RB) solution. Rhodamine B was chosen as model compound because of its high stability in native light, while methylene blue (MB), which was used in a similar study before [17, 18], is strongly degraded even in the absence of any photocatalyst (Figure 1). Therefore, it is not suitable for photodegradation studies under visible light conditions.

For the photo degradation experiments, the solid catalysts were dispersed in RB solution by sonication for 10 min. Catalyst dosages used were 10 mg/mL for CaO and NiO-CaO, and 1 mg/mL for TiO₂. As reference, an RB solution holding no catalyst was employed.

For studies under visible light conditions, 50 mL of each catalyst suspension were transferred to a standard 100 mL beaker and placed in a sunlight simulation chamber (Suntest CPS+, Atlas MTS, Linsengericht, Germany) equipped with a window glass filter to cut off UV light of low wavelength.

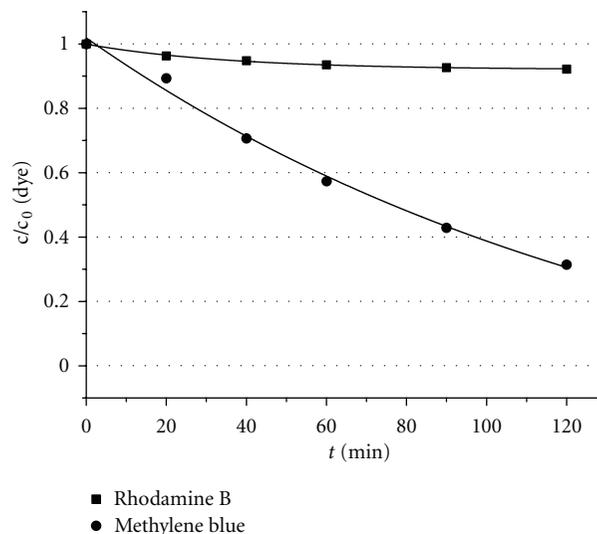


FIGURE 1: Time-dependent degradation of methylene blue and rhodamine B under visible light conditions in absence of photocatalysts.

Irradiation intensity was set to 750 W/m² to ensure high reaction rates.

For studies under UV light, the catalyst suspensions were transferred into glass petri dishes (5.3 cm × 1.4 cm) and a UV lamp (NU-8 KL, Benda Laborgeraete, Wiesloch/Germany) was placed directly on top. The UV lamp possesses 2 tubes, which produce UV light at 254 nm and 365 nm (8 W each) and can be operated independently.

At specific irradiation times, samples were taken from the suspension, the catalyst was removed by centrifugation (3 min, 20.000 g), and the RB concentration was determined by absorbance measurements in quartz glass cuvettes (SpectroFlex 6100 photometer, WTW GmbH, Weilheim/Germany) at 554 nm, where RB shows a maximum in light absorption. A calibration curve was developed, showing linear relationship between RB concentration and absorbance. Averages of three independent measurements were recorded.

2.5. pH-Dependent Charge of RB. RB solutions (10⁻³ mol/L) were prepared, and the pH value was adjusted with Ca(OH)₂ in a range of 7–12.7. Measurements of the streaming potential were performed on a particle charge detector (Mütek PCD-03, BTG S.A, Eclépens/CH).

2.6. Adsorption Studies. RB adsorption on the catalysts was performed by filling RB solutions (concentrations 5·10⁻⁷–1.2·10⁻⁴ mol/L) into 20 mL glass vials, followed by addition of catalyst (weight ratio catalyst/solution 1 : 10) and sonication for 10 min. The samples were stored in darkness for 1 h to equilibrate; thereafter, the solid was separated by filtration (0.2 μm syringe filter). Pure RB reference solution was treated in the same way. The concentration of unadsorbed RB present in the supernatant was determined from absorbance measurements using the calibration curve from above. From this, the amount of RB adsorbed (in mg/gram catalyst) was calculated.

