



Universität Augsburg  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche  
Fakultät

# **Synthese und Modifikation von Calciumsilicathydrat-Phasen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

Eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Augsburg von

**Dipl.-Chem.oec Sebastian Tränkle**

Erstgutachter:

Prof. Dr. Dirk Volkmer

Zweitgutachterin:

Prof. Dr. Nicola Hüsing

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2014

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Themenrelevanz und Motivation der Synthese und Modifikation von C-S-H-Phasen .....	1
1.2 Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Interkalation in C-S-H-Phasen .....	3
1.3 Zielsetzung und Forschungsfragen .....	7
<b>2 Calciumsilicathydrate.....</b>	<b>9</b>
2.1 Nomenklatur chemischer Bestandteile in der Bauchemie .....	9
2.2 Bauchemisch relevante C-S-H-Phasen.....	10
2.2.1 Die „Dreierkette“-Struktureinheit .....	10
2.2.2 Tobermorite .....	11
2.2.3 Jennit.....	18
2.2.4 Nanokristalline, schlecht geordnete C-S-H-Phasen .....	19
2.3 Darstellung von C-S-H-Phasen.....	21
<b>3 Experimentalteil.....</b>	<b>23</b>
3.1 Synthese nanokristalliner C-S-H-Phasen.....	23
3.1.1 Verwendete Geräte/Chemikalien .....	23
3.1.2 Puzzolanische Methode ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ).....	24
3.1.3 Fällungsmethode ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) .....	24
3.1.4 Alternative Fällungsmethode ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$ ).....	24
3.1.5 Direkte Methode (Tetraethylorthosilicat + $\text{CaCl}_2$ ) .....	25
3.1.6 Synthese durch definierte Zugabe der Edukte via Peristaltikpumpe.....	25
3.2 Synthese kristalliner C-S-H-Phasen.....	26
3.2.1 Hydrothermale Synthese von 11 Å-Tobermorit .....	27
3.2.2 Mikrowellen-Synthese von 11 Å-Tobermorit .....	31
3.3 Synthese von Calcium-Organosilicat-Hybriden .....	33
3.3.1 Verwendete Geräte/Chemikalien .....	33
3.3.2 Hybridsynthese mittels direkter Methode .....	34
3.3.3 Hybridsynthese mittels Mikrowelle .....	35
3.3.4 Solvothermale Hybridsynthese .....	36
3.4 Interkalationsversuche.....	37
3.4.1 Verwendete Geräte/Chemikalien .....	37
3.4.2 Modellversuche an Montmorillonit.....	38
3.4.3 Interkalationsversuche mittels direkter Methode .....	41
3.4.4 Interkalationsversuche mittels Fällungsmethode.....	42
3.4.5 Interkalationsversuche mittels Mikrowelle .....	42

3.4.6	Postsynthetische Interkalationsversuche an hydrothermal synthetisiertem 11 Å-Tobermorit .....	43
3.5	Synthese aromatischer Siliciumverbindungen.....	43
3.5.1	Verwendete Geräte/Chemikalien .....	44
3.5.2	Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol .....	44
3.5.3	Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl .....	44
3.6	Struktur- und elementanalytische Methoden .....	45
3.6.1	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	45
3.6.2	Rasterkraftmikroskopie .....	45
3.6.3	Transmissionselektronenmikroskopie .....	47
3.6.4	Infrarotspektroskopie .....	47
3.6.5	Atomemissionsspektrometrie .....	47
3.6.6	Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	48
3.6.7	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie .....	48
<b>4</b>	<b>Charakterisierung reiner C-S-H-Phasen.....</b>	<b>49</b>
4.1	Nanokristalline C-S-H-Phasen .....	49
4.1.1	Direkte Methode .....	49
4.1.2	Andere Synthesemethoden .....	56
4.2	Kristalline C-S-H-Phasen .....	64
4.2.1	Konventionelle hydrothermale Synthese .....	64
4.2.2	Mikrowellensynthese .....	73
4.3	Diskussion der Untersuchungsergebnisse .....	81
4.3.1	Ergebnisse der Synthese nanokristalliner C-S-H-Phasen .....	81
4.3.2	Ergebnisse der Synthese kristalliner C-S-H-Phasen .....	83
<b>5</b>	<b>Charakterisierung von Hybridmaterialien .....</b>	<b>85</b>
5.1	Hybridmaterialien mittels direkter Methode .....	85
5.1.1	Hybride mit n-Octyltriethoxysilan.....	85
5.1.2	Hybride mit Phenylsilanen .....	90
5.1.3	Hybride mit 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl .....	94
5.2	Hybridmaterialien aus solvothermaler Synthese .....	96
5.2.1	Solvothermale Synthese mit n-Octyltriethoxysilan bzw. Phenyltriethoxysilan .....	97
5.2.2	Solvothermale Synthese mit 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol bzw. 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl .....	100
5.3	Hybridmaterialien mittels Mikrowellensynthese .....	105
5.3.1	Hybride mit aromatischen Silanen als Si-Precursor .....	105
5.3.2	Hybride mit n-Octyltriethoxysilan.....	111
5.4	Diskussion der Untersuchungsergebnisse .....	113
<b>6</b>	<b>Charakterisierung von Interkalationsversuchen .....</b>	<b>119</b>
6.1	Voruntersuchungen an Montmorillonit.....	120
6.2	Interkalationsversuche mittels direkter Methode .....	123
6.2.1	Versuche mit Polymeren.....	124

6.2.2	Versuche mit aromatischen Silanen.....	126
6.2.3	Versuche mit n-Octyltriethoxysilan.....	133
6.2.4	Bis(triethoxysilyl)alkane .....	140
6.3	Interkalationsversuche mittels Mikrowellensynthese.....	142
6.3.1	Versuche mit Triethoxysilyl-substituierten Aromaten.....	142
6.3.2	Versuche mit n-Octyltriethoxysilan.....	148
6.4	Interkalationsversuche mittels Fällungsmethode.....	153
6.5	Postsynthetische Interkalationsversuche .....	154
6.6	Diskussion der Untersuchungsergebnisse .....	157
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>163</b>
7.1	Zusammenfassung .....	163
7.2	Ausblick.....	167
	<b>Anhang .....</b>	<b>169</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>173</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>185</b>
	<b>Quellenverzeichnis.....</b>	<b>187</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>195</b>



## Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy)
ACAFM	Bezeichnung des Herstellers (Agilent) für den intermittierenden Messmodus des AFMs (auch bekannt als „tapping mode“)
BTESB	1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol
BTESBP	4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl
BTESE	Bis(triethoxysilyl)ethan
BTESO	1,8-Bis(triethoxysilyl)octan
C-S-H	Calciumsilicathydrat
C/S	Molares Verhältnis von Ca zu Si
C/S <sub>0</sub>	Eingesetztes molares Verhältnis von Ca zu Si einer Synthese
Ca(OAc) <sub>2</sub>	Calciumacetat
cec	cation exchange capacity
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
Demin. H <sub>2</sub> O	Demineralisiertes Wasser
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive x-ray spectroscopy)
(HR)TEM	(Hochauflösendes/-de) Transmissionselektronenmikroskop/-mikroskopie (engl. High resolution transmission electron microscope/-microscopy)
ICP-OES	Atomemissionsspektrometrie (engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infrarot
KG	Korngröße
MW	Mikrowelle
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance spectroscopy)
OTES	n-Octyltriethoxysilan
p.a.	Pro analysi (zur Analyse)
PAS	Polyacrylsäure
PDC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid

---

PEO	Polyethylenoxid
PMO	Periodisch mesoporöse Organosilikate (engl. periodic mesoporous organosilica)
PSS	Polystyrolsulfonat
PTES	Phenyltriethoxysilan
PVA	Polyvinylalkohol
PVBC	Poly-4-vinylbenzylammoniumchlorid
PVME	Polyvinylmethylether
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermogravimetrische Analyse
TG-MS	Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter Massenspektrometrie
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. X-ray diffraction)
z.S.	Zur Synthese



# 1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese von Calciumsilicathydraten sowie deren Modifizierung mit organischen Precursoren hinsichtlich einer möglichen Interkalation bzw. der Bildung von Hybriden untersucht. Hierbei wurden anhand verschiedener Syntheserouten sowohl nanokristalline Phasen mit geringer struktureller Ordnung als auch kristalline Phasen mit hoher struktureller Ordnung synthetisiert und charakterisiert. Diese Phasen spielen in Beton und Zement eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der mechanischen Eigenschaften der Baustoffe.

## 1.1 Themenrelevanz und Motivation der Synthese und Modifikation von C-S-H-Phasen

Zement<sup>1</sup>, als einer der ältesten Baustoffe der Menschheit, und die daraus resultierenden Produkte (z. B. Beton) erzielen enorme Absatzmengen. Im Jahr 2009 wurden weltweit etwa 3 Milliarden Tonnen Zement für die Bauindustrie hergestellt.[1] Ein Vergleich dieser Zahlen mit den Produktionsmengen anderer wichtiger Baustoffe (z. B. Stahl) oder Chemikalien (z. B. Erdöl, Schwefelsäure und Ammoniak<sup>2</sup>) lässt das immense Marktvolumen deutlich werden (vgl. Abbildung 1-1).[2]-[5]

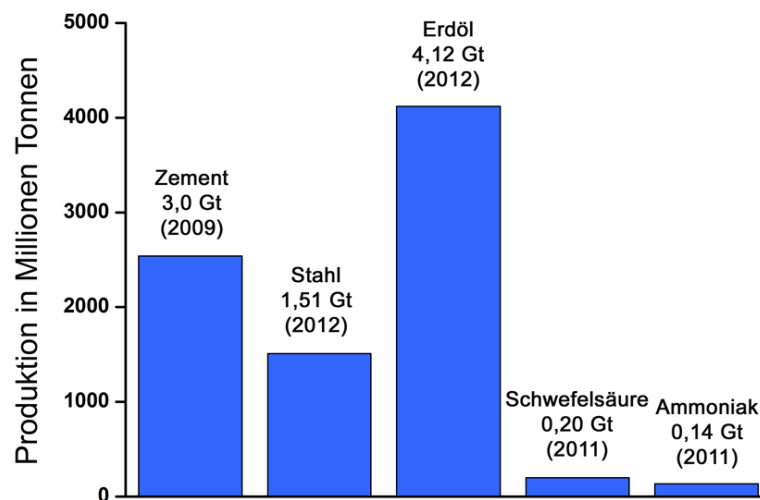


Abbildung 1-1: Weltweite jährliche Produktion von Zement (Jahr 2009) aus [1], Rohstahl (Jahr 2012) aus [2], Erdöl (Jahr 2012) aus [3], Schwefelsäure (Jahr 2011) aus [4] und Ammoniak (Jahr 2011) aus [5].

<sup>1</sup> Im Folgenden wird die Bezeichnung „Zement“ immer im Sinne von Portlandzement verwendet (vgl. Kapitel 2.1).

<sup>2</sup> Schwefelsäure und Ammoniak stellen die Chemikalien mit dem weltweit höchsten Produktionsvolumen dar.

Dabei wird die Nachfrage nach Zement, wie in Abbildung 1-2 gezeigt, in den nächsten Jahrzehnten noch zunehmen. Dargestellt ist die weltweite Produktion an Zement des Jahres 2006 (2,54 Gt) sowie jeweils Hochrechnungen für die Jahre 2015, 2030 und 2050 mit Szenarien hoher bzw. niedriger Nachfrage.[6]

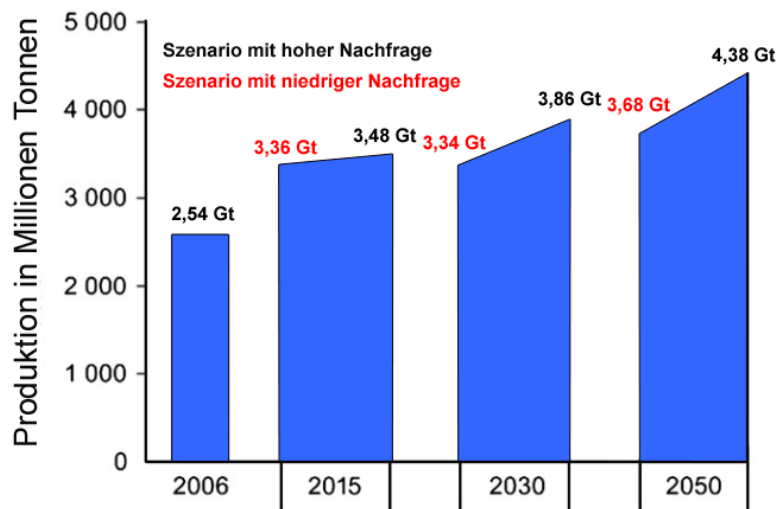


Abbildung 1-2: Weltweite jährliche Produktion von Zement, Szenarien für 2015, 2030 und 2050 jeweils mit hoher Nachfrage (schwarz) und niedriger Nachfrage (rot); nach Ref. [6] (modifiziert).

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Beton bzw. Zement ist die hohe Druckfestigkeit. Diese führt zu der sehr guten Eignung dieser Baustoffe für die Konstruktion von Bauwerken verschiedenster Einsatzzwecke. Die mechanischen Eigenschaften des Zements werden dabei maßgeblich durch die Hydratationsprodukte des Abbindeprozesses, also den Produkten der Reaktion von Zementklinker mit Anmachwasser sowie durch weitere Parameter (Partikelgrößenverteilung, Wasserzementwert, Zusatzstoffe wie z. B. Fließmittel, etc.) bestimmt.[7] Den Hauptteil dieser Reaktionsprodukte stellen Calciumsilicathydrat-Phasen dar. Im Gegensatz zur hohen Druckfestigkeit ist die Zugfestigkeit (z. B. Biegezugfestigkeit) von Beton/Zement um ein Vielfaches geringer. Die nötige Festigkeit wird im Bau im Regelfall durch Stahlbewehrungen realisiert.[8]

Durch Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Hauptkomponente von hydratisiertem Zement, Calciumsilicathydrat (C-S-H) in nanokristalliner Form, könnte damit eventuell auch die Zugfestigkeit des Zements an sich verbessert werden.<sup>3</sup> Gelingt dieser Schritt, könnte in Zukunft eventuell weniger Stahl für Stahlbewehrungen zur Erreichung der gleichen Festigkeitswerte verwendet werden, was aus wirtschaftlicher Sicht für die Bauindustrie, aufgrund des im Vergleich zu Zement hohen Preises für Stahl, erstrebenswert wäre.

<sup>3</sup> Für Informationen zu mechanischen Eigenschaften von C-S-H-Phasen wird auf Literaturdaten verwiesen (z. B. Ref. [9]-[13]).

Einen ersten Schritt in diese Richtung stellt die Modifikation reiner C-S-H-Phasen im Labormaßstab dar. Auf dem Gebiet der Modifikation von C-S-H-Phasen wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv geforscht.[14]-[30] Obwohl große Anstrengungen unternommen wurden, um eine mögliche Interkalation, sprich die Einlagerung organischer Moleküle in die Zwischenschichten der C-S-H-Struktur (vgl. Kapitel 2), zu ermöglichen, konnte bisher kein endgültiger Nachweis für die echte Interkalation organischer Moleküle in den interlamellaren Bereich von C-S-H-Phasen erbracht werden. Erschwert wird die Untersuchung der Phasen dabei maßgeblich durch ihren nanokristallinen Charakter und das damit verbundene weitgehend röntgenamorphe Verhalten.[31]

## 1.2 Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Interkalation in C-S-H-Phasen

Erste Arbeiten über die Interkalation von organischen Polymeren in C-S-H-Phasen wurden 1999 von Matsuyama et al. veröffentlicht.[14]-[16] Die Forschergruppe publizierte die Interkalation von PVA, PAS und PDC in C-S-H-Phasen durch Einlagerung während der Präzipitation der C-S-H-Phase. Die Produkte wurden aus einer wässrigen Natriumnitrat-Lösung ( $\text{Na}_2\text{NO}_3$ ) durch Zugabe von Natriummetasilicat-Lösung ( $\text{Na}_2\text{SiO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) mit definierter Polymer-Konzentration synthetisiert.

Die Charakterisierung der Syntheseprodukte erfolgte mit Hilfe von IR-Spektroskopie,  $^{29}\text{Si}$ -NMR und XRD-Untersuchungen. Hierbei wurde vor allem die Verschiebung des Basalreflexes (002) der C-S-H-Phasen, welcher den Schichtabstand der Struktur angibt, als Maß für die erfolgte Interkalation in die Zwischenschichten der C-S-H-Phasen verwendet. Allerdings wurde die echte Einbringung von Polymeren in die Zwischenschichten in späteren Publikationen angezweifelt, da es mit Hilfe der verwendeten Untersuchungsmethoden letztlich nicht möglich ist eine Aussage zu treffen, ob die Polymere nur an der Oberfläche der C-S-H-Phasen adsorbiert sind, oder eine echte Interkalation vorliegt.[17]

Von Merlin et al. wurden daher mit verschiedenen Polymeren und verschiedenen Syntheserouten Experimente durchgeführt.[17] Als mögliche Interkalate wurden sowohl neutrale (PVA, PVME, PEO), anionische (PSS) als auch kationische (PDC, PVBC) Polymere untersucht. Zur Synthese der C-S-H-Phasen wurden die puzzolanische sowie die Fällungsmethode (vgl. Kapitel 3.1.2 und 3.1.3) eingesetzt. Weiterhin wurden Versuche durchgeführt, um eine postsynthetische Interkalation der Polymere zu erreichen. Dazu wurde zu vorab via puzzolanischer Reaktion synthetisierter reiner C-S-H-Phase eine Polymer-Lösung gegeben und über 2 Monate bei 60 °C gelagert.