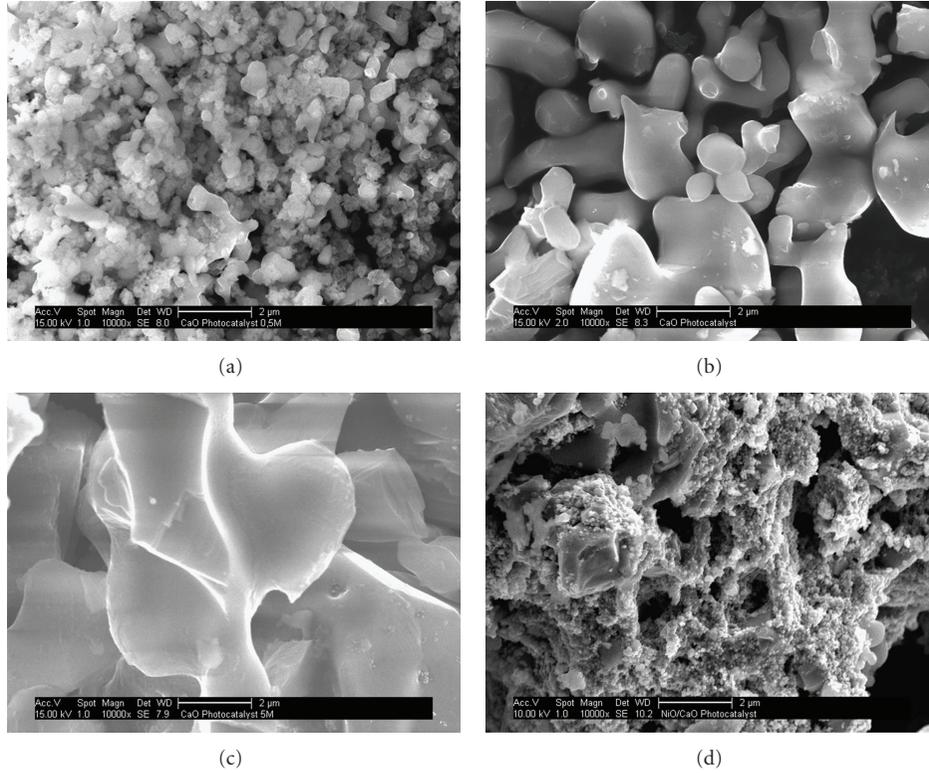


FIGURE 2: SEM micrographs of synthesized catalysts: (a) CaO-0.5, (b) CaO-2, (c) CaO-5, and (d) NiO-CaO (magnification: 10,000x).

3. Results and Discussion

3.1. Catalyst Characterization. Powder XRD confirmed high purity of CaO as prepared (no signals for CaCO_3 and only minor amounts of Ca(OH)_2 resulting from air humidity were detectable). For NiO-CaO, a mixture of bunsenite (NiO) and CaO at a molar ratio of 1 : 1 (EDX atom percentage: Ni 25%, Ca 23%, O 52%; calculated: Ni 25%, Ca 25%, O 50%;) was found, while the XRD diagram of TiO_2 shows ~90% anatase and ~10% rutile.

SEM micrographs of CaO show particles exhibiting an extremely smooth, glassy surface similar to that of sintered ceramics (Figure 2). This distinguishes the material obtained from this specific process from conventional CaO produced by standard calcination of CaCO_3 at temperatures $\geq 850^\circ\text{C}$. There, in spite of many attempts utilising a broad range of preparation conditions (temperatures and calcination times), we never obtained a material exhibiting this glassy, annealed surface. Only minor photodegradation of RB was observed for the CaO samples produced from this conventional calcination at $850\text{--}1400^\circ\text{C}$. Variation of the $\text{Ca(NO}_3)_2$ concentration significantly influences the particle sizes of the CaO catalyst. At increased concentrations, particle size increases correspondingly (Figure 2).

In contrast to CaO, the NiO-CaO catalyst shows a relatively coarse surface structure. There, nanoparticles are dispersed across the surface (Figure 2(d)).

The specific surface areas (N_2 , BET) of the catalysts were as follows: CaO-2, CaO-5, and NiO-CaO $< 1\text{ m}^2/\text{g}$ (which is very low for catalysts), CaO-0.5 $4.2\text{ m}^2/\text{g}$, and TiO_2 $49\text{ m}^2/\text{g}$.

TABLE 1: Zeta potentials of aqueous suspensions of the catalysts.

Catalyst	Zeta potential [mV]	pH value of suspension
CaO-2	+12.4	12.7
NiO-CaO	+24.7	12.7
TiO_2	-9.1	7.0

Surface charges (zeta potential) of the catalyst suspensions ($c = 10\text{ g/L}$) were determined at their native pH, as is shown in Table 1. The surface charges of CaO and NiO-CaO are highly positive, while TiO_2 exhibits a negative zeta potential.

3.2. Activity of Catalysts. At first, the catalyst samples holding RB were exposed to normal room light conditions by placing them on a lab bench indoor. Under these conditions, none of the catalysts showed any effectiveness, even after several hours of storage.

Next, the samples were exposed to visible light of much higher intensity by utilising the Suntest chamber equipped with a window glass filter (Figure 3). There, TiO_2 showed the best performance. Complete degradation of RB was achieved within less than 60 min. CaO-2 and NiO-CaO only showed a minor degradation, with the activity of NiO-CaO being slightly higher compared to that of CaO-2.

The high effectiveness of undoped TiO_2 in the previous experiment indicated the presence of a certain amount of light in the near UV range. Thus, additional experiments in UV light of different wavelengths were conducted in order

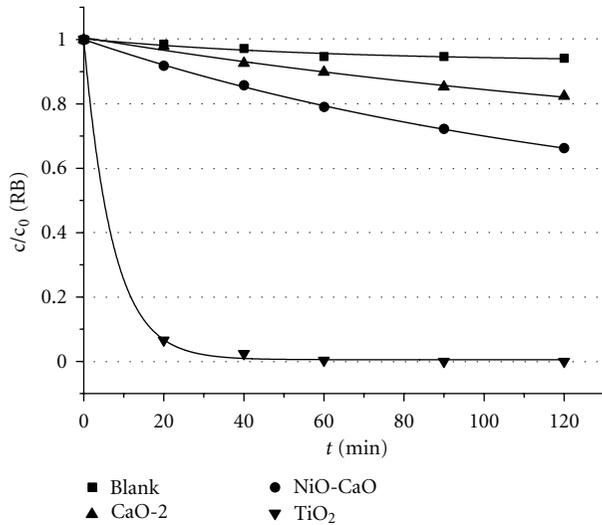


FIGURE 3: Photodegradation of RB solutions holding different catalysts, exposed to visible light in an irradiation chamber: light intensity 750 W/m².

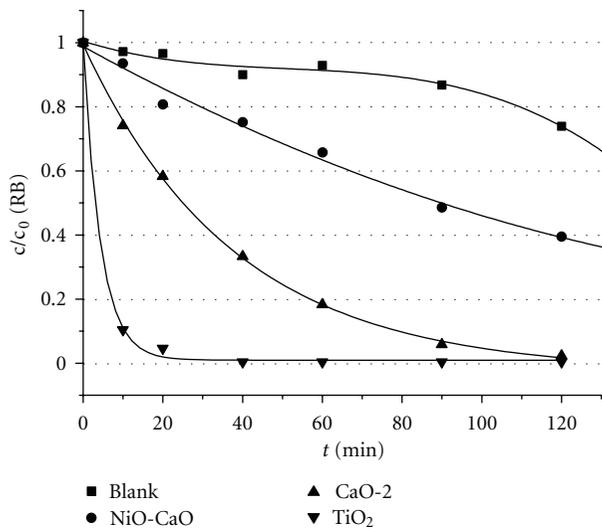


FIGURE 4: Photodegradation of RB solutions holding different catalysts, exposed to UV light wavelengths 254 and 365 nm.

to study the performance of the catalysts under various UV light conditions.