Die Untersuchung der Produkte mittels XRD zeigte zwar bei einigen Interkalationsversuchen eine veränderte Position des Basalreflexes der C-S-H-Phasen, dieser allein kann aber nicht als Beweis für eine Interkalation in den Zwischenschichten dienen. Die Ausbildung eines zu höheren d-Werten verschobenen Reflexes wird vielmehr als Folge der Adsorption der Polymere auf der Oberfläche der C-S-H-Phasen gedeutet.[17] Durch die nanokristalline Ausprägung der Phase, welche Kristallite der Größe von nur

wenigen Schichten der C-S-H-Struktur aufweist, werden Polymer-Moleküle in die „Hohlräume“ zwischen den einzelnen Kristalliten eingelagert. Die Autoren sprechen von einem Meso-Komposit.[17] Abbildung 1-3 zeigt ein schematisches Modell dieses Meso-Komposits, wobei die gestapelten Kristallite hell, die Hohlräume der Struktur dagegen dunkel dargestellt sind.[17]

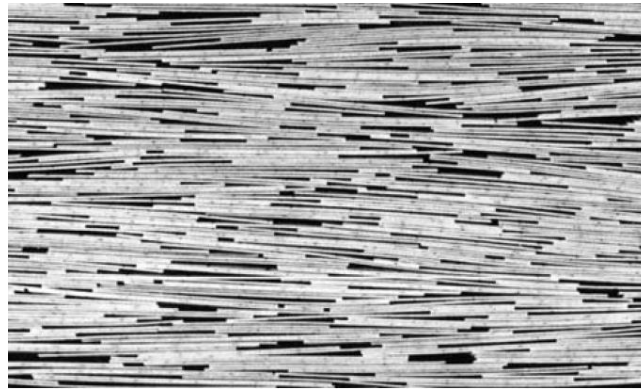


Abbildung 1-3: Strukturmodell für C-S-H-Meso-Komposite von Merlin et al.[17]

Minet et al. synthetisierten bei Raumtemperatur mit Hilfe von Organotrialkoxysilanen und Calciumsalzen eine Reihe von Calciumsilicat-Organo-Hybriden.[18] Die Versuche wurden in ethanolischer Lösung im Alkalischen unter saurer Vor-Hydrolyse der Silane durchgeführt.[18] Die anorganische Komponente der so hergestellten Komposite weist nicht die Struktur der C-S-H-Phasen in Zement auf, entspricht jedoch ebenfalls einer Schichtverbindung (Phyllosilicat = Schichtsilicat) mit Fernordnung. Die Synthese von Schichtsilicaten in Form von Organokompositen aus Organotrialkoxysilanen wurde vorher bereits erfolgreich für Smectit-artige Tonminerale angewendet, welche als Modellsystem für Interkalation in Silicaten angesehen werden können (vgl. Kapitel 3.4.2).[19]

Die gleiche Gruppe untersuchte auch die Bildung von organischen C-S-H-Kompositen durch Verwendung einer Mischung aus TEOS und verschiedenen Organotrialkoxysilanen (Ethyltriethoxysilan, n-Butyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan), um eine C-S-H-Struktur ähnlich der im Zement vorkommenden zu erreichen.[20] Auch hier wurde die Synthese in einer alkalischen, ethanolischen Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch Verwendung von 100 % TEOS in der Synthese lässt sich eine reine C-S-H-Phase, ähnlich der im Zement vorkommenden, synthetisieren. Diese Synthese wurde erstmals von Suzuki et al. beschrieben.[21]

Die kovalente Anbindung der organischen Gruppen konnte anhand von  $^{29}\text{Si}$ -NMR und XRD-Untersuchungen nachgewiesen werden. Allerdings lässt sich aus den erhaltenen Daten nicht ableiten, ob eine gleichmäßige Interkalation in die C-S-H-Struktur stattgefunden hat, oder ob sich die oben genannten Calciumsilicat-Organo-Hybride zusätzlich zu der mit TEOS entstehenden nanokristallinen C-S-H-Phase ausbilden (vgl. supplementary data zu Ref. [20]).

Wiederum die gleiche Forschergruppe untersuchte eine ähnliche Syntheseroute für Trialkoxysilyl- bzw. Methylalkoxysilyl-substituierte Co-Polymere (Poly-(vinylpyrrolidon-co-vinyltriethoxysilan)) und Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co-3-(acryloxylamino)propylmethyl-dihydroxysilan-co-3-(acryloxylamino)propyltrihydroxysilane) und konnte so Calciumsilicat-Polymer-Hybride herstellen.[22] Auch hier wurde die Ausbildung von Meso-Kompositen postuliert. Die vorgeschlagene Struktur ähnelt der Vorstellung von Merlin et al. (vgl. Abbildung 1-3), allerdings werden die C-S-H-Kristallite hier kovalent durch die Trialkoxysilan-Gruppen verbrückt (vgl. Abbildung 1-4).

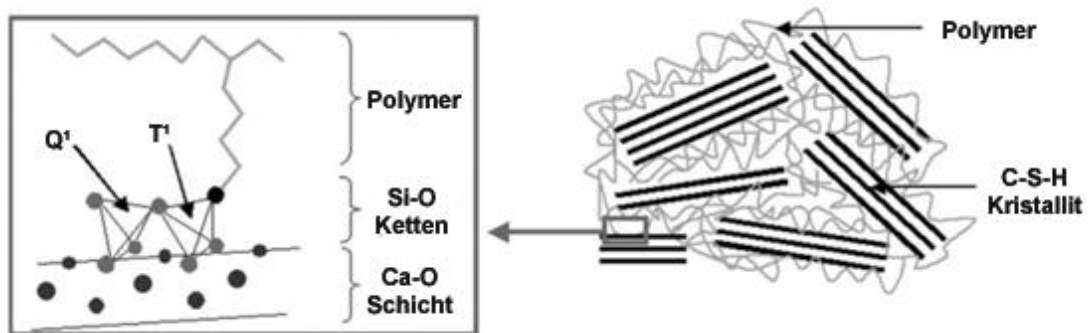


Abbildung 1-4: Strukturmodell der Calciumsilicat-Polymer Komposite nach Ref. [22] (modifiziert).

Weitere C-S-H-Polymer Komposite wurden von Raki und Mojumdar et al. untersucht. Hierzu wurde die Fällungsmethode genutzt (vgl. auch Kapitel 3.1.3).[23]-[27] Verschiedene Polymere (PVA, PAS) wurden getestet und hauptsächlich mittels XRD, thermogravimetrischen Methoden sowie kalorimetrisch charakterisiert. Teilweise wurden zusätzlich IR-, TEM-, REM-, AFM- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen durchgeführt.

Beaudoin und Raki et al. untersuchten weiterhin die Möglichkeiten einer Einbringung von Methylenblau-Lösungen (3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid), CTAB und Polyethylenglykol in C-S-H-Phasen durch Synthese mittels der Fällungsmethode.[28]-[30] Die Einbringung dieser Moleküle in Schichtsilicate der Smectitgruppe ist literaturbekannt (vgl. z. B. Kapitel 3.4.2) und führt zu einer Aufweitung der Schichten, welche einfach anhand der Verschiebung des Basalreflexes in Pulverdiffraktogrammen detektiert werden kann. Die Versuche der Forschergruppe mit C-S-H-Phasen sollten zeigen, ob dieser Effekt durch Einbringung der genannten organischen Moleküle ebenfalls erreicht wird. Die Proben wurden mittels XRD und  $^{29}\text{Si}$ -NMR untersucht. Anhand der Si-NMR-Messungen wurde der Polymerisationsgrad der Si-Einheiten und deren Verhältnisse<sup>4</sup> zueinander bestimmt, um daraus Rückschlüsse auf den Einfluss der organischen Moleküle auf die C-S-H-Phasen zu ziehen.

<sup>4</sup> Quotient der Anzahl der jeweils in einem Polymerisationsgrad vorliegenden Si-Einheiten.

Um den Polymerisationsgrad von Silicaten zu beschreiben wurden von Engelhardt et al. Gruppen mit der Bezeichnung  $Q^0$  bis  $Q^4$  definiert.[32] Diese Gruppen können in  $^{29}\text{Si}$ -NMR Messungen durch ihre chemischen Verschiebungen unterschieden werden. Die Hochzahl steht hierbei für die Anzahl der mit dem betrachteten Si-O-Tetraeder verknüpften weiteren Si-O-Tetraeder. Die Gruppe  $Q^0$  beschreibt demnach das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal eines Si-O-Monomers (Monosilicat),  $Q^1$  das Signal von Si-O-Tetraeder-Dimeren (Endgruppe).  $Q^2$ -Signale sind Silicatketten zuzuordnen (Mittelgruppe) und  $Q^3$ -Signale werden von Si-O-Tetraedern an Verzweigungsstellen von verzweigten Silicatketten hervorgerufen (Verzweigungsgruppe). Die letzte Gruppe ( $Q^4$ ) ist voll vernetzten Si-O-Tetraedern zugeordnet (Vernetzungsgruppe). In C-S-H-Phasen werden im allgemeinen Signale von  $Q^1$  bis  $Q^3$  beobachtet, je nach Kristallinität und Aufbau der Struktur.

Eine echte Interkalation konnte auch hier nicht nachgewiesen werden, die entstehenden Strukturen werden als C-S-H-Nanokomposite bezeichnet.[29] Das aus den durchgeführten Untersuchungen abgeleitete schematische Strukturmodell der Einbringung von Methyleneblau in C-S-H-Phasen wird in Abbildung 1-5 gezeigt.

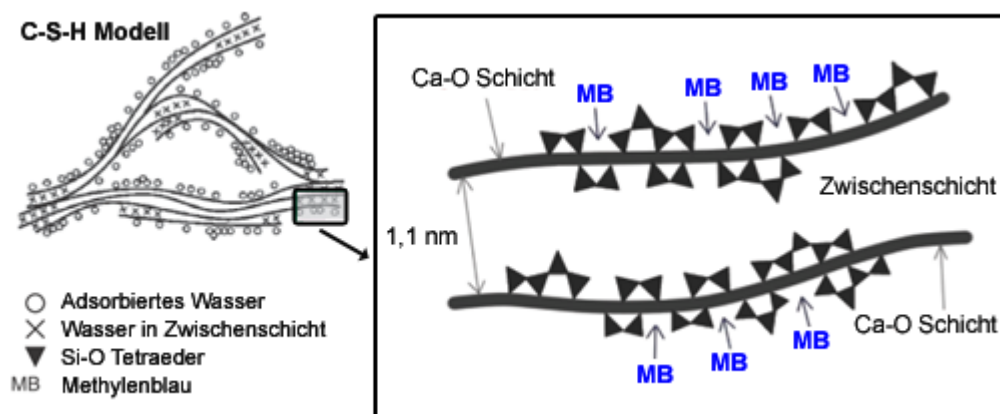


Abbildung 1-5: Strukturmodell der Einbringung von Methyleneblau zwischen die Silicatketten der C-S-H-Phase nach Ref. [29] (modifiziert).

Es konnte allerdings ein Einfluss des eingesetzten Methyleneblaus auf den Polymerisationsgrad der Silicatschichten der C-S-H-Phasen festgestellt werden. Dieser wurde bei C/S-Verhältnissen zwischen 1,0 und 1,5 deutlich erhöht.[29] Der Effekt wird durch den in Abbildung 1-5 gezeigten Einbau der Methyleneblau-Moleküle in die Defektstellen der C-S-H-Struktur erklärt.[29]

Zusammenfassend lässt sich die Problematik des Nachweises der Interkalation in C-S-H-Phasen auf deren nanokristallinen Charakter und die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, welche klassischerweise für eben diesen Nachweis genutzt wird, eingrenzen. Aus den Untersuchungen von Minet et al. lässt sich erkennen, dass mit Hilfe organischer Moleküle zwar durchaus Schichtstrukturen aus Calciumsilicathydrat-Hybridmaterial synthetisieren lassen, allerdings weist dieses Material nicht die Struktur von C-S-H-Phasen im

zementären System auf.[18][20] Wird nun der Versuch unternommen solche C-S-H-Phasen mit Einbringung organischer Moleküle herzustellen, erweist sich der Nachweis, ob es sich bei dem erhaltenen Material um ein Gemisch aus „normaler“ C-S-H-Phase und Hybrid-Material, oder um eine gleichmäßig interkalierte C-S-H-Phase handelt, als sehr schwierig. Sowohl mit Röntgenpulverdiffraktometrie, als auch mit Festkörper-NMR und anderen Methoden ließ sich dieses Problem bisher nicht abschließend klären.

### 1.3 Zielsetzung und Forschungsfragen

Die Idee der Interkalation in Schichtverbindungen (wie z. B. C-S-H-Phasen) ist in der Literatur hinreichend bekannt. So können beispielsweise in Tonminerale durch Aufquellen der Schichten und anschließende Behandlung mit der zu interkalierenden Substanz problemlos organische Moleküle eingebracht werden (z. B. [33]-[40]; vgl. Kapitel 3.4.2).

Anhand der vorliegenden Arbeit soll geklärt werden, ob eine ähnliche Einbringung von Molekülen in die Schichten von C-S-H-Phasen möglich ist, um darauf aufbauend in Zukunft eine Verbesserung von mechanischen Eigenschaften durch Verwendung maßgeschneiderter Moleküle zu erreichen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist somit,

1. die Synthese reiner, nanokristalliner C-S-H-Phasen, um damit die geeigneten Syntheserouten für Interkalationsversuche zu evaluieren.
2. die Möglichkeit der Synthese von kristallinen C-S-H-Phasen, allen voran 11 Å-Tobermorit (vgl. Kapitel 2.2.2.1), anhand verschiedener Syntheserouten zu untersuchen. Kristalline C-S-H-Phasen sind als Modellstrukturen für die nahezu amorphen Phasen in ausgehärtetem Zement ein wichtiges Material um ein tieferes Verständnis der vorliegenden Strukturen zu erlangen (vgl. Kapitel 2.2.4).
3. die Möglichkeiten einer Interkalation von organischen Molekülen in C-S-H-Phasen bzw. die Synthese von geeigneten Calcium-Organosilicat-Hybriden mit Hilfe organischer Silicium-Precursoren zu evaluieren.

Im nachfolgenden Kapitel 2 werden die Strukturen und Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Calciumsilicathydrate vorgestellt. Weiterhin werden allgemein die Darstellungsmöglichkeiten von C-S-H-Phasen erläutert. Kapitel 3 befasst sich mit den durchgeführten Synthesen der Arbeit und stellt die verwendeten Charakterisierungsmethoden vor. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Charakterisierung reiner C-S-H-Phasen, sowohl kristalliner als auch nanokristalliner Art, vorgestellt. Kapitel 5 und 6 befassen sich mit der Charakterisierung der Produkte von Ca-Organohybrid-Synthesen (Calcium-Silicat-Phasen mit kovalent gebundenen organischen Resten) bzw. von Interkalationsversuchen organischer Moleküle in C-S-H-Phasen. Kapitel 7 gibt eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit sowie einen abschließenden Ausblick auf mögliche weiterführende Arbeiten.





## 2 Calciumsilicathydrate

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über das Vorkommen und die Struktur von bauchemisch relevanten C-S-H-Phasen. Dabei werden sowohl die in hydratisiertem Zement entstehenden nanokristallinen Phasen als auch die natürlich vorkommenden kristallinen Phasen beschrieben (vgl. Kapitel 2.2). Abschließend werden mögliche Synthesewege der vorher beschriebenen Strukturen diskutiert (vgl. Kapitel 2.3).

### 2.1 Nomenklatur chemischer Bestandteile in der Bauchemie

Die Nomenklatur der chemischen Bestandteile von Calciumsilicathydraten wird im Allgemeinen durch Abkürzungen der chemischen Formeln geprägt. Die im zementären System vorkommenden Oxide der chemischen Elemente Si ( $\text{SiO}_2$ ), Ca ( $\text{CaO}$ ), Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und auch  $\text{H}_2\text{O}$  werden häufig vereinfachend mit S, C, A, F und H abgekürzt.[41] Diese Abkürzungen werden allerdings nur bei Verbindungen verwendet, die aus mehr als einem dieser Bestandteile zusammengesetzt sind.

Abweichend von der in der Chemie üblichen IUPAC-Nomenklatur werden die Bestandteile von Zement nicht mit ihrer Summenformel, sondern geordnet nach ihren oxidischen Bestandteilen benannt. Die vier Hauptbestandteile von Portlandzement ergeben sich somit zu  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $2\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Abgekürzt werden die Phasen nach obiger Systematik mit  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  und  $\text{C}_2\text{AF}$ . Dabei werden molare Verhältnisse, wie auch in der IUPAC-Nomenklatur üblich, mit tiefgestellten ganzen Zahlen ausgedrückt. Weiterhin sind für einige Phasen Trivialnamen gebräuchlich, so werden  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_2\text{S}$  oft auch mit Alit bzw. Belit benannt.[41] Die Schreibweise macht dabei keine Aussage über das tatsächliche Vorliegen der einzelnen oxidischen Bestandteile in der Gesamtverbindung, sondern soll lediglich die Zusammensetzung vereinfachend darstellen.

Die Bezeichnung für Calciumsilicathydrate wäre nach obiger Nomenklatur allgemein  $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ . Da unter diesem Begriff allerdings sehr viele Phasen, die bezüglich ihrer genauen chemischen Zusammensetzung oft nicht genau definiert sind, zusammengefasst werden, hat sich die Abkürzung „C-S-H“ durchgesetzt.[31] Die Bindestriche zwischen den Bezeichnungen der chemischen Bestandteile sollen dabei die undefinierten molaren Verhältnisse ausdrücken.

In der Bauchemie werden entstehende C-S-H-Phasen zudem häufig mit der Angabe des molaren Verhältnisses von Calcium zu Silicium charakterisiert. Dieses Verhältnis wird als sogenanntes „C/S-Verhältnis“ bezeichnet.

## 2.2 Bauchemisch relevante C-S-H-Phasen

Aus bauchemischer Sicht sind verschiedene C-S-H-Phasen von Bedeutung, welche beim Abbindeprozess, der Hydratation des Zements, entstehen. Diese Phasen weisen im Gegensatz zu den natürlich vorkommenden kristallinen C-S-H-Phasen, von denen inzwischen über 40 verschiedene bekannt sind, nur geringe strukturelle Ordnung auf.[42]

Anhand einiger dieser kristallinen natürlich vorkommenden Calciumsilicathydrate lässt sich allerdings die Struktur der im zementären System vorkommenden Phasen modellieren. Als wichtigste sind hier Mineralien der Tobermorit-Familie und Jennit zu nennen, aus denen die meisten Strukturmodelle von weniger geordneten C-S-H-Phasen abgeleitet sind. Im Folgenden werden die Strukturen der verschiedenen Tobermorit-Modifikationen und Jennit sowie die Strukturen der schlecht geordneten C-S-H-Phasen im zementären System erläutert.