First, combined irradiation at wavelengths of 254 and 365 nm (Figure 4) was performed. As expected, the most effective catalyst was TiO₂, which achieved complete degradation within 40 minutes. The CaO-2 catalyst degraded RB within 120 min. Opposite to this, the NiO-CaO catalyst was unable to fully degrade RB within 120 min. It achieved only ~60% reduction of the initial RB concentration. This compares with 25% degradation for the sample holding no catalyst. Still, in this experiment both NiO-CaO and CaO-2 exhibited a highly increased performance compared to visible light conditions.

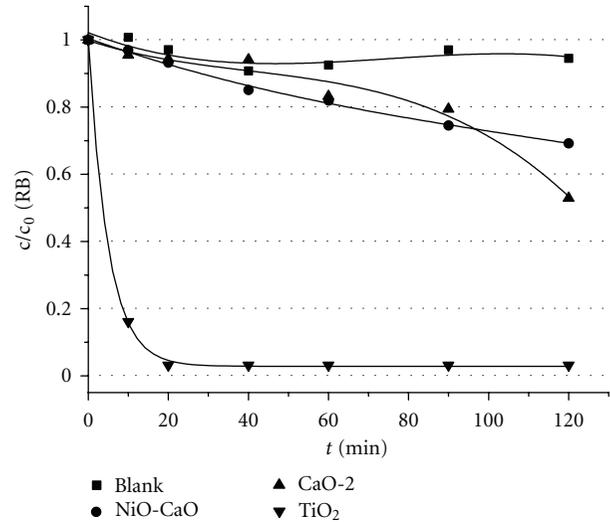


FIGURE 5: Photodegradation of RB solutions holding different catalysts, exposed to near UV light (wavelength 365 nm).

Exposure to 254 nm UV light only produced the same results as above. The order of effectiveness was the same for all catalysts tested.

Next, the samples were irradiated under near UV light (wavelength 365 nm) only (Figure 5). Under those conditions, the CaO-2 and NiO-CaO catalysts exhibited a much reduced effectiveness, while TiO₂ still performed well. The results from this experiment compare well with those from visible light experiments.

The experiments allowed to conclude that the CaO-2 and NiO-CaO catalysts effectively degrade RB only when exposed to high energy ultraviolet light (254 nm). Therefore, they can degrade pollutants only under UV light conditions, while their visible light activity is comparatively low. Also, lower UV irradiation energy (365 nm) generally decreases their effectiveness significantly. Generally, pure CaO was found to be more effective than NiO-CaO under UV light conditions. Contrary to a previous report [18], only minor visible light activity was found for NiO-CaO and almost none for the CaO catalyst.

The results from above pose the question whether CaO and NiO-CaO are indeed photocatalysts. Thus, the mechanism underlying the photoactivity of CaO was studied.

3.3. Influence of Particle Size on Photoactivity of CaO. Classic semiconductor photocatalysis requires adsorption of the substrate on the surface of the photocatalyst to allow for photo-induced electron transfer processes, which lead to the formation of radicals and ultimately to complete degradation of the substrate. According to this specific mechanism, the degradation rate will increase with the specific surface area of the catalyst.

CaO samples possessing different specific surface areas (CaO-0.5, CaO-2 and CaO-5) were applied to aqueous RB solutions and exposed to the 254 and 365 nm UV light source. Surprisingly, all CaO samples exhibited the same degradation effectiveness. No influence of the catalyst's

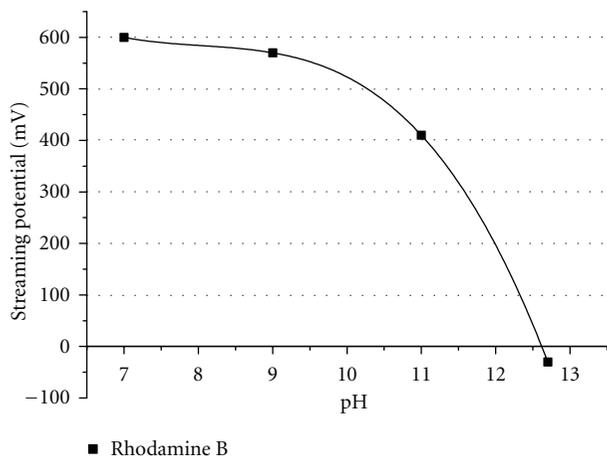


FIGURE 6: pH-dependent streaming potential (charge) of rhodamine B in aqueous solution ($c = 10^{-3}$ mol/L), pH adjusted with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

surface area was apparent. Obviously, this CaO is not a photocatalyst as was reported in an earlier publication [18]. Also, this result clearly contradicts the mechanism known from conventional semiconductor photocatalysis.

3.4. Adsorption Studies. To investigate the mechanism of photodegradation, the adsorption behaviour of RB on CaO-2 was determined and compared with that on TiO_2 .

First, the charge amount of the RB molecule at pH 7–12.7 was determined (Figure 6). pH 7 represents the pH occurring in the TiO_2 catalyst suspension, while 12.7 is the pH of the CaO-2 slurry. At pH = 7, a strongly positive charge was found for RB, which decreased with increasing pH to a very slightly negative charge at pH 12.7. The isoelectric point was found to lie at pH 12.6.

The adsorption isotherms for RB on CaO-2 and TiO_2 , respectively, are shown in Figure 7.

TiO_2 , which possesses negative surface charge at pH 7 (Table 1), can adsorb considerable amounts of cationic RB. Up to a concentration of $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, RB is quantitatively depleted from the solution. At higher RB concentrations, the isotherm levels to a plateau, representing the state of saturated adsorption.

For CaO-2, however, no adsorption was detected. Obviously, at pH 12.7 the anionic character of RB is not high enough to adsorb on the positively charged surface of CaO-2.

The absence of adsorption strongly dispels a mechanism similar to that underlying conventional photocatalysis. Additionally, measurements of the carbon content (TOC) in the supernatant of RB solutions decoloured by CaO-2 still confirmed high organic loading, which was not the case for TiO_2 . Thus, only a partial degradation takes place, which involves decomposition of the chromophore present in the dye. This signifies that the photo-induced process observed here is completely different from conventional semiconductor photocatalysis.

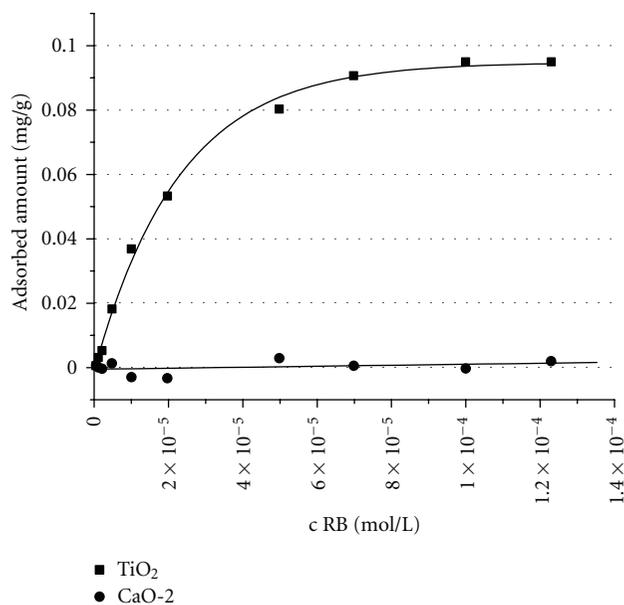


FIGURE 7: Adsorption isotherms for RB on CaO-2 and TiO_2 catalysts.