### 2.2.1 Die „Dreierkette“-Struktureinheit

Ein immer wiederkehrendes Strukturelement der hier behandelten Calciumsilicatphasen ist die sogenannte „Dreierkette“-Struktureinheit (vgl. Abbildung 2-1). Beschrieben wurde dieses Modell für C-S-H-Phasen erstmals 1952 durch Bernal et al.[43]

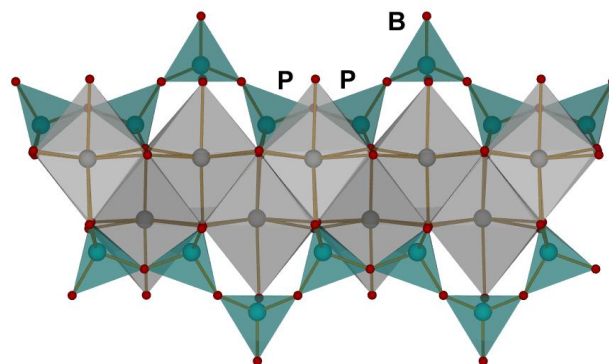


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung<sup>5</sup> einer von "Dreierketten" umgebenen Ca-O-Schicht der Tobermorit-Struktur von theoretisch unendlicher Länge (verbrückende "bridging" (B) Si-O-Tetraeder, paarweise angeordnete "paired" (P) Si-O-Tetraeder); türkis: Si/Si-O-Polyeder, grau: Ca/Ca-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff; Struktur aus ICSD-92941.

In ihren kristallographischen Untersuchungen von Hydratationsprodukten von Zement-Klinkerphasen konnten sie strukturelle Ähnlichkeiten der Produkte zu Tobermorit, einem seltenen kristallinen C-S-H-Mineral, zeigen. Die Struktur von Tobermorit (im Detail siehe Kapitel 2.2.2) weist lineare Silicatketten auf, welche in Form einer „Dreierkette“

<sup>5</sup> Die Darstellung dient lediglich der Veranschaulichung der „Dreierkette“-Struktureinheiten; es handelt sich weder um eine charakteristische Wiederholungseinheit noch ist die Nettoladung des gezeigten Ausschnitts ausgeglichen.

verknüpft sind. Diese Ketten bestehen aus zwei paarweise angeordneten Si-O-Tetraedern ( $\text{Si}_2\text{O}_7$ ), die durch verbrückende Tetraeder entgegengesetzter Orientierung verknüpft sind. Die Silicatketten wiederum sind mit der Ca-O-Schicht über Sauerstoffatome verknüpft. Abbildung 2-1 zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Ca-O-Schicht der Tobermorit-Struktur, die von „Dreierkette“-Silicatketten umgeben ist.

Alle aktuellen Strukturmodelle von nanokristallinen C-S-H-Phasen greifen auf das Grundgerüst der „Dreierkette“ zurück, meist unter der Verwendung der kristallinen C-S-H-Phasen Tobermorit und/oder Jennit als Vorlage.[42]

## 2.2.2 Tobermorite

Tobermorite sind seltene, natürlich vorkommende kristalline C-S-H-Phasen, die erstmals 1880 von Heddle beschrieben wurden.[44] Für die verschiedenen Tobermorit-Typen wurden vor allem in den 80er und 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts eine Reihe von Strukturmodellen erstellt.[45]-[49] Aufgrund des komplizierten Kristallaufbaus der Phasen wurden die meisten Strukturen allerdings erst in den letzten Jahren von Bonaccorsi und Merlino et al. endgültig gelöst.[50]-[52]

Die verschiedenen Phasen werden über ihren Schichtabstand zwischen den Silicatketten der Struktur charakterisiert bzw. unterschieden. Diese verschiedenen Schichtabstände kommen durch Unterschiede in der Verknüpfung und Orientierung der Silicatketten zueinander sowie in der Belegung der Zwischenschichten zustande.

Gemeinsam ist allen Tobermoritphasen die Ca-O-Schicht mit siebenfach koordiniertem Calcium als Zentralatom.[53] Weiterhin weisen alle Phasen der Gruppe die zwischen den Ca-O-Schichten liegenden Si-O-Tetraederketten auf, die in Form der „Dreierkette“ verbunden sind (siehe Kapitel 2.2.1). Im Folgenden werden die 14 Å-, 11 Å- und 9 Å-Tobermorit Phasen beschrieben.

### 2.2.2.1 11 Å-Phasen

Bei tobermoritartigen Phasen mit einem Schichtabstand von 11 Å können drei Kristallstrukturen unterschieden werden: Clinotobermorit, normaler 11 Å-Tobermorit und anormaler 11 Å-Tobermorit.

Während alle drei Strukturen den in Abbildung 2-1 gezeigten Aufbau aus einer Ca-O-Schicht mit kondensierten Silicatketten („Dreierkette“) als Grundbaustein aufweisen, unterscheiden sie sich in der Art der Verknüpfung der Silicatketten zu Doppelketten sowie in der Belegung der Zwischenschichten der Doppelketten.

*Clinotobermorit* ( $Ca_5Si_6O_{17} \cdot 5H_2O$ )

Die Kristallstruktur dieses Minerals wurde endgültig 2000 von Merlino et al. gelöst und verfeinert.[50] Clinotobermorit weist in den Zwischenschichten der Doppelsilicatketten koordinierte  $Ca^{2+}$ -Ionen auf. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Doppelsilicatketten-Struktur zu Zeolithen werden die  $Ca^{2+}$ -Ionen häufig als „zeolithische“ Kationen bezeichnet, welche durch Wassermoleküle und Sauerstoffatome der Polyeder stark komplex in der Struktur gebunden vorliegen.[53]

In Abbildung 2-2 ist die Kristallstruktur von Clinotobermorit skizziert, ebenso wird die Art der Verknüpfung der Doppelsilicatketten von Clinotobermorit und 11 Å-Tobermorit dargestellt. Clinotobermorit weist ein C/S-Verhältnis von 0,83 auf.

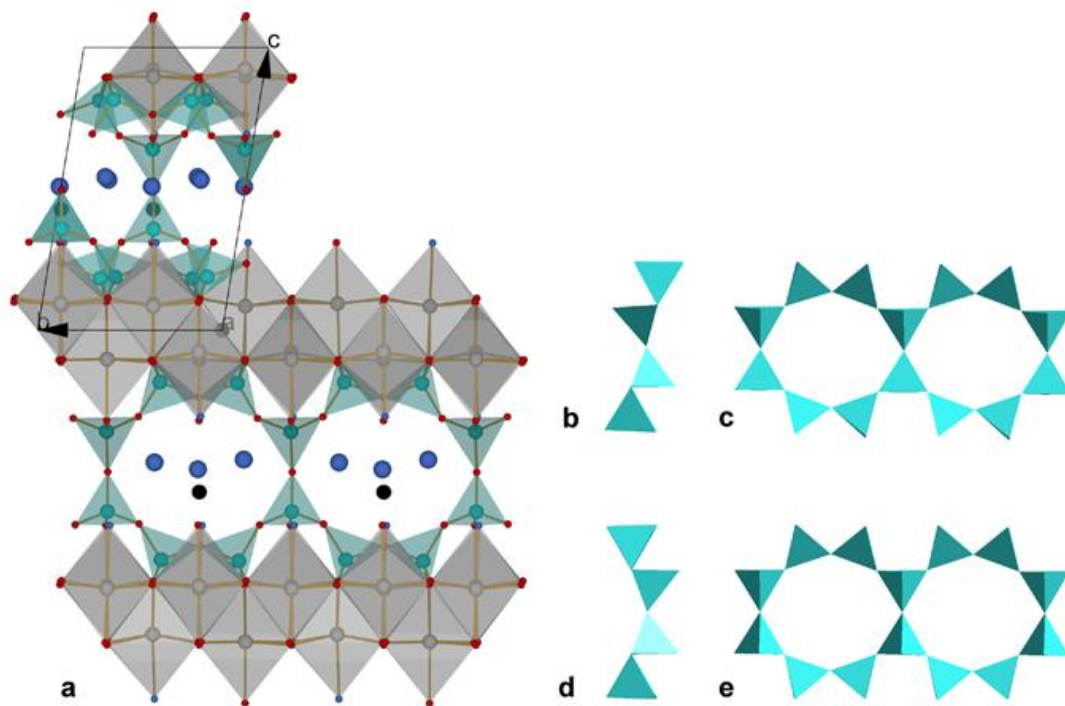


Abbildung 2-2: a: Schematische Struktur von Clinotobermorit, grau: Ca/Ca-O-Polyeder, schwarz: Ca in Zwischenschicht, türkis: Si/Si-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff, blau: Sauerstoff von H<sub>2</sub>O (Wasserstoffatome nicht dargestellt); rechts: Art der Verknüpfung der Silicatdoppelketten von Clinotobermorit (b, c) und 11 Å-Tobermorit (d, e); nach [53], Struktur aus ICSD-90035 (triklin, Raumgruppe C1, a = 11,273(1), b = 7,350(2), c = 11,498(2) Å, α = 99,17(1), β = 97,19(1), γ = 89,97(2) °, Polytyp MDO<sub>2</sub>).

### 11 Å-Tobermorit

Wie in Clinotobermorit sind hier die Silicatketten der einzelnen Schichten zu Doppelketten kondensiert. Diese Verknüpfung weist allerdings eine andere Symmetrie auf (vgl. Abbildung 2-2). 11 Å-Tobermorit liegt in zwei, auch natürlich vorkommenden, Formen vor. Es kann zwischen normalem und anormalem 11 Å-Tobermorit unterschieden werden, wobei die Bezeichnung auf dem thermischen Verhalten der jeweiligen Spezies beruht. Auch die Kristallstrukturen dieser grundlegend verschiedenen Spezies wurden von Merlino et al. gelöst und verfeinert.[51]

Strukturell unterscheiden sich die beiden Modifikationen durch die Belegung der Zwischenschichten der Doppelsilicatketten. Während bei der anormalen Form von 11 Å-Tobermorit lediglich Wassermoleküle in den Hohlräumen der Doppelketten vorliegen, sind bei der normalen Form, ähnlich wie bei Clinotobermorit, zusätzlich  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen an Sauerstoffatome des Polyeder-Netzwerks koordiniert. Eine schematische Skizze der beiden Kristallstrukturen ist in Abbildung 2-3 gezeigt.

Die chemischen Formeln der beiden Formen ergeben sich zu  $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (entspricht einem C/S-Verhältnis von 0,67) für anormalen und zu  $\text{Ca}_{4,5}\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (entspricht einem C/S-Verhältnis von 0,75) für normalen 11 Å-Tobermorit. Bei voller Besetzung aller „zeolithischer“  $\text{Ca}^{2+}$ -Stellen im Gitter ergibt sich wiederum die Struktur von Clinotobermorit ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; C/S-Verhältnis von 0,83), wobei diese theoretische Besetzung bei natürlichen Proben nicht beobachtet werden konnte.[53] Des Weiteren ist in natürlichen Proben meist ein geringer Anteil an Si-Atomen in der Struktur durch Al-Atome ersetzt. Für eine Probe natürlichen 11 Å-Tobermorits konnte von Yamazaki et al. die Summenformel zu  $\text{Ca}_5\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{16}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bestimmt werden.[54] Auch synthetisch hergestellter Tobermorit lässt sich bis zu einem Verhältnis von  $[\text{Al}:(\text{Al}+\text{Si})] = 0,13-0,14$  mit Al substituieren.[53]

Wie bereits erwähnt wird die Bezeichnung der beiden Phasen durch ihr thermisches Verhalten definiert. Bei über 250-350 °C wird normaler 11 Å-Tobermorit in eine 9 Å-Phase überführt, während anormaler 11 Å-Tobermorit seinen Zwischenschichtabstand unter thermischer Behandlung bis zur Zersetzung zu Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) bei 850-900 °C nicht ändert.[51][53] Grund hierfür ist die unterschiedliche Besetzung der Zwischenschichten. Während bei der normalen Form „zeolithische“  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, welche stark an die Zwischenschichten gebunden sind, vorliegen, sind diese bei der anormalen Form nicht vorhanden.[51][53]

Beim Erhitzen der normalen Form verliert die Struktur Wassermoleküle, welche vorher an die „zeolithischen“  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen koordiniert waren (vgl. Abbildung 2-3 b). Diese Kationen müssen nun durch eine Umlagerung der Struktur koordinativ gesättigt werden. Zur Koordination der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen stehen lediglich Sauerstoffatome der Polyeder der Zwischenschicht zu Verfügung, was zu einer Bindungsspaltung der verknüpften Doppelsilicatketten und damit insgesamt zu einer Verringerung des Schichtabstandes führt.[51][53]

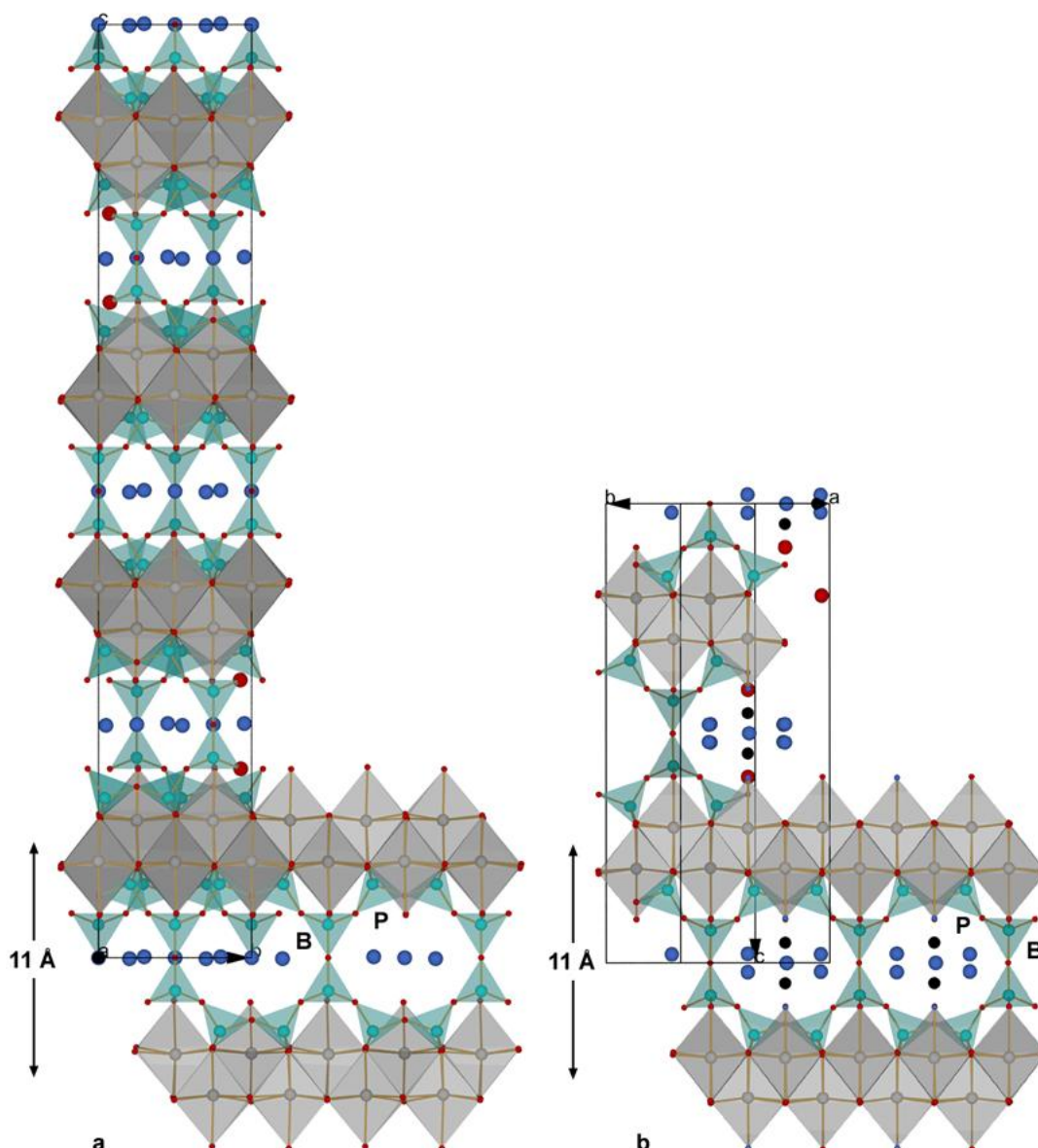


Abbildung 2-3: Kristallstrukturen von anormalem und normalem 11 Å-Tobermorit, grau: Ca/Ca-O-Polyeder, schwarz: Ca in Zwischenschicht, türkis: Si/Si-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff, blau: Sauerstoff von H<sub>2</sub>O (Wasserstoffatome nicht dargestellt); a: anomaler 11 Å-Tobermorit: nur Wassermoleküle in der Zwischenschicht; b: normaler 11 Å-Tobermorit, Wassermoleküle (Besetzungsfaktor 0,5 für H<sub>2</sub>O rechts bzw. links von Ca<sup>2+</sup> in der Darstellung) und Ca<sup>2+</sup>-Ionen (Besetzungsfaktor 0,25) in der Zwischenschicht; Strukturen aus ICSD-92941 (anomaler 11 Å-Tobermorit: orthorhombisch, Raumgruppe *F2dd*,  $a = 11,265(2)$ ,  $b = 7,386(1)$ ,  $c = 44,970(9)$  Å, Polytyp MDO<sub>1</sub>) ICSD-92942 (normaler 11 Å-Tobermorit: monoklin, Raumgruppe *B11m*,  $a = 6,732(2)$ ,  $b = 7,369(1)$ ,  $c = 22,680(4)$  Å,  $\gamma = 123,18(1)^\circ$ , Polytyp MDO<sub>2</sub>).

### 2.2.2.2 14 Å-Tobermorit ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

Die Struktur von 14 Å-Tobermorit (auch Plombierit genannt) wurde von Bonaccorsi et al. erst 2005 an sehr kleinen Kristallen gelöst und verfeinert.[52] Im Gegensatz zu 11 Å-Tobermorit sind beim 14 Å-Typ die einzelnen Schichten aus Ca-O-Polyedern und Silicatketten nicht direkt in Form von Doppelketten verknüpft. In den Zwischenschichten befinden sich  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, welche von  $\text{H}_2\text{O}$  und Sauerstoff aus verbrückenden Si-O-Tetraedern sechsfach koordiniert werden. Eine schematische Darstellung der Struktur von 14 Å-Tobermorit wird in Abbildung 2-4 gezeigt.

Das C/S-Verhältnis der Struktur beträgt anhand der chemischen Formel 0,83. Dieser Wert konnte für Proben von natürlich vorkommendem 14 Å-Tobermorit durch EDX-Messungen von Maeshima et al. in etwa bestätigt werden (C/S zwischen 0,80 und 0,91; Durchschnitt 0,85).[55] In der gleichen Arbeit wurden  $^{29}\text{Si}$ -NMR Untersuchungen an natürlichen Proben vorgestellt, welche hauptsächlich  $\text{Q}^2$ -Signale für theoretisch unendlich ausgedehnte Silicatketten aufwiesen (vgl. Kapitel 1.2). Dies ist mit der obigen Struktur konsistent, da keine Verknüpfungen zwischen den einzelnen Silicatketten auftreten und somit auch keine  $\text{Q}^3$ -Signale zu erwarten sind. Kleine  $\text{Q}^1$ -Peaks wurden ebenfalls festgestellt, welche entweder Verunreinigungen durch ein anderes Mineral, oder den Endgruppen der Silicatketten der 14 Å-Tobermorit-Struktur zugeordnet wurden.[55]

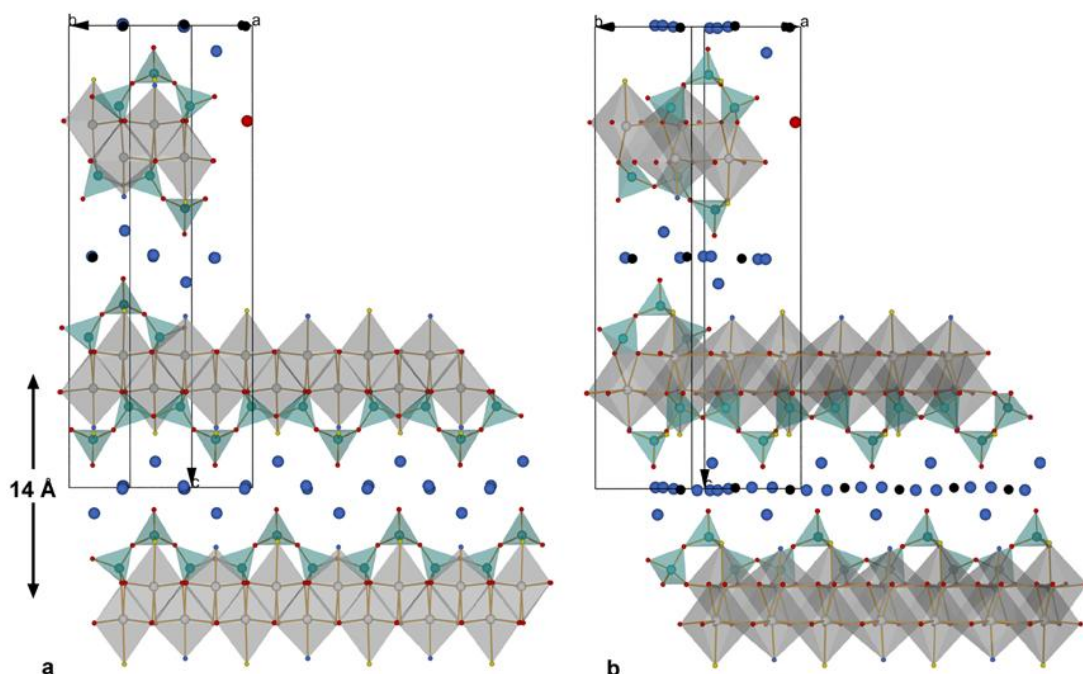


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der 14 Å-Tobermorit Struktur, grau: Ca/Ca-O-Polyeder, schwarz: Ca in Zwischenschicht (Besetzungsfaktor 0,5), türkis: Si/Si-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff, gelb: Sauerstoff von OH, blau: Sauerstoff von  $\text{H}_2\text{O}$  (Besetzungsfaktoren jeweils 0,5; Wasserstoffatome nicht dargestellt); a: entlang [100]; b: entlang [110]; Struktur aus ICSD 152489 (monoklin, Raumgruppe  $B11b$ ,  $a = 6,735(2)$ ,  $b = 7,425(2)$ ,  $c = 27,987(5)$  Å,  $\gamma = 123,25(1)^\circ$ , Polytyp  $\text{MDO}_2$ ).

Durch Erhitzen von 14 Å-Tobermorit auf ca. 80-100 °C tritt eine Strukturänderung zu 11 Å-Tobermorit auf. Durch die zugeführte Wärme werden H<sub>2</sub>O-Moleküle aus der Zwischenschicht entfernt. Die Ca<sup>2+</sup>-Ionen koordinieren aufgrund der damit fehlenden Koordinationsstellen mit Sauerstoff der Si-O-Tetraeder neu, was zu einer Verringerung des Schichtabstandes führt.[53][56] Im Gegensatz zu natürlich vorkommendem und auch synthetisch hergestelltem 11 Å-Tobermorit ist bei dem durch Erhitzen von 14 Å-Tobermorit erhaltenen Material keine Doppelsilicatschicht, sondern wie beim Ausgangsmaterial eine einfache Silicatketten-Struktur vorhanden.[50][51][53] Diese Kettenstruktur liegt in der Ebene entlang der Ketten um b/2 zueinander verschoben vor. Dies konnte anhand der in <sup>29</sup>Si-NMR-Untersuchungen der dehydrierten Proben vorhandenen Q<sup>2</sup>-Signale, bei gleichzeitiger fast vollständiger Abwesenheit von Q<sup>3</sup>-Signalen, bestätigt werden.[56]

### 2.2.2.3 9 Å-Phasen

Die 9 Å-Phasen werden, wie bereits in Kapitel 2.2.2.1 erläutert, durch Erhitzen von 11 Å-Phasen auf 250-300 °C erhalten. Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen von normalem 11 Å-Tobermorit und Clinotobermorit werden auch hier unterschiedliche Phasen beobachtet. Aus diesen beiden Verbindungen entstehen 9 Å-Tobermorit (Riversideit; Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>) beziehungsweise „9 Å-Clinotobermorit“ (Ca<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>).

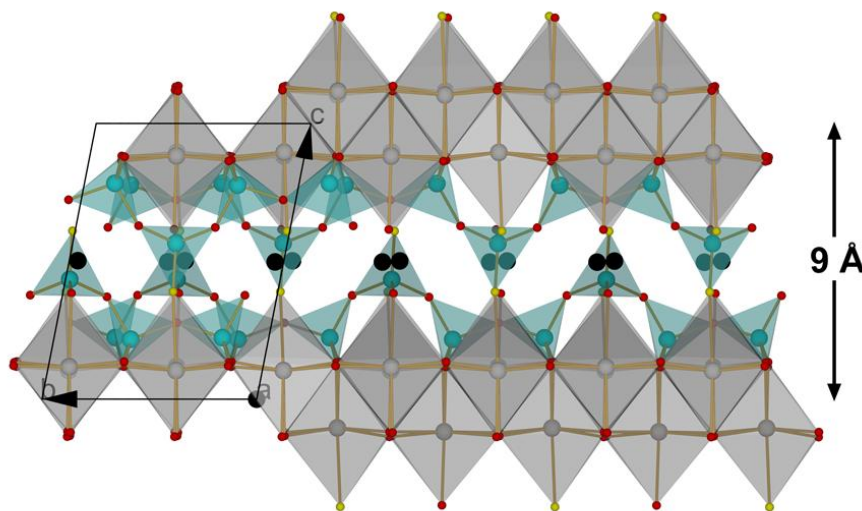


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Struktur von 9 Å-Tobermorit; grau: Ca/Ca-O-Polyeder, schwarz: Ca in Zwischenschicht (Besetzungsfaktor 0,5), türkis: Si/Si-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff, gelb: Sauerstoff von OH (Wasserstoffatome nicht dargestellt); Struktur aus ICSD 87689 (triklin, Raumgruppe C1, a = 11,156(5), b = 7,303(4), c = 9,566(5) Å, α = 101,08(4), β = 92,83(5), γ = 89,98(4) °, Polytyp MDO<sub>2</sub>).



Während die Struktur von „9 Å-Clinotobermorit“ vollständig aufgeklärt werden konnte, sind die strukturellen Feinheiten (Bindungslängen und genaue Lagen der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in den Zwischenschichten) von 9 Å-Tobermorit bisher noch nicht bekannt.[50][53] Abbildung 2-5 zeigt schematisch die von Merlino et al. ermittelte Struktur von 9 Å-Tobermorit.[48]

Aus dem Vergleich der Kristallstrukturen von Clinotobermorit und seinem Dehydrationsprodukt wurde von Merlino et al. der Mechanismus der strukturellen Änderung bei Erhitzen skizziert.[53] Demnach dekondensieren die Doppelketten der Clinotobermorit-Struktur durch Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  in einem ersten Schritt:



Die Formel entspricht hier einer Doppelkette der „Dreierkette“ Struktur (sechs Si-O-Tetraeder). Anschließend kondensieren die beiden nun einzelnen Silicatketten nach Verlust von Wasser um  $b/2$  versetzt (vgl. auch thermisches Verhalten von 14 Å-Tobermorit, Kapitel 2.2.2.2), wobei bei dieser topotaktischen Reaktion keine Änderung der Struktur der Schichten aus Ca-O-Polyedern mit den einzelnen Silicatketten auftritt.[50][53] Die Verschiebung entlang der Ebene der Silicatketten führt zu der beobachteten Verringerung des Schichtabstands auf 9 Å (vgl. Abbildung 2-5).

### 2.2.3 Jennit

Jennit ist ein weiteres natürlich vorkommendes kristallines Calciumsilicathydrat, welches Anfang des 20. Jahrhunderts erstmals erwähnt und 1966 ausführlicher von Carpenter et al. beschrieben wurde.[57] Taylor schlug 1968 eine Struktur für Jennit vor, endgültig aufgeklärt bzw. verfeinert wurde die Kristallstruktur wiederum durch die Gruppe um Bonaccorsi und Merlino et al. 2004.[58][59]

Wie auch alle Tobermorit-Strukturen wird Jennit aus „Dreierkette“-Silicatketten aufgebaut, welche an eckenverknüpfte Ca-O-Oktaeder kondensiert sind. Abbildung 2-6 zeigt eine schematische Darstellung der von Bonaccorsi et al. ermittelten Struktur.

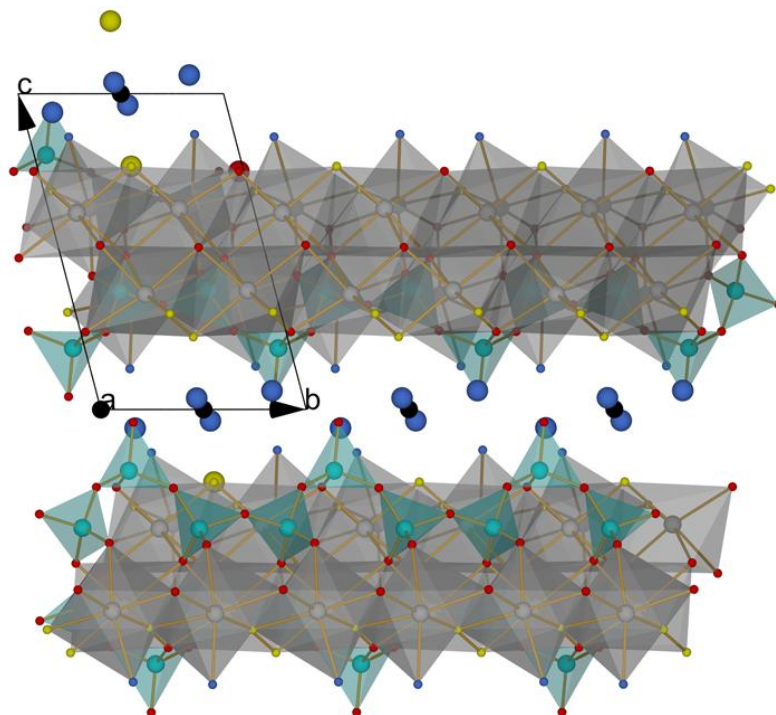


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Jennit; grau: Ca/Ca-O-Polyeder, schwarz: Ca in Zwischenschicht, türkis: Si/Si-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff, gelb: Sauerstoff von OH (Wasserstoffatome nicht dargestellt), blau: Sauerstoff von H<sub>2</sub>O (Wasserstoffatome nicht dargestellt); Struktur aus ICSD-151413 (triklin, Raumgruppe *P*1,  $a = 10,576(2)$ ,  $b = 7,265(2)$ ,  $c = 10,931(3)$  Å,  $\alpha = 101,30(1)$ ,  $\beta = 96,98(1)$ ,  $\gamma = 109,65(1)$  °).

Die chemische Formel von Jennit ergibt sich aus dem Strukturmodell zu  $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und weist damit ein C/S-Verhältnis von 1,5 auf. Auch Jennit zeigt unter thermischem Einfluss eine, durch den Verlust von H<sub>2</sub>O-Molekülen in der Koordinationssphäre von Ca der Struktur getriebene, Restrukturierung. Die entstehende Verbindung, Metajennit, weist die chemische Formel  $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf, wobei die Struktur mangels Einkristallen noch nicht endgültig gelöst ist.[59]

### 2.2.4 Nanokristalline, schlecht geordnete C-S-H-Phasen

Die beim Abbindeprozess von Zement entstehenden Calciumsilicathydratphasen sind im Vergleich zu den natürlich vorkommenden in Kapitel 2.2.2 und 2.2.3 beschriebenen Mineralien erheblich schlechter geordnet. Grund hierfür sind hauptsächlich die Bedingungen unter denen Zement aushärtet (bzw. die Klinker-Phasen hydratisieren) sowie die eingesetzten C/S-Verhältnisse im Zement. Die höher geordneten C-S-H-Phasen (wie z. B. Tobermorit und Jennit) lassen sich nur unter hydrothermalen Bedingungen und erhöhten Temperaturen herstellen.[53]

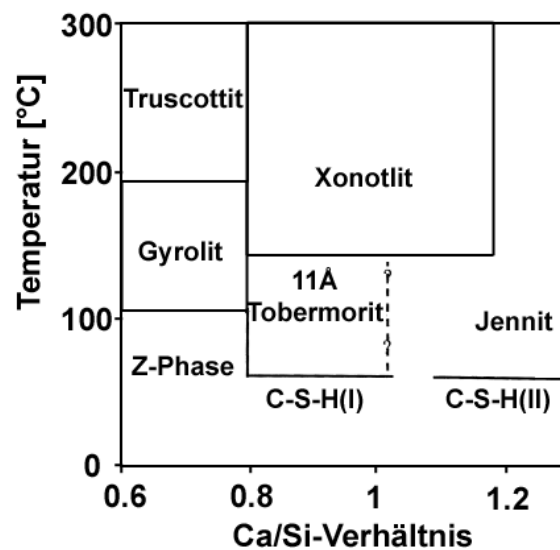


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Stabilität einiger C-S-H-Phasen in Abhängigkeit der Temperatur und des C/S-Verhältnisses unter hydrothermalen Bedingungen; eigene Darstellung in Anlehnung an Shaw et al.[60]

In Abbildung 2-7 ist eine schematische Darstellung der relativen Stabilität einiger C-S-H-Phasen unter hydrothermalen Bedingungen von Shaw et al. gezeigt, wobei sich die Angabe von 11 Å-Tobermorit hier nur auf die normale 11 Å-Phase beziehen kann, da anormaler 11 Å-Tobermorit ein geringeres C/S-Verhältnis aufweist als im Diagramm angegeben.[60]

Bei den in der Grafik gezeigten Phasen „C-S-H(I)“ und „C-S-H(II)“ handelt es sich um schlecht geordnete, synthetische C-S-H-Phasen mit einem C/S-Verhältnis von 0,9-1,4 (C-S-H(I)), bzw. >1,4 (C-S-H(II)).[61] Beschrieben wurden diese Phasen durch Bernal et al., welche die Hydratationsprodukte von C<sub>3</sub>S (einem Hauptbestandteil von Klinker) untersuchten und verschiedene C-S-H-Phasen identifizierten.[43] Die Hydratationsprodukte wiesen ihrer Meinung nach strukturelle und morphologische Ähnlichkeit zu C-S-H(I) bzw. C-S-H(II) auf.[43] Auf diese Zuordnung wird in aktueller Literatur häufig zurückgegriffen und auch in der vorliegenden Arbeit werden diese Phasen als Modellsubstanz für die bei der Zementhydratation entstehenden C-S-H-Gele genutzt (vgl. Kapitel 3.1). Im Gegensatz zu den C-S-H-Gelen weisen diese

Phasen eine dreidimensionale Ordnung auf, welche sich röntgenographisch durch die Existenz eines basalen Reflexes nachweisen lässt. Laut Taylor entspricht C-S-H(I) strukturell einer Tobermorit Defekt-Struktur, während C-S-H(II) als Jennit Defekt-Struktur bezeichnet wird.[31]

C-S-H-Gele weisen im Vergleich zu C-S-H(I) bzw. C-S-H(II) eine zweidimensionale Struktur auf. Röntgenpulverdiffraktogramme dieser Gele stimmen hinsichtlich der Reflexlagen weitgehend mit denen von Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , neben C-S-H ein Haupt-Hydratationsprodukt in Zement) überein, da hauptsächlich Reflexe der Ca-Ca-Abstände der Ca-O-Polyederschichten der Struktur auftreten. Diese Abstände sind bei C-S-H-Gelen und Portlandit nahezu identisch.[61] In C-S-H-Gelen von ausgehärtetem Zement konnten experimentell C/S-Verhältnisse zwischen 1,2-2,1 nachgewiesen werden, wobei der Wert im Durchschnitt bei ca. 1,75 lag.[42] Aufgrund ihres nahezu amorphen Charakters ist die Struktur der C-S-H-Gele bis heute nicht vollständig geklärt. Es existieren allerdings diverse Modellvorstellungen zum Aufbau dieser Phasen, die im Folgenden erläutert werden.

Die meisten dieser Modelle basieren auf der in Kapitel 2.2.1 erläuterten „Dreierkette“ Struktureinheit, wobei 14 Å-Tobermorit, Jennit, Portlandit bzw. Mischformen dieser Mineralien als Basis dienen. Das zentrale Element der tobermoritbasierten Modelle ist die Veränderung der Struktur von 14 Å-Tobermorit ( $C/S = 0,83$ ; vgl. Kapitel 2.2.2.2), um dem erhöhten C/S-Verhältnis der C-S-H-Gele ( $C/S = 1,2-2,1$ ) gerecht zu werden. Dies wird allgemein durch das Entfernen von verbrückenden („bridging“) Si-O-Tetraedern, bei gleichzeitigem Ersetzen durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, in der Struktur erreicht. Diese Theorie zur Erhöhung des C/S-Verhältnisses wurde erstmals 1956 von Taylor et al. anhand von Untersuchungen an natürlichen und synthetischen C-S-H-Phasen und Vergleich der erhaltenen C/S-Verhältnisse erörtert. Sie bildet die Basis für alle folgenden, verfeinerten Modelle.[62]

Taylor entwickelte sein obiges Modell später weiter, indem er Jennit als Strukturelement einführte.[63][64] Jennit weist, wie auch Tobermorit, theoretisch unendlich lange Silikatketten in „Dreierkette“-Form auf (vgl. Kapitel 2.2.3). Je nachdem wie viele verbrückende Si-O-Tetraeder aus der Kette entfernt werden, also je nachdem wie lang die dadurch entstehenden Ketten sind, ergeben sich verschiedene Bausteine mit Tobermorit- bzw. Jennit-Struktur und verschiedenen C/S-Verhältnissen. Nach Taylors Modell ergibt sich für einen dimeren Baustein der Tobermorit-Struktur ein C/S-Verhältnis von 1,25. Das minimale C/S-Verhältnis wird bei unendlicher Kettenlänge, entsprechend der 14 Å-Phase, mit 0,83 erreicht. Jennit erreicht nach Taylor ein maximales C/S-Verhältnis (Dimere) von 2,25 und bei unendlicher Kettenlänge von 1,5, was der Kristallstruktur von Jennit selbst entspricht. Die Annahme, dass jedes verbrückende Si-O-Tetraeder nur ein Wasserstoffatom bindet und beim Entfernen eines oder mehrerer verbrückender Tetraeder lediglich ein gepaartes („paired“) Si-O-Tetraeder protoniert wird, führt dazu, dass die Ladung der Kette konstant bleibt und somit keine weiteren  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in den Zwischenschichten eingeführt werden müssen.[42]

Richardson et al. erweiterten dieses Modell später um die Möglichkeit des Einbaus von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und berücksichtigen zusätzlich die Möglichkeit einer variablen Protonierung der Silicatketten.[65][66] Dieses generalisierte Modell enthält somit sowohl Tobermorit/Jennit-Einheiten als auch Tobermorit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Einheiten. Zusätzlich wurde die Möglichkeit einer Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  an verbrückenden Tetraedern eingeführt.

Auch das Modell von Kurczyk et al. basiert auf den in der 14 Å-Tobermorit Struktur vorkommenden Silicatketten der „Dreierkette“ Form, wobei diese Ketten, entsprechend der Struktur von Tobermorit, als unendlich lang angenommen wurden.[67][68] Das erhöhte C/S-Verhältnis in den von der Gruppe untersuchten ausgehärteten Zementproben ( $\text{C/S} = 1,80\text{-}1,92$ ) wurde in ihrem Modell durch zusätzliche  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen zusammen mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen erklärt.

Stade et al. erweiterten dieses Modell später um die Möglichkeit von kürzeren Silicatketten bis hin zu Si-O-Tetraeder-Dimeren.[69]-[74] Dabei wurde sowohl ein Modell, welches nur aus Si-O-Tetraeder-Dimeren als auch ein Modell, das aus Si-O-Tetraeder-Dimeren und -Polymeren besteht, postuliert.

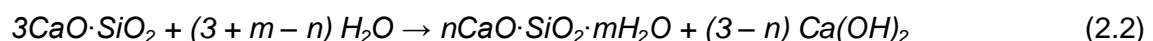
Weitere leicht modifizierte Modelle mit variabler Kettenlänge, entsprechend den Modellen von Taylor bzw. Richardson et al., wurden von Cong et al., Chen et al. und Nonat et al. postuliert.[75]-[79] Ein Vergleich dieser Modelle ist von Richardson veröffentlicht worden.[80]

Nach Bestimmung der Dichte von C-S-H-Phasen aus hydratisiertem Zement über Kleinwinkelstreuung (small angle neutron scattering – SANS bzw. small angle X-ray scattering – SAXS) durch Allen et al., wurden schließlich die Modelle hinsichtlich des C/S-Verhältnisses und der Dichte von Pellenq et al. und Thomas et al. verfeinert.[81]-[83]<sup>6</sup>

### 2.3 Darstellung von C-S-H-Phasen

Im zementären System entstehen C-S-H-Phasen durch die Reaktion verschiedener Klinkerphasen (hauptsächlich  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) des Zements mit dem Anmachwasser (Hydratation). Die Bildung dieser weitgehend amorphen C-S-H-Phasen ist hier ein kontinuierlicher Prozess, der über Jahre andauert (vgl. Kapitel 2.2.4).

Bei theoretisch vollständiger Reaktion der Klinkerphase  $\text{C}_3\text{S}$ , kann die Reaktion folgendermaßen angenähert werden:[84]



Synthetisch können C-S-H-Phasen durch die Reaktion von gebranntem Kalk ( $\text{CaO}$ ) mit Siliciumdioxid-Verbindungen unter Wasserüberschuss hergestellt werden. Diese, auch im Abbindeprozess vieler Bindemittel ablaufende, Reaktion wird „puzzolanische“ Reaktion genannt (vgl. Kapitel 3.1.2).

---

<sup>6</sup> Für eine detaillierte Betrachtung der Modelle wird auf die zitierte Literatur verwiesen.

Eine weitere mögliche Syntheseroute für C-S-H-Phasen stellt die Fällung der Phasen aus Mischungen von Calciumsalzlösungen (z. B.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Verbindungen oder  $\text{CaCl}_2$ ) und ebenfalls löslichen Siliciumverbindungen (z. B.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Verbindungen) dar. Diese Reaktion (Fällungsmethode) wird in Kapitel 3.1.3 und 3.1.4 näher beschrieben.

In den letzten Jahren wurde des Weiteren häufig die in der vorliegenden Arbeit als „direkte“ Methode bezeichnete Syntheseroute gewählt. Der Vorteil liegt dabei in der gut definierten Siliciumquelle (Tetraethylorthosilicat – TEOS) und den relativ kurzen Reaktionszeiten.[18] Als Calciumquelle dient Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ), wobei die Reaktion in ethanolischer Lösung erfolgt. Die direkte Methode wird in Kapitel 3.1.5 beschrieben.

Für die Darstellung von C-S-H-Phasen wird zudem ein stark alkalisches Milieu benötigt. Im Zement entsteht dieses Milieu durch die Reaktion der Klinkerphasen mit dem Anmachwasser (vgl. Formel (2.2)), wobei sich schon kurz nach Anrühren des Zements ein pH-Wert von ca. 13 einstellt.[84] Für die Synthese im Labor wird der pH-Wert in der Regel durch den Zusatz von Alkalilaugen (NaOH oder KOH) erreicht.

Die beschriebenen Syntheserouten stellen die gängigsten Methoden zur Herstellung synthetischer, nanokristalliner C-S-H-Phasen im Labormaßstab dar und wurden in den letzten Jahrzehnten vielfach in der Literatur beschrieben (u.a. [17][18][20][31]).

Zur Erhöhung der Kristallinität können die Reaktionen außerdem bei höheren Temperaturen bzw. unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt werden. Die hochkristallinen Phasen (z. B. Tobermorit) können nur hydrothermal synthetisiert werden (vgl. Kapitel 3.2). Die hydrothermale Synthese von Tobermoriten wurde schon von einigen Forschergruppen beschrieben und durchgeführt.[85]-[94] Die Reaktionszeiten, die nötig sind um kristallines Material zu erhalten, liegen dabei im Bereich von mehreren Stunden bis mehreren Monaten. Vor allem die Synthese von  $14 \text{ \AA}$ -Tobermorit scheint nur mit sehr langen Reaktionszeiten realisierbar zu sein. Von Hara et al. wird beispielsweise eine Reaktionszeit von 10 Monaten angegeben.[88]

Chan et al. diskutierten für die Synthese von  $11 \text{ \AA}$ -Tobermorit die Verwendung von Mischungen aus kristallinen Si-Quellen (Quarz) und amorphen Si-Quellen (Kieselgel). Durch die Verwendung der Mischung konnte eine Verbesserung der Kristallinität der ausgebildeten Phasen beobachtet werden.[86]

### 3 Experimentaltteil

Der Wassergehalt der verwendeten Kieselsäure ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) wurde gravimetrisch durch Ausheizen der Substanz bestimmt, um eine genau Einwaage an Si zu gewährleisten. Der Gehalt an  $\text{SiO}_2$  in der verwendeten Kieselsäure beträgt 86,5 Gew.%. Die im Folgenden angegebenen Massen sind unter Berücksichtigung dieses Massenanteils berechnet.

Das eingesetzte molare Verhältnis von Ca zu Si wird im Folgenden als  $C/S_0$  bezeichnet. Dieses Verhältnis muss nicht dem im Produkt vorliegenden C/S-Verhältnis entsprechen. Die Synthesen werden jeweils für ein bestimmtes  $C/S_0$ -Verhältnis (z. B. 0,83; entspricht dem C/S-Verhältnis in kristallinem 14 Å-Tobermorit) beschrieben. Für Proben mit anderen C/S-Verhältnissen wurden die eingesetzten Mengen an Calcium- bzw. Silicium-Edukten entsprechend angepasst.

#### 3.1 Synthese nanokristalliner C-S-H-Phasen

Die Synthese nanokristalliner C-S-H-Phasen wurde entsprechend der bekannten Darstellungsmöglichkeiten (vgl. Kapitel 2.3) anhand vier verschiedener Syntheserouten durchgeführt.

##### 3.1.1 Verwendete Geräte/Chemikalien

Die im Folgenden genannten Chemikalien zur Synthese der nanokristallinen C-S-H-Phasen wurden direkt ohne weitere Aufreinigung in der Synthese eingesetzt (vgl. Tabelle 3-1). Die verwendete 4 M Natronlauge und 0,1 M Salzsäure wurde aus  $\text{NaOH(s)}$  bzw. 32 % HCl-Lösung selbst hergestellt.

Tabelle 3-1: Verwendete Chemikalien zur Synthese von nanokristallinen C-S-H-Phasen

<b>Chemikalie</b>	<b>Qualität</b>	<b>Hersteller</b>
<b><math>\text{CaCO}_3</math> (Calciumcarbonat)</b>	> 99 %	Fluka
<b><math>\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}</math> (Kieselsäure)</b>	99,9 %; KG < 20 $\mu\text{m}$	Sigma-Aldrich
<b><math>\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}</math> (Natriummetasilicat-Nonahydrat)</b>	z.S.	Merck
<b><math>\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math> (Calciumnitrat-Tetrahydrat)</b>	p.a.	Merck
<b><math>\text{CaCl}_2</math> (Calciumchlorid)</b>	wasserfrei	Merck
<b><math>\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}</math> (Tetraethylorthosilicat; TEOS)</b>	z.S.	Merck
<b><math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math> (Calciumhydroxid)</b>	wasserfrei	Merck
<b><math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math> (Ethanol)</b>	p.a.	Merck
<b><math>\text{NaOH}</math> (Natriumhydroxid)</b>	p.a.	Merck
<b>32 % HCl (Salzsäure)</b>	technisch	VWR

Die Synthesen wurden, wenn nicht anders angegeben, in Schlenkkolben unter Schutzgas durchgeführt. An der Universität Ulm wurde hierfür Argon, an der Universität Augsburg Stickstoff als Schutzgas verwendet.

Für Synthesen unter langsamer Zugabe einer der verwendeten Chemikalien (vgl. Kapitel 3.1.6) wurde eine Peristaltikpumpe der Firma Cole Parmer (Modell Masterflex C/L) verwendet. Die eingesetzten Schläuche hatten Innendurchmesser von 2 bzw. 4 mm.

### 3.1.2 Puzzolanische Methode ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ )

Die als puzzolanische Methode bekannte Synthese wurde in Anlehnung an die von Merlin et al. publizierte Vorschrift durchgeführt.[17]

Hierzu wurde Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) direkt vor der Synthese aus  $\text{CaCO}_3$  in einem Muffelofen bei  $1100\text{ °C}$  hergestellt (Erhitzen für 3 h). Anschließend wurden 4,89 g (0,080 mol)  $\text{CaO}$  und 6,41 g (0,096 mol)  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  unter Schutzgas in einem 500 ml Schraubdeckelglas zu 210 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben ( $C/S_0 = 0,83$ ). Für Synthesen mit anderem C/S-Verhältnis wurde die eingesetzte Menge an Calcium-Edukt entsprechend angepasst.

Die Suspension wurde unter Rühren auf  $50\text{ °C}$  erhitzt und anschließend für 3 Wochen bei dieser Temperatur gehalten. Das Produkt wurde mittels einer Filternutsche abgetrennt und mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Zur Trocknung wurde der erhaltene weiße Feststoff in einem Exsikkator unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

### 3.1.3 Fällungsmethode ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

Die Proben der sogenannten Fällungsmethode wurden in Anlehnung an die von Merlin et al. veröffentlichte Vorschrift hergestellt.[17]

Eine Lösung aus 17,05 g (0,06 mol)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 150 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  wurde unter Schutzgas in einem 500 ml Schlenkkolben vorgelegt und mit Argon gespült. Eine Lösung aus 11,81 g (0,05 mol)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  wurde langsam unter Kontrolle des pH-Werts zugegeben ( $C/S_0 = 0,83$ ). Dabei wurde der pH-Wert mit 4 M  $\text{NaOH}$  bei einem Wert von 13 gehalten und mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  auf ein Gesamtvolumen von 310 ml aufgefüllt (Verhältnis Feststoff zu Lösung = 1 : 20). Für Synthesen mit anderem C/S-Verhältnis wurde die eingesetzte Menge an Calcium-Edukt entsprechend angepasst. Die erhaltene Suspension wurde unter Rühren für 1 Woche bei  $60\text{ °C}$  gehalten. Das als weißer Feststoff erhaltene Produkt wurde abgenutscht und mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Zum Trocknen wurde der Feststoff in einen Exsikkator überführt und unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

### 3.1.4 Alternative Fällungsmethode ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$ )

Die in dieser Arbeit als „alternative Fällungsmethode“ bezeichnete Darstellung von C-S-H-Phasen wurde in Anlehnung an die von Arnold beschriebene Synthese durchgeführt.[95]



Es wurden 60 ml (12,0 mmol) einer 0,2 M wässrigen Calciumchlorid-Lösung in einem 250 ml Schlenkkolben vorgelegt und mit Argon gespült. Unter Schutzgas wurden schnell 40 ml (14,4 mmol) einer Natriummetasilicat-Lösung ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) zugegeben ( $C/S_0 = 0,83$ ). Für Synthesen mit anderem C/S-Verhältnis wurde die eingesetzte Menge an Calcium-Edukt entsprechend angepasst. Die Suspension wurde 24 h gerührt und anschließend abgenutscht. Das Produkt fällt als weißer Feststoff an. Dieser wurde mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend in einem Exsikkator unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

### 3.1.5 Direkte Methode (Tetraethylorthosilicat + $\text{CaCl}_2$ )

Die direkte Methode wurde nach der von Minet et al. bzw. Suzuki et al. publizierten Vorschrift zur Herstellung reiner C-S-H-Phasen durchgeführt.[18][21]

Einer Lösung von 0,92 g (8,3 mmol)  $\text{CaCl}_2$  in 13,8 ml Ethanol und 2,7 ml 0,1 M Salzsäure wurden unter Schutzgas in einem 100 ml Schlenkkolben 2,08 g (10 mmol) TEOS zugegeben und für 1 h hydrolysiert ( $C/S_0 = 0,83$ ). Für Synthesen mit anderem C/S-Verhältnis wurde die eingesetzte Menge an Calcium-Edukt entsprechend angepasst. Anschließend wurden schnell ca. 5 ml 4 M Natronlauge zugegeben, um einen pH-Wert von 13 zu erreichen. Die Suspension wurde für 15-20 h unter Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abgenutscht. Das Produkt wurde mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und unter Vakuum im Exsikkator über Blaugel getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten. Für Synthesen mit Kalilauge anstatt Natronlauge wurden ca. 8 ml 4 M Kalilauge eingesetzt. Bei Verwendung von LiOH konnte aufgrund der geringeren Löslichkeit nur 2,8 M LiOH-Lösung eingesetzt werden. Um einen pH-Wert von 13-14 zu erreichen mussten hier ca. 12 ml eingesetzt werden.

Alternativ kann die Synthese auch in demin.  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt werden. Hierfür wurde anstatt der eingesetzten Menge an Ethanol die entsprechende Menge an demin.  $\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt (13,8 ml).

### 3.1.6 Synthese durch definierte Zugabe der Edukte via Peristaltikpumpe

Mit Hilfe der definierten langsamen Zugabe einer der eingesetzten Chemikalien via Peristaltikpumpe sollte untersucht werden, ob die Kristallinität durch diese Methode erhöht werden kann, bzw. ob es möglich ist damit C-S-H-Phasen mit einem Schichtabstand von 14 Å zu synthetisieren. Es wurden Ansätze mit den Edukten der alternativen Fällungsmethode (vgl. Kapitel 3.1.4) mit einem  $C/S_0$ -Verhältnis von 1,5 sowie mit den Edukten der direkten Methode (vgl. Kapitel 3.1.5) mit einem  $C/S_0$ -Verhältnis von 0,83 und 1,5 durchgeführt. Die Synthese mit Edukten der direkten Methode mit C/S-Verhältnis von 0,83 wurde nach der Vorschrift von Suzuki et al. zur Synthese von 14 Å-Tobermorit durchgeführt.[21]

### 3.1.6.1 Alternative Fällungsmethode via Peristaltikpumpe ( $C/S_0 = 1,5$ )

Es wurden 60 ml einer 0,02 M Calciumchlorid-Lösung in einem 250 ml Schlenkkolben vorgelegt. Anschließend wurde unter Stickstoff eine Lösung von 2,274 g (0,008 mol)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 40 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer Geschwindigkeit von 9 ml/h über eine Peristaltikpumpe zugegeben.

Die entstehende Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abgenutscht sowie mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Anschließend wurde der weiße Feststoff in einen Exsikkator überführt und unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

### 3.1.6.2 Direkte Methode via Peristaltikpumpe ( $C/S_0 = 0,83$ )

Zur Synthese wurden 0,250 g (1,2 mmol) TEOS in einem 250 ml Schlenkkolben mit 20,1 ml Ethanol und 3,9 ml 0,1 M Salzsäure versetzt. Nach Hydrolyse unter Stickstoff für 1 h wurden 20 ml einer 0,05 M Calciumchlorid-Lösung zugegeben ( $C/S_0 = 0,83$ ).

Anschließend wurden 48 ml einer 0,05 M Natronlauge über eine Peristaltikpumpe mit einer Geschwindigkeit von 9 ml/h zugetropft. Nach vollständiger Zugabe der Natronlauge wurde das Gemisch 7 d bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Anschließend wurde der entstandene weiße Feststoff abgenutscht und mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Getrocknet wurde das Produkt unter Vakuum über Blaugel in einem Exsikkator.

### 3.1.6.3 Direkte Methode via Peristaltikpumpe ( $C/S_0 = 1,5$ )

Es wurden 1,665 g (15 mmol)  $\text{CaCl}_2$  in einem 250 ml Schlenkkolben in 5 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Anschließend wurden etwa 5 ml 4 M Natronlauge zugegeben. Ein Gemisch aus 13,8 ml Ethanol und 2,083 g (10 mmol) TEOS wurde über eine Peristaltikpumpe mit einer Geschwindigkeit von etwa 1,2 ml/h unter  $\text{N}_2$  zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach Beendigung der Zugabe noch 16 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend abgenutscht und mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Der erhaltene weiße Feststoff wurde in einem Exsikkator unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

## 3.2 Synthese kristalliner C-S-H-Phasen

Kristalline C-S-H-Phasen, vor allem 11 Å-Tobermorit, wurden hydrothermal synthetisiert. Dabei wurden die Synthesen sowohl mittels Heizblöcken für die verwendeten Stahlautoklaven als auch mittels eines speziell angefertigten Ofens durchgeführt. Des Weiteren wurden Mikrowellensynthesen durchgeführt.

Bei beiden Syntheserouten (Heizplatte/Ofen und Mikrowelle) wurden unterschiedliche Calcium- und Silicium-Precursoren sowie verschiedene Syntheseparameter evaluiert. Die Synthesevorschriften werden im Folgenden für jeweils ein bestimmtes  $C/S_0$ -Verhältnis beschrieben, für höhere  $C/S$ -Werte wurden die Mengen an Si-Edukt entsprechend angepasst.

### 3.2.1 Hydrothermale Synthese von 11 Å-Tobermorit

Die hydrothermale Synthese von 11 Å-Tobermorit wurde in Stahlautoklaven in Heizblöcken oder einem speziellen Ofen durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.1.1). Als Ausgangspunkt für die Synthese diente die Veröffentlichung von Huang et al.[94]. Die hydrothermalen Synthesen unter Verwendung von Quarzglas bzw. Quarz-Pulver und einige der Borosilicatglas-Synthesen wurden an der Universität Ulm von Herrn Dipl.-Chem. Denis Jahn im Rahmen einer Kooperation durchgeführt und sind entsprechend gekennzeichnet. Des Weiteren wurden Synthesen unter Verwendung von Mischungen aus Kieselsäure und Borosilicatglas bzw. Quarz durchgeführt.

#### 3.2.1.1 Verwendete Geräte/Chemikalien

Alle hydrothermalen Ansätze wurden in DAB-3 Stahlautoklaven der Firma Berghof mit Tefloninlay (200 ml maximales Füllvolumen) synthetisiert. In ersten Syntheseversuchen wurden die Stahlautoklaven mit Hilfe spezieller Heizblock-Aufsätze der Firma Berghof auf Heizrührern erhitzt (vgl. Abbildung 3-1 a). Aufgrund des Rührvorgangs mittels Magnetrührstäbchen zur Durchmischung des Reaktionsgemisches wurde allerdings bei den langen Reaktionszeiten von 1 Woche Teflonabrieb erzeugt. Um diesem Problem entgegenzuwirken wurde ein spezieller Ofen mit einer rotierenden Aufnahme für die Stahlautoklaven durch die Firma Nabertherm angefertigt (siehe Abbildung 3-1 c).



Abbildung 3-1: a: Heizblöcke und Autoklaven der Firma Berghof; b, c: Ofen der Firma Nabertherm mit rotierender Aufnahme für Stahlautoklaven (Spezialanfertigung).

Der Ofen-Einsatz sorgt somit einerseits für eine gleichmäßigere Erhitzung der Autoklaven und andererseits durch die stufenlos regelbare Rotation der Halterung für eine gute Durchmischung der Suspension, ohne Teflonabrieb zu erzeugen.

Folgende Chemikalien wurden in den hydrothermalen Synthesen im Ofen bzw. mit Hilfe von Heizblöcken verwendet. Die Substanzen (siehe Tabelle 3-2) wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendete 4 M Kalilauge wurde selbst hergestellt.

Tabelle 3-2: Verwendete Chemikalien für hydrothermale Synthesen im Ofen bzw. im Heizblock-Aufsatz

<b>Chemikalie</b>	<b>Qualität</b>	<b>Hersteller</b>
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	z.S.	Merck
<b>SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O</b>	99,9 %; KG < 20 µm	Sigma-Aldrich
<b>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Ethylendiamintetraessigsäure; EDTA)</b>	z.S.	Merck
<b>KOH (Kaliumhydroxid)</b>	p.a.	Merck
<b>Borosilicatglas</b>	-	VWR
<b>SiO<sub>2</sub> (Quarzglas)</b>	-	Berghof
<b>SiO<sub>2</sub> (Quarz)</b>	Korngröße < 0,063 mm	Fluka
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminiumoxid)</b>	Nanopowder	Sigma-Aldrich
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eisenoxid)</b>	≥ 99 %	ChemPUR
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Boroxid)</b>	≥ 99,98 %	Alfa Aesar
<b>NaOH</b>	p.a.	Merck

Für die Synthese mit Borosilicatglas wurden Glasbruchstücke der Marke Duran<sup>®</sup> bzw. Pyrex<sup>®</sup> eingesetzt. Die typische chemische Zusammensetzung (Gew.%) dieses Glases ist in Tabelle 3-3 gezeigt.[96][97]

Tabelle 3-3: Typische chemische Zusammensetzung von Borosilicatglas der Marken Duran<sup>®</sup>/Pyrex<sup>®</sup> in Gewichtsprozent

<b>Chemische Zusammensetzung Borosilicatglas</b>	<b>Gew.%</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	80,6
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13,0
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	4,0
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,3
<b>Andere Spuren (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO)</b>	0,1

### 3.2.1.2 Synthese mit Borosilicatglas als Si-Quelle

Für einen typischen hydrothermalen Ansatz mit Borosilicatglas als Si-Quelle wurden 0,356 g (4,8 mmol) Ca(OH)<sub>2</sub> in einem Tefloninlay eines Berghof Stahlautoklaven zu 120 ml demin. H<sub>2</sub>O gegeben. Anschließend wurde der pH-Wert der Suspension mit 4 M KOH auf 13 eingestellt (V(KOH<sub>4M</sub>) ≈ 3 ml).

Für die Synthese unter alleiniger Verwendung von Borosilicatglas als Si-Quelle wurde 1,000 g (13,4 mmol) Borosilicatglas zugegeben, bei Verwendung von Mischungen aus Borosilicatglas und Kieselsäure wurden 0,800 g (11,0 mmol Si) Borosilicatglas und

0,160 g (2,4 mmol)  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt. In beiden Fällen entspricht das eingesetzte C/S-Verhältnis einem Wert von 0,36. Nach Zugabe der Si-Quelle(n) wurde der Autoklav verschlossen und entweder in einen Heizblock oder in die Rotationsvorrichtung des Ofens überführt (vgl. Kapitel 3.2.1.1).

Für Ansätze mit EDTA in Anlehnung an Huang et al. wurden zusätzlich, je nach gewünschtem Verhältnis von Ca : EDTA, geringe Mengen EDTA zugesetzt (vgl. Tabelle 3-4).[94]

Tabelle 3-4: Eingesetzte Verhältnisse bzw. Stoffmengen an EDTA in hydrothormaler Synthese

<b>Verhältnis Ca : EDTA</b>	<b>Masse (Stoffmenge)</b>
<b>1 : 1</b>	1,400 g (4,8 mmol)
<b>1 : 10</b>	0,140 g (0,48 mmol)
<b>1 : 100</b>	0,014 g (0,048 mmol)

Der Autoklav wurde 1 Woche lang auf einer konstanten Temperatur von 200 °C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Abnutschen des weißen voluminösen Produkts wurde mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  nachgewaschen. Das Produkt wurde zum Trocknen in einen Exsikkator überführt und unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

### 3.2.1.3 Synthese mit Quarzglas oder Quarzpulver als Si-Quelle

Die hydrothermale Synthese mit Quarzglas oder Quarzpulver als Edukt wurde von Herrn Dipl.-Chem. Denis Jahn an der Universität Ulm durchgeführt.

Für eine typische Synthese mit Quarzglas bzw. Quarzpulver als Si-Quelle wurden 0,356 g (4,8 mmol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in einem Tefloninlay eines Berghof Stahlautoklaven zu 120 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Der pH-Wert der Suspension wurde mit 4 M KOH auf 13 eingestellt ( $V(\text{KOH}_{4\text{M}}) \approx 3 \text{ ml}$ ).

Anschließend wurden 0,661 g (11 mmol) Quarzglas bzw. Quarzpulver zugegeben. Das eingesetzte C/S-Verhältnis entspricht einem Wert von 0,44. Nach Zugabe der Si-Quelle wurde der Stahlautoklav verschlossen und in die Rotationsvorrichtung des Ofens überführt (vgl. Kapitel 3.2.1.1).

Der Stahlautoklav wurde im Ofen auf 200 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Woche unter ständiger Rotation gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das als weißer voluminöser Feststoff anfallende Produkt mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  nachgewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einen Exsikkator überführt und unter Vakuum über Orangegel getrocknet.

### 3.2.1.4 Synthesen mit Zusätzen entsprechend den Inhaltsstoffen von Borosilicatglas

Die Ansätze wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Chem. D. Jahn an der Universität Ulm durchgeführt. Eine Auflistung der jeweils bearbeiteten Synthesen ist in Tabelle 3-5 zusammengefasst. Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) als Bestandteil des Borosilicatglases wurde dabei als NaOH eingesetzt, da  $\text{Na}_2\text{O}$  unter den wässrigen Bedingungen der hydrothermalen Synthese ohnehin zu NaOH reagieren würde.

Tabelle 3-5: Auflistung der hydrothermalen Ansätze mit Zusätzen entsprechend der Zusammensetzung von Borosilicatglas

<b>Eingesetzte Zusätze entspr. Zusammensetzung Borosilicatglas</b>	<b>Durchgeführt von</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	S. Tränkle
$\text{B}_2\text{O}_3$	S. Tränkle
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	D. Jahn
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	D. Jahn
$\text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	S. Tränkle
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	D. Jahn
$\text{NaOH}, \text{SiO}_2$	D. Jahn
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	D. Jahn
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$	D. Jahn
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	S. Tränkle
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$	D. Jahn
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	D. Jahn
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{NaOH}$	D. Jahn

Zur Synthese wurden 0,356 g (4,8 mmol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in einem Tefloninlay eines Berghof Stahlautoklaven zu 120 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Der pH-Wert der Suspension wurde mit 4 M Kalilauge auf 13 eingestellt ( $V(\text{KOH}_{4\text{M}}) \approx 3 \text{ ml}$ ).

Anschließend wurden 0,160 g (2,4 mmol)  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und die jeweiligen Zusätze, entsprechend ihrem Anteil in 0,800 g Borosilicatglas (vgl. Tabelle 3-3), zugegeben. Nach Zugabe wurde der Stahlautoklav verschlossen und in die Rotationsvorrichtung des Ofens überführt. Der Stahlautoklav wurde im Ofen auf 200 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Woche unter ständiger Rotation gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das als weißer voluminöser Feststoff anfallende Produkt mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  nachgewaschen. Zum Trocknen wurde das Produkt in einen Exsikkator überführt und unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

### 3.2.1.5 Seeding-Experimente

Für Seeding-Experimente (Synthese mit Impfkristallen) wurden 5 mg einer kristallinen 11 Å-Tobermorit-Probe zur Ausgangssuspension des jeweiligen Ansatzes hinzugefügt. Die sonstigen Synthesebedingungen und eingesetzten Eduktmengen entsprechen den oben beschriebenen (Kapitel 3.2.1.2 - 3.2.1.3). Die Haltezeit im Ofen wurde auf 2 d verkürzt. Anschließend erfolgte die in den jeweiligen Synthesevorschriften beschriebene Aufarbeitung.

### 3.2.2 Mikrowellen-Synthese von 11 Å-Tobermorit

Die mikrowellengestützte Hydrothermalsynthese bietet im Vergleich zur hydrothermalen Reaktion unter Aufheizung durch einen Heizblock oder Ofen häufig den Vorteil einer gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit.[98] Dieser Effekt beruht nach Kuhnert et al. auf lokal erhöhten Reaktionstemperaturen und/oder Konzentrationseffekten durch die Mikrowellenstrahlung.[98]

Als Si-Quelle wurden Mischungen aus Kieselsäure mit Borosilicatglas, mit Quarzglas bzw. mit Quarz verschiedener Korngrößen sowie Quarzpulver ohne Zusatz von Kieselsäure genutzt. Die Synthesevorschriften geben jeweils ein bestimmtes eingesetztes C/S-Verhältnis wieder, für andere C/S<sub>0</sub>-Werte wurde die Stoffmenge an Si-Quelle entsprechend angepasst.

#### 3.2.2.1 Verwendete Geräte/Chemikalien

Alle Mikrowellen-Synthesen wurden in einer „speedwave four“ Mikrowelle der Firma Berghof durchgeführt.<sup>7</sup> Diese Mikrowelle kann mit verschiedenen Teflon-Autoklaven betrieben werden. Für die Synthesen wurden entweder Teflon-Autoklaven des Typs DAP-60 oder DAK-100/4 verwendet. Die Spezifikationen der Autoklaven sind in Tabelle 3-6 beschrieben.

Tabelle 3-6: Spezifikationen der verwendeten Autoklaven für die Mikrowellensynthese

<b>Bezeichnung</b>	<b>Volumen</b>	<b>max. Druck</b>	<b>max. Temp.</b>
<b>DAP-60</b>	60 ml	40 bar	230 °C
<b>DAK-100/4</b>	90 ml	100 bar	230 °C

Das Gerät verfügt über eine Leistung von 1450 W, wobei die in die Reaktionslösung eingekoppelte Leistung über die vorgegebene Temperatur geregelt wird. Die Temperatur wird dabei direkt in den Teflonautoklaven via Infrarotstrahlung (IR) gemessen und die Leistung anhand dieser Temperatur angepasst.

<sup>7</sup> Da die „speedwave four“ von Berghof für Mikrowellen-Aufschlüsse konzipiert wurde, sind Reaktionen mit längerer Reaktionszeit als 2 h in der mitgelieferten Software nicht möglich. Von Berghof wurde daher eine für unseren Einsatzzweck optimierte Firmware bereitgestellt, um längere Reaktionszeiten zu ermöglichen.

Für die Synthese wurden folgende Chemikalien verwendet und ohne weitere Aufreinigung in der Synthese eingesetzt (siehe Tabelle 3-7). Die verwendete 4 M Kalilauge wurde aus KOH(s) selbst hergestellt.

Tabelle 3-7: Verwendete Chemikalien für hydrothermale Synthesen in der Mikrowelle

<b>Chemikalie</b>	<b>Qualität</b>	<b>Hersteller</b>
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	z.S.	Merck
<b>SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O</b>	99,9 %; KG < 20 µm	Sigma-Aldrich
<b>KOH</b>	p.a.	Merck
<b>Borosilicatglas</b>	Duran/Pyrex	VWR
<b>SiO<sub>2</sub> (Quarzglas)</b>	-	Berghof
<b>SiO<sub>2</sub> (Quarz)</b>	Korngröße < 0,063 mm	Fluka
<b>SiO<sub>2</sub> (Quarz)</b>	Korngröße 0,2-0,8 mm	Merck
<b>SiO<sub>2</sub> (Kieselgel60)</b>	Korngröße 0,063-0,2 mm	Fluka

### 3.2.2.2 Synthese mit Borosilicatglas als Si-Quelle

Für mikrowellengestützte Syntheserversuche kristalliner 11 Å-Tobermorit Phasen mit Mischungen aus Borosilicatglas und Kieselsäure als Si-Quelle wurden 0,148 g (2 mmol) Ca(OH)<sub>2</sub> in einem Berghof DAK-100/4 Teflonautoklav zu 50 ml demin. H<sub>2</sub>O gegeben. Dies entspricht einem Füllstand von etwa 60 % des Autoklavenvolumens. Der pH-Wert der Suspension wurde mit 4 M Kalilauge auf 13-14 eingestellt (V(KOH<sub>4M</sub>) ≈ 2 ml).

Nach Zugabe von 0,067 g (1 mmol) SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O und 0,330 g (4,5 mmol Si) Borosilicatglas wurde der Autoklav verschlossen und in die Mikrowelle überführt. Das eingesetzte C/S-Verhältnis entspricht einem Wert von 0,36. Nach Aufheizen auf 200 °C wurde der Autoklav 8 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das als weißer Feststoff erhaltene Produkt wurde abschließend mehrfach mit demin. H<sub>2</sub>O gewaschen und in einem Exsikkator unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

### 3.2.2.3 Synthese mit Quarzglas als Si-Quelle

Es wurden für einen typischen Ansatz der mikrowellengestützten Synthese mit Quarzglas 0,148 g (2 mmol) Ca(OH)<sub>2</sub> in einem DAK-100/4 Teflonautoklav zu 50 ml demin. H<sub>2</sub>O zugegeben. Nach Einstellung des pH-Werts auf 13-14 mit 4 M Kalilauge (V(KOH<sub>4M</sub>) ≈ 2 ml) wurden 0,270 g (4,5 mmol) Quarzglas und 0,067 g (1 mmol) SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O zugefügt und gut vermischt.

Der Autoklav wurde anschließend in der Mikrowelle für 8 h bei 200 °C gehalten. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde der weiße Feststoff mit demin. H<sub>2</sub>O gewaschen und danach zum Trocknen in einen Exsikkator überführt und unter Vakuum über Blaugel getrocknet.



#### 3.2.2.4 Synthese mit Quarzpulver als Si-Quelle

Zur Synthese kristalliner C-S-H-Phasen mit Quarzpulver verschiedener Korngrößen wurden 0,148 g (2 mmol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in einem Berghof DAK-100/4 Teflonautoklav in 50 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wurde mit Hilfe von 4 M Kalilauge auf 13-14 eingestellt ( $V(\text{KOH}_{4\text{M}}) \approx 2 \text{ ml}$ ). Anschließend wurden die Si-Edukte hinzugefügt.

Für die Synthese mit reinem Quarzpulver wurden 0,330 g (5,5 mmol) Quarz zugegeben. Bei Synthese mit Mischungen aus Kieselsäure und Quarzpulver wurden 0,067 g (1 mmol)  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und 0,270 g (4,5 mmol) Quarz zugegeben und gut durchmischt. In beiden Fällen entspricht das eingesetzte C/S-Verhältnis einem Wert von 0,36.

Der Teflonautoklav wurde für 8 h bei 200 °C in der Mikrowelle gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das als weißer Feststoff anfallende Produkt wurde abgenutscht und mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einen Exsikkator überführt und unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

### 3.3 Synthese von Calcium-Organosilicat-Hybriden

Die im Folgenden beschriebenen Synthesen von Hybrid-Materialien hatten möglichst geordnete Phasen aus Organotrialkoxysilanen und Calciumverbindungen zum Ziel. Wie in Kapitel 1.2 beschrieben entsprechen Verbindungen dieser Art in ihrer Struktur zwar nicht exakt den C-S-H-Phasen im zementären System, allerdings sind sie aufgrund ihres ebenfalls schichtartigen Aufbaus von wissenschaftlichem Interesse.

Die Synthese dieser Materialien wurde für drei verschiedene Syntheserouten evaluiert. Zur Anwendung kam die direkte Methode unter Verwendung von Organotrialkoxysilanen anstatt TEOS (vgl. Kapitel 1.2, [18]), eine Mikrowellensyntheseroute im wässrigen Medium sowie eine solvothermale Syntheseroute im Heizblock.

Die Synthese wurden für verschiedene Verhältnisse von Organotrialkoxysilan : Ca-Salz durchgeführt. In den Synthesevorschriften ist daher jeweils ein bestimmtes Verhältnis angegeben, für andere Verhältnisse wurde die Stoffmenge an Ca-Salz entsprechend geändert. Experimente im Heizblock unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Precursor wurden außerdem bei erhöhtem pH-Wert durch Zugabe von Kalilauge evaluiert.

In Anlehnung an Zeolith-Synthesen wurde zusätzlich für die Mikrowellen-Synthese und die solvothermale Synthese im Heizblock die Zugabe von Fluorid-Ionen als Mineralisator evaluiert. Diese als „Fluorid-Route“ bekannte Methode kann bei nahezu neutralem pH-Wert durchgeführt werden (vgl. Literatur Zeolith-Synthese, z. B. [99][100]).

#### 3.3.1 Verwendete Geräte/Chemikalien

Die verwendeten Geräte der Hybridsynthesen durch die direkte und mikrowellengestützte Methode entsprechen denen der jeweiligen Synthese der reinen C-S-H-Phasen (vgl. Kapitel 3.1.1 und 3.2.2.1). Für Synthesen im Heizblock wurden Schraubdeckel-

röhrchen aus Glas mit 10 ml Füllvolumen verwendet. Es stand ein Heizblock der Firma Stuart (Modell SBH200DC) zur Verfügung.

Die in Tabelle 3-8 aufgeführten Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung direkt in den Synthesen eingesetzt. Die in einigen Experimenten verwendete 4 M Kalilauge sowie die 0,1 M Salzsäure wurden selbst hergestellt. Die Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol und 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl ist in Kapitel 3.5 beschrieben.

Tabelle 3-8: Verwendete Chemikalien für die Synthese von Hybrid-Materialien

<b>Chemikalie</b>	<b>Qualität</b>	<b>Hersteller</b>
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	z.S.	Merck
<b>Ca(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Calciumacetat-Hydrat; Ca(OAc)<sub>2</sub>)</b>	≥ 99 %	Fluka
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	wasserfrei	Merck
<b>1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTESB)</b>	-	- (siehe Kapitel 3.5)
<b>4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTESBP)</b>	-	- (siehe Kapitel 3.5)
<b>n-Octyltriethoxysilan (OTES)</b>	≥ 97 %	ABCR
<b>Phenyltriethoxysilan (PTES)</b>	≥ 97 %	ABCR
<b>KOH</b>	p.a.	Merck
<b>KF (Kaliumfluorid)</b>	p.a.	Merck
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	p.a.	Merck
<b>32 % HCl</b>	technisch	VWR

### 3.3.2 Hybridsynthese mittels direkter Methode

In eine Lösung von CaCl<sub>2</sub> (Stoffmenge siehe Tabelle 3-9) in 3,5 ml Ethanol und 0,7 ml 0,1 M Salzsäure wurden unter Schutzgas in einem 100 ml Schlenk Kolben 2 mmol der Silicium-Quelle (bezogen auf Si, vgl. Tabelle 3-9) zugegeben und für 1 h hydrolysiert (C/S<sub>0</sub> = 0,83 bzw. 0,5). Anschließend wurde schnell ca. 1 ml 4 M Natronlauge zugegeben um einen pH-Wert von 13 zu erreichen. Die Suspension wurde für 15-20 h unter Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abgenutscht. Das Produkt wurde mehrfach mit demin. H<sub>2</sub>O gewaschen und unter Vakuum im Exsikkator über Blaugel getrocknet. Für die Synthese mit anderen C/S-Verhältnissen wurde entsprechend die Stoffmenge an Ca-Quelle angepasst.

Tabelle 3-9: Eingesetzte Stoffmengen an Ca- und Si-Precursor für Hybridsynthesen mittels direkter Methode

<b>Ca-Quelle</b>	<b>Masse (Stoffmenge) Ca-Quelle</b>	<b>Si-Quelle</b>	<b>Masse (Stoffmenge) Si-Quelle</b>	<b>Anzahl Si pro Molekül</b>	<b>C/S<sub>0</sub></b>
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,184 g (1,66 mmol)	OTES	0,553 g (2 mmol)	1	0,83
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,055 g (0,50 mmol)	PTES	0,240 g (1 mmol)	1	0,50
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,184 g (1,66 mmol)	BTESB	0,403 g (1 mmol)	2	0,83
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,184 g (1,66 mmol)	BTESBP	0,479 g (1 mmol)	2	0,83

### 3.3.3 Hybridsynthese mittels Mikrowelle

#### 3.3.3.1 Hybridsynthese mit Calciumacetat bzw. Calciumchlorid als Ca-Precursor

Zur Synthese von Calcium-Organosilicat-Hybriden aus Calciumacetat ( $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ) und  $\text{CaCl}_2$  mittels Mikrowelle wurde die Ca-Quelle (vgl. Tabelle 3-10) in einem Berghof DAP-60 Teflonautoklav in 8 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst bzw. in Suspension gebracht.

Tabelle 3-10: Eingesetzte Mengen an Ca-Quelle für Hybridsynthesen mittels Mikrowelle

<b>Ca-Quelle</b>	<b>Masse (Stoffmenge)</b>	<b>C/S<sub>0</sub></b>	<b>Si-Quelle</b>
<b>Ca(OAc)<sub>2</sub></b>	0,354 g (2,238 mmol)	3	BTESB, BTESBP
<b>Ca(OAc)<sub>2</sub></b>	0,118 g (0,746 mmol)	1	BTESB, BTESBP
<b>Ca(OAc)<sub>2</sub></b>	0,177 g (1,120 mmol)	3	OTES, PTES
<b>Ca(OAc)<sub>2</sub></b>	0,059 g (0,373 mmol)	1	OTES, PTES
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,248 g (2,238 mmol)	3	BTESB, BTESBP
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,083 g (0,746 mmol)	1	BTESB, BTESBP
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,124 g (1,120 mmol)	3	OTES, PTES
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,041 g (0,373 mmol)	1	OTES, PTES

Bei Zugabe von Fluoridionen als Mineralisator wurde Kaliumfluorid (KF) im molaren Verhältnis von Si zu F von 1 : 0,5 bzw. 1 : 0,05 hinzugefügt. Nach Zugabe von 0,373 mmol der Siliciumquelle (vgl. Tabelle 3-11) wurde der Autoklav verschlossen und in die Mikrowelle überführt.

Tabelle 3-11: Eingesetzte Mengen an Si-Quelle für Hybridsynthesen mittels Mikrowelle ( $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  bzw.  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Precursoren)

<b>Si-Quelle</b>	<b>Masse (Stoffmenge)</b>
<b>OTES</b>	0,103 g (0,373 mmol)
<b>PTES</b>	0,090 g (0,373 mmol)
<b>BTESB</b>	0,150 g (0,373 mmol)
<b>BTESBP</b>	0,179 g (0,373 mmol)

Nach Erhitzen auf 200 °C für 8 h wurde das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend abgenutscht und mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethanol gewaschen. Zum Trocknen wurde das erhaltene Produkt in einem Exsikkator unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

Die eingesetzten Stoffmengen an Organotrialkoxysilan und Calciumsalz entsprechen in den durchgeführten Ansätzen theoretisch einem Verhältnis von vollständig hydrolysierten Alkoxygruppen zu Calcium von 1 : 1 ( $C/S_0 = 3$ ) bzw. 3 : 1 ( $C/S_0 = 1$ ).

### 3.3.3.2 Hybridsynthese mit Calciumhydroxid als Ca-Precursor

Zur Synthese mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Calcium-Precursor wurden 0,148 g (2 mmol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in einem Berghof DAK-100/4 Teflonautoklav vorgelegt und mit 50 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Anschließend wurden 1,50 mmol des Organotrialkoxysilans (bezogen auf Si; vgl. Tabelle 3-12) zugegeben. Für Ansätze mit vorhydrolysiertem Organotrialkoxysilan wurde das Silan 1 h in 5 ml 0,1 M HCl gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 45 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  und des Ca-Precursors. Der pH-Wert der erhaltenen Suspension betrug in beiden Fällen  $\sim 12,5$ . Zur Synthese bei pH 13-14 wurden 2 ml 4 M KOH zugegeben.

Tabelle 3-12: Eingesetzte Mengen an Si-Precursoren für Hybridsynthese mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in der Mikrowelle

<i>Si-Quelle</i>	<i>Masse (Stoffmenge)</i>
<b>OTES</b>	0,400 g (1,50 mmol)
<b>BTESB</b>	0,302 g (0,75 mmol)
<b>BTESBP</b>	0,359 g (0,75 mmol)

Der Teflonautoklav wurde verschlossen und in der Mikrowelle für 8 h bei 200 °C gehalten. Nach der Reaktionszeit und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt abgenutscht und mehrfach mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethanol gewaschen. Getrocknet wurde das Produkt unter Vakuum über Blaugel in einem Exsikkator.

### 3.3.4 Solvothermale Hybridsynthese

Für die Synthese wurde der Ca-Precursor (vgl. Tabelle 3-13) in 10 ml Schraubdeckelgläschen mit 4 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Anschließend wurden 0,373 mmol der Si-Quelle (vgl. Tabelle 3-14) zugegeben.

Tabelle 3-13: Eingesetzte Mengen an Ca-Quelle für solvothermale Hybridsynthesen

<i>Ca-Quelle</i>	<i>Masse (Stoffmenge)</i>	<i>C/S<sub>0</sub></i>	<i>Si-Quelle</i>
<b>Ca(OAc)<sub>2</sub></b>	0,354 g (2,238 mmol)	3	BTESB, BTESBP
<b>Ca(OAc)<sub>2</sub></b>	0,118 g (0,746 mmol)	1	BTESB, BTESBP
<b>Ca(OAc)<sub>2</sub></b>	0,177 g (1,120 mmol)	3	OTES, PTES
<b>Ca(OAc)<sub>2</sub></b>	0,059 g (0,373 mmol)	1	OTES, PTES
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,248 g (2,238 mmol)	3	BTESB, BTESBP
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,083 g (0,746 mmol)	1	BTESB, BTESBP
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,124 g (1,120 mmol)	3	OTES, PTES
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0,041 g (0,373 mmol)	1	OTES, PTES
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	0,166 g (2,238 mmol)	3	BTESB, BTESBP
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	0,055 g (0,746 mmol)	1	BTESB, BTESBP

Für Synthesen unter Verwendung von Kalilauge zur Erhöhung des pH-Werts der Reaktionslösung auf 13-14 wurden 0,5 ml 4 M KOH zugegeben. Zur Synthese mit Fluorid-Ionen als Mineralisator wurde anstatt der Kalilauge Kaliumfluorid (KF) im Verhältnis von F : Si von 0,5 bzw. 0,05 zugegeben.

Tabelle 3-14: Eingesetzte Mengen an Si-Quelle für Hybridsynthesen mittels Heizblock

<i>Si-Quelle</i>	<i>Masse (Stoffmenge)</i>
<b>OTES</b>	0,103 g (0,373 mmol)
<b>PTES</b>	0,090 g (0,373 mmol)
<b>BTESB</b>	0,150 g (0,373 mmol)
<b>BTESBP</b>	0,179 g (0,373 mmol)

Die Schraubdeckelgläschen wurden verschlossen und bei 90 °C im Heizblock für 5-7 d gehalten. Das erhaltene Produkt wurde abgenutscht und anschließend mehrfach mit demin. H<sub>2</sub>O und Ethanol gewaschen. Die Proben wurden in einen Exsikkator überführt und unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

### 3.4 Interkalationsversuche

Interkalationsversuche in C-S-H-Phasen wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels der direkten Methode (vgl. Kapitel 3.1.5), der Fällungsmethode (vgl. Kapitel 3.1.3) und der mikrowellengestützten Syntheseroute (vgl. Kapitel 3.2.2) durchgeführt. Weitere Interkalationsversuche mittels der hydrothermalen Methode (vgl. Kapitel 3.2.1) wurden von Dipl.-Chem. Denis Jahn im Rahmen einer Kooperation an der Universität Ulm durchgeführt und werden in dessen Dissertation ausführlich behandelt.

Eine Ausnahme stellen dabei die postsynthetischen Interkalationsversuche an hydrothermal synthetisiertem 11 Å-Tobermorit dar, welche an der Universität Augsburg durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 3.4.6 bzw. Kapitel 6.5). In diesen Versuchen sollte evaluiert werden, ob eine nachträgliche Einbringung kleiner organischer Moleküle (Diaminoalkane) in die zeolithartigen Kanäle der 11 Å-Tobermorit Struktur möglich ist (vgl. Kapitel 2.2.2.1). In der ersten Versuchsreihe wurde die Probe vor Einbringung der Diamine ausgeheizt, um das in den Zwischenschichten der Struktur von 11 Å-Tobermorit gebundene Wasser möglichst zu entfernen. Für die zweite Versuchsreihe wurden die Tobermorit-Proben ohne Vorbehandlung direkt eingesetzt.

Es wird im Folgenden jeweils die Synthese mit einem C/S<sub>0</sub>-Verhältnis und Anteil an Interkalat beschrieben. Für andere C/S<sub>0</sub>-Werte bzw. Anteile an Interkalat wurden die eingesetzten Stoffmengen an Si-Precursor bzw. Interkalat entsprechend angepasst.

#### 3.4.1 Verwendete Geräte/Chemikalien

Die im Folgenden aufgeführten Chemikalien wurden in den Synthesen ohne weitere Aufreinigung direkt eingesetzt. Die verwendeten Geräte für die Interkalationsversuche

entsprechen denen der Synthese reiner C-S-H-Phasen (vgl. Kapitel 3.1.1 und 3.2.2.1). Die postsynthetischen Interkalationsversuche an 11 Å-Tobermorit wurden in 10 ml Schnappdeckelgläschen durchgeführt. Die in einigen Versuchen verwendete 4 M Natronlauge und 4 M Kalilauge wurde aus NaOH(s) bzw. KOH(s) selbst hergestellt.

Tabelle 3-15: Verwendete Chemikalien für Interkalationsversuche

<b>Chemikalie</b>	<b>Qualität</b>	<b>Hersteller</b>
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	wasserfrei	Merck
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	> 99 %	Fluka
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	wasserfrei	Merck
<b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	p.a.	Merck
<b>SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O</b>	99,9 %; KG < 20 µm	Sigma-Aldrich
<b>Quarz (SiO<sub>2</sub>)</b>	Korngröße < 0,063 mm	Fluka
<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O</b>	z.S.	Merck
<b>TEOS</b>	z.S.	Merck
<b>BTESB</b>	-	selbst synthetisiert
<b>BTESBP</b>	-	selbst synthetisiert
<b>Bis(triethoxysilyl)ethan (BTESE)</b>	≥ 97 %	ABCR
<b>Bis(triethoxysilyl)octan (BTESO)</b>	≥ 97 %	ABCR
<b>OTES</b>	≥ 97 %	ABCR
<b>PTES</b>	≥ 97 %	ABCR
<b>PVA</b>	98 % hydrolysiert; M <sub>w</sub> = 13000-23000	Sigma-Aldrich
<b>PVA</b>	>85 % hydrolysiert; M <sub>w</sub> ≈ 70000	Merck
<b>PAS (Natriumsalz)</b>	45 Gew.% in H <sub>2</sub> O, M <sub>w</sub> ≈ 1200	Sigma-Aldrich
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	p.a.	Merck
<b>KOH</b>	p.a.	Merck
<b>NaOH</b>	p.a.	Merck
<b>32 % HCl</b>	technisch	VWR
<b>Montmorillonit</b>	natürlich vorkommend	Alfa Aesar
<b>C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN</b> (Cetyltrimethylammoniumbromid; CTAB)	≥ 99 %	Fluka
<b>C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub></b> (Ethylendiamin)	99 %	Alfa Aesar
<b>CuCl<sub>2</sub></b> (Kupferchlorid)	> 98 %	Merck
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> (Natriumcarbonat)	99 %; wasserfrei	Merck
<b>C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub></b> (1,3-Diaminopropan)	z.S.	Fluka
<b>C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub></b> (1,4-Diaminobutan)	z.S.	Merck
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b> (1,4-Dioxan)	99,80 %, wasserfrei	Prolabo

### 3.4.2 Modellversuche an Montmorillonit

Um die Eignung der verwendeten Charakterisierungsverfahren für die Untersuchung von interkalierten Schichtverbindungen zu evaluieren, wurden Modellversuche an einem literaturbekanntem Tonmineral durchgeführt.

Bei dem verwendeten Mineral Montmorillonit handelt es sich um ein Schichtsilicat (auch Phyllosilicat genannt), welches für die Interkalation von organischen Molekülen aufgrund seines Quellverhaltens gut geeignet ist.[33]-[40] Die Formel der Verbindung kann nach Koster van Groos et al. theoretisch mit  $M^+_y(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$  angegeben werden, wobei  $M^+$  für  $Na^+$  und/oder  $K^+$  steht.[101] Um die Konzentration des eingesetzten organischen Interkalats in der Schichtsilicatstruktur anzugeben, wird üblicherweise die sogenannte „cation exchange capacity“ (cec) einer Verbindung bestimmt.[102][103] Dieser Wert gibt an welche Stoffmenge an Kationen in der Verbindung, in diesem Fall  $Na^+$  bzw.  $K^+$  der Montmorillonit-Struktur, gegen ein anderes ausgetauscht werden kann (vgl. Kapitel 3.4.2.1). Nach Bestimmung des cec-Werts wird die zugesetzte Menge an Interkalat als ein Vielfaches des cec-Werts in der Synthese angegeben. Im Folgenden wurde der cec-Wert von Montmorillonit ermittelt und anschließend eine Interkalation mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) durchgeführt (vgl. Kapitel 3.4.2.2).

### 3.4.2.1 Bestimmung des cec-Werts von Montmorillonit

Der cec-Wert wurde anhand der von Ammann beschriebenen Methode bestimmt.[103] Für eine detaillierte Beschreibung wird auf dessen Arbeit verwiesen. Für die Bestimmung wurde eine 0,05 M Kupferethyldiamin-Lösung (hergestellt aus 0,5 M  $CuCl_2$ -Lösung und 0,5 M Ethyldiamin-Lösung, vgl.[103]) mit Montmorillonit versetzt. Durch den Kationenaustausch und den damit verbundenen Verbrauch an Kupfer konnte über eine Konzentrationsbestimmung der Komplex-Lösung der cec-Wert ermittelt werden.

Es wurden 0,3-0,5 g Montmorillonit abgewogen. Anschließend wurden 2-5 ml einer 0,05 M Kupferethyldiaminlösung ( $Cu(en)_2$ -Lsg.) mit demin.  $H_2O$  auf 25 ml aufgefüllt (vgl. Tabelle 3-16). Die Lösung wurde in einem UV-Vis-Spektrometer vermessen und die Absorption des Komplexes bestimmt. Nach Zugabe des Montmorillonits zur Lösung wurde diese für 30 min gerührt und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wurde ebenfalls im UV-Vis-Spektrometer vermessen.

Tabelle 3-16: Eingesetzte Mengen an Kupferethyldiamin-Lösung und Montmorillonit für die Bestimmung des cec-Werts

<b>Chemikalie</b>	<b>Eingesetzte Menge</b>
<b>Kupferethyldiamin-Lösung (0,05 M)</b>	3 ml
<b>Montmorillonit</b>	0,386 g

Nach Messung der Absorption der beiden Komplex-Lösungen konnte nach Formel (3.1) die jeweilige Konzentration berechnet werden:

$$c = \frac{A}{\epsilon \cdot d} \quad (3.1)$$

mit A = Absorption;  $\epsilon$  = Extinktionskoeffizient; d = Dicke der Küvette; c = Konzentration der Lösung.

Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  von  $\text{Cu}(\text{en})_2$  liegt bei 548 nm bei 63,7 l/mol·cm.[103] Aus den ermittelten Konzentrationen der Komplex-Lösung vor und nach Behandlung mit Montmorillonit konnte anschließend die verbrauchte Stoffmenge an Kupferethylendiamin durch Kationenaustausch von  $\text{Cu}^{2+}$  mit den Kationen des Montmorillonits (hauptsächlich  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ ) bestimmt werden.

Der cec-Wert wurde nach Formel (3.2) berechnet:[103]

$$cec = \frac{n_{\text{verbraucht}} \cdot 2}{m(\text{Montmorillonit})} \quad (3.2)$$

mit  $n_{\text{verbraucht}}$  = verbrauchte Stoffmenge Kupferethylendiamin;  $m(\text{Montmorillonit})$  = eingesezte Masse Montmorillonit.

Für die bei den folgenden Versuchen eingesetzte Montmorillonit-Phase konnte nach obigem Verfahren ein cec-Wert von 69,5 mmol/100 g bestimmt werden.

### 3.4.2.2 Interkalation von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Na-Montmorillonit

Die Interkalation von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Montmorillonit wurde nach der von He et al. publizierten Methode durchgeführt.[40] Dafür wurde in einem ersten Schritt Na-Montmorillonit hergestellt, um ein möglichst homogenes Ausgangsmaterial zu gewährleisten. Anschließend wurden zwei Interkalationsexperimente mit unterschiedlichen Stoffmengen an CTAB durchgeführt.

Für die Herstellung von Na-Montmorillonit wurden 9,4 g Montmorillonit mit 0,6 g (5,66 mmol) Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) vermischt und in einem 250 ml Glaskolben zu 150 ml demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Die Suspension wurde bei 80 °C für 3 h gerührt, anschließend zentrifugiert, mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und erneut zentrifugiert. Dies wurde wiederholt, bis der pH-Wert der überstehenden Lösung 7-8 betrug. Das erhaltene Produkt wurde über Nacht bei 105 °C getrocknet und konnte anschließend direkt in der weiteren Synthese verwendet werden.

Zur Synthese von interkaliertem Montmorillonit wurden 1,5 g Na-Montmorillonit in einem 500 ml Glaskolben dispergiert. Unter Rühren wurde anschließend eine durch den vorher bestimmten cec-Wert des Minerals definierte Menge an CTAB zugegeben (vgl. Kapitel 3.4.2.1 und Tabelle 3-17).

Tabelle 3-17: Eingesetzte Mengen an CTAB für Interkalationsversuche mit Montmorillonit

<b>Eingesetzte Menge an CTAB</b>	<b>Vielfache des cec-Werts von Montmorillonit</b>
0,570 g (1,564 mmol)	1,5-cec
0,190 g (0,521 mmol)	0,5-cec



Das Gemisch wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Das Produkt wurde nach der Reaktionszeit mit einer Membrannutsche abgenutscht und mehrfach mit demin. H<sub>2</sub>O gewaschen. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff im Trockenschrank bei 90 °C getrocknet.

### 3.4.3 Interkalationsversuche mittels direkter Methode

Aufgrund des unterschiedlichen Löseverhaltens der verwendeten zu interkalierenden Chemikalien wurden die Versuche mit PAS (Natriumsalz) und PVA in wässriger Lösung durchgeführt. Versuche mit Organosilanen wurden, wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben, in Ethanol synthetisiert.

#### 3.4.3.1 Interkalationsversuche mit Organosilanen

In eine Lösung von 1,67 g (15 mmol) CaCl<sub>2</sub> in 13,8 ml Ethanol und 2,7 ml 0,1 M Salzsäure wurden unter Schutzgas in einem 100 ml Schlenkkolben 1,67 g (8 mmol) TEOS und 2 mmol Organosilan (bezogen auf Si) zugegeben und für 1 h hydrolysiert ( $C/S_0 = 1,5$ ). Dies entspricht einem durch Organosilan ersetzten Si-Anteil im Ansatz von 20 %. Für andere Anteile wurden die Mengen an TEOS bzw. Organosilan entsprechend angepasst, wobei die eingesetzte Gesamtmenge an Si jeweils 10 mmol entspricht. Anschließend wurden schnell ca. 8 ml 4 M Natronlauge zugegeben, um einen pH-Wert von 13 zu erreichen. Die Suspension wurde für 15-20 h unter Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abgenutscht. Das Produkt wurde mehrfach mit demin. H<sub>2</sub>O gewaschen und unter Vakuum im Exsikkator über Blaugel getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Für Vergleichsmessungen mittels TG-MS (vgl. Kapitel 3.6.7) wurde eine reine C-S-H-Probe der direkten Methode mit OTES nachbehandelt. Dazu wurde die reine C-S-H-Phase direkt nach der Synthese (vgl. Kapitel 3.1.5) mit 30 ml demin. H<sub>2</sub>O in Suspension gebracht und mit 0,691 g (2,5 mmol; entspricht 20 % Si-Anteil bezogen auf 12,5 mmol Gesamt-Anteil (2,5 mmol OTES + 10 mmol TEOS aus Synthese der C-S-H-Phase)) OTES versetzt. Das Gemisch wurde für 3 h gerührt, anschließend abgenutscht und unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

#### 3.4.3.2 Interkalationsversuche mit Polyacrylsäure

In eine Lösung von 1,67 g (15 mmol) CaCl<sub>2</sub> in 13,8 ml demin. H<sub>2</sub>O und 2,7 ml 0,1 M Salzsäure wurden unter Schutzgas in einem 250 ml Schlenkkolben 1,67 g (8 mmol) TEOS gegeben und für 1 h hydrolysiert ( $C/S_0 = 1,5$ ). Anschließend wurden 5 g (2 mmol) einer Natriumpolyacrylat-Lösung (45 Gew.%) zugegeben. Der pH-Wert wurde mit ca. 5 ml 4 M NaOH auf 13 eingestellt. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Anschließend wurde der entstandene weiße Feststoff abzentrifugiert und mehrfach in der Zentrifuge mit demin. H<sub>2</sub>O gewaschen. Zum Trocknen wurde das Produkt in einen Exsikkator unter Vakuum über Blaugel überführt.

### 3.4.3.3 Interkalationsversuche mit Polyvinylalkohol

Zur Synthese wurden 0,20 g bzw. 0,60 g PVA bei 100 °C in 100 ml demin. H<sub>2</sub>O in Lösung gebracht ( $c(\text{PVA}) = 2 \text{ g/l}$  bzw.  $6 \text{ g/l}$ ). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 13,8 ml der Lösung unter Schutzgas in einem 250 ml Schlenkkolben mit 1,67 g (15 mmol) CaCl<sub>2</sub>, 2,7 ml 0,1 M Salzsäure und 1,67 g (8 mmol) TEOS versetzt und für 1 h hydrolysiert ( $C/S_0 = 1,5$ ). Der pH-Wert wurde anschließend mit ca. 5 ml 4 M Natronlauge auf 13 eingestellt. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 15-20 h gerührt. Anschließend wurde der entstandene weiße Feststoff abgenutscht und mehrfach mit demin. H<sub>2</sub>O gewaschen. Zum Trocknen wurde das Produkt in einen Exsikkator unter Vakuum über Blaugel überführt.

### 3.4.4 Interkalationsversuche mittels Fällungsmethode

Eine Lösung aus 4,26 g (15 mmol) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O in 80 ml demin. H<sub>2</sub>O wurde unter Schutzgas in einem 250 ml Schlenkkolben vorgelegt und mit Argon gespült. Nach Zugabe von 0,2 g PVA wurde die Lösung auf 100 °C erhitzt und bis zur vollständigen Lösung von PVA gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 5,31 g (22,5 mmol) Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in 22,5 ml demin. H<sub>2</sub>O langsam unter Kontrolle des pH-Werts zugegeben ( $C/S_0 = 1,5$ ). Dabei wurde der pH-Wert mit 4 M Natronlauge bei einem Wert von 13 gehalten.

Die erhaltene Suspension wurde unter Rühren für 1 Woche bei 60 °C gehalten. Das als weißer Feststoff erhaltene Produkt wurde abgenutscht und mehrfach mit demin. H<sub>2</sub>O gewaschen. Zum Trocknen wurde der Feststoff in einen Trockenschrank überführt und bei 40 °C getrocknet.

### 3.4.5 Interkalationsversuche mittels Mikrowelle

Für mikrowellengestützte Interkalationsversuche an kristallinen C-S-H-Phasen wurden 5 ml 0,1 M Salzsäure in einem Berghof DAK-100/4 Teflonautoklav vorgelegt. Anschließend wurden 0,67 mmol des Organosilans (bezogen auf Si, vgl. Tabelle 3-18) zugegeben und unter Rühren 1 h unter N<sub>2</sub> hydrolysiert.

Tabelle 3-18: Eingesetzte Mengen an Organosilan für Interkalationsversuche mittels Mikrowelle bei  $C/S_0 = 0,6$

<b>Organosilan</b>	<b>Masse (Stoffmenge)</b>	<b>Anzahl Si pro Molekül</b>
<b>BTESB</b>	0,134 g (0,333 mmol)	2
<b>BTESBP</b>	0,159 g (0,333 mmol)	2
<b>OTES</b>	0,184 g (0,666 mmol)	1
<b>PTES</b>	0,160 g (0,666 mmol)	1

Nach Zugabe von 45 ml demin. H<sub>2</sub>O wurden 0,148 g (2 mmol) Ca(OH)<sub>2</sub> suspendiert und der pH-Wert mit Hilfe von 4 M Kalilauge auf 13-14 eingestellt ( $V(\text{KOH}_{4\text{M}}) \approx 2 \text{ ml}$ ). Anschließend wurden 0,067 g (1 mmol) SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O und 0,100 g (1,67 mmol) Quarz zugegeben. Die eingesetzte Menge an Organosilan entspricht 20 % der eingesetzten Stoffmenge an Si, für andere Verhältnisse wurden die Stoffmengen an Quarz und Organosilan entsprechend angepasst. Das insgesamt eingesetzte C/S-Verhältnis entspricht einem Wert von 0,6. Für Synthesen mit C/S<sub>0</sub> = 0,83 wurden die Stoffmengen an Quarz und Organosilan ebenfalls entsprechend angepasst.

Der Teflonautoklav wurde für 8 h bei 200 °C in der Mikrowelle gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde abgenutscht und mehrfach mit demin. H<sub>2</sub>O und Ethanol gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einen Exsikkator überführt und unter Vakuum über Blaugel getrocknet.

### 3.4.6 Postsynthetische Interkalationsversuche an hydrothermal synthetisiertem 11 Å-Tobermorit

Für postsynthetische Interkalationsversuche an 11 Å-Tobermorit wurden jeweils 40 mg einer hydrothermal synthetisierten, kristallinen 11 Å-Tobermorit Probe (vgl. Kapitel 3.2.1) in ein 10 ml Schnappdeckelgläschen eingewogen. Für Versuche mit thermischer Vorbehandlung, zur Entfernung von Wasser aus den Zwischenschichten der Tobermorit-Struktur, wurden die Proben 3 h bei 200 °C in einem Trockenschrank gehalten.

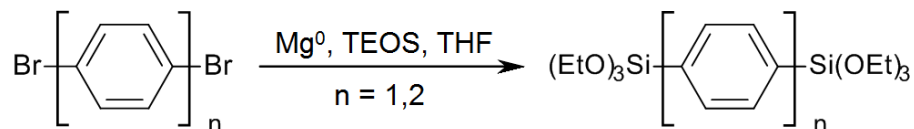
Anschließend wurden die Proben in 5 ml wasserfreiem Dioxan aufgenommen und mit N<sub>2</sub> überschichtet, um eine Wasseraufnahme aus der Raumluft zu vermeiden. Nach Zugabe der Diaminoalkane (vgl. Tabelle 3-19) wurden die Schnappdeckelgläser verschlossen und die Suspension für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Proben abgenutscht und mit Dioxan gewaschen. Zum Trocknen wurde das erhaltene Produkt in einem Exsikkator unter Vakuum über Blaugel gelagert.

Tabelle 3-19: Eingesetzte Mengen an Diaminoalkan für postsynthetische Interkalationsversuche an 11 Å-Tobermorit

<b>Chemikalie</b>	<b>Eingesetzte Menge</b>	<b>Vorbehandlung der Probe</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (1,3-Diaminopropan)</b>	1,483 g (20 mmol)	200 °C, 3h
<b>C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (1,4-Diaminobutan)</b>	1,675 g (19 mmol)	200 °C, 3h
<b>C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (1,3-Diaminopropan)</b>	1,483 g (20 mmol)	-
<b>C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (1,4-Diaminobutan)</b>	0,71 g (8 mmol)	-

## 3.5 Synthese aromatischer Siliciumverbindungen

Die für die Interkalationsversuche eingesetzten aromatischen Siliciumverbindungen 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol und 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl wurden nach der von Shea et al. veröffentlichten Vorschrift synthetisiert (vgl. Schema 3-1).[104]



Schema 3-1: Reaktionsschema der Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol bzw. 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl.

### 3.5.1 Verwendete Geräte/Chemikalien

Die in Tabelle 3-20 aufgeführten Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung direkt für die Synthese der aromatischen Silane eingesetzt.

Tabelle 3-20: Eingesetzte Chemikalien zur Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol bzw. 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl

Chemikalie	Qualität	Hersteller
1,4-Dibrombenzol	≥ 97 %	Fluka
4,4'-Dibrombiphenyl	z.S.	Merck
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (Tetrahydrofuran, THF)	absolut, über Molsieb	Sigma-Aldrich
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (Hexan)	97 %	Prolabo

### 3.5.2 Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol

Zur Synthese wurden 450 ml (2 mol) TEOS mit 15,0 g (0,62 mol) Magnesiumspänen und einem Iod-Kristall in 300 ml Tetrahydrofuran (THF) in Suspension gebracht.[104] Das Gemisch