4. Conclusion

CaO and NiO-CaO catalysts prepared by mild calcination of precipitates obtained from NaOH and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ or $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solutions effectively degrade rhodamine B when exposed to ultraviolet light. CaO was found to be more effective than NiO-CaO. However, contrary to previous reports, both catalysts exhibit only poor performance under visible light conditions. Our study suggests that photodegradation of rhodamine B by CaO and NiO-CaO does not follow the well-known adsorption-electron transfer process involving semiconductors. More likely, a photochemical process initiated by the presence of the metal oxides occurs. Its mechanism will be the subject of further investigation.

References

- [1] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [2] A. Matilainen and M. Sillanpaa, "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes," *Chemosphere*, vol. 80, no. 4, pp. 351–365, 2010.
- [3] K. Pirkanniemi and M. Sillanpaa, "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review," *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, pp. 1047–1060, 2002.
- [4] M. M. Ballari, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, "Experimental study of the NO and NO_2 degradation by photocatalytically active concrete," *Catalysis Today*, vol. 161, no. 1, pp. 175–180, 2011.
- [5] M. Hunger, G. Husken, and H. J. H. Brouwers, "Photocatalytic degradation of air pollutants—from modeling to large scale application," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 2, pp. 313–320, 2010.

- [6] G. Bolte, "Innovative building materials—reduction of pollutants with TiOCem," *ZKG International*, vol. 62, no. 1, pp. 63–70, 2009.
- [7] S. Guo, Z. Wu, and W. Zhao, "TiO₂-based building materials: above and beyond traditional applications," *Chinese Science Bulletin*, vol. 54, no. 7, pp. 1137–1142, 2009.
- [8] M. Hunger, G. Husken, and J. Brouwers, "Photocatalysis applied to concrete products," *ZKG International*, vol. 61, no. 10, pp. 76–84, 2008.
- [9] D. Arney, T. Watkins, and P. A. Maggard, "Effects of particle surface areas and microstructures on photocatalytic H₂ and O₂ production over PbTiO₃," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 5, pp. 1483–1489, 2011.
- [10] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [11] M. Miyauchi, M. Takashio, and H. Tobimatsu, "Photocatalytic activity of SrTiO₃ codoped with nitrogen and lanthanum under visible light illumination," *Langmuir*, vol. 20, no. 1, pp. 232–236, 2004.
- [12] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, X. Wang, and T. Ding, "Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance," *Applied Catalysis B*, vol. 105, no. 3–4, pp. 335–345, 2011.
- [13] S. Laufs, G. Burgeth, W. Duttlinger et al., "Conversion of nitrogen oxides on commercial photocatalytic dispersion paints," *Atmospheric Environment*, vol. 44, no. 19, pp. 2341–2349, 2010.
- [14] E. A. Konstantinova, A. I. Kokorin, S. Sakthivel, H. Kisch, and K. Lips, "Carbon-doped titanium dioxide: visible light photocatalysis and EPR investigation," *Chimia*, vol. 61, no. 12, pp. 810–814, 2007.
- [15] S. Sakthivel, M. Janczarek, and H. Kisch, "Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 50, pp. 19384–19387, 2004.
- [16] W. Cun, Z. Jincai, W. Xinming et al., "Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts," *Applied Catalysis B*, vol. 39, no. 3, pp. 269–279, 2002.
- [17] L. Song and S. Zhang, "A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light-sensitive NiO–CaO composite photocatalysts with high photocatalytic activity," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 174, no. 1–3, pp. 563–566, 2010.
- [18] L. Song, S. Zhang, B. Chen, and D. Sun, "Highly active NiO–CaO photocatalyst for degrading organic contaminants under visible-light irradiation," *Catalysis Communications*, vol. 10, no. 5, pp. 421–423, 2009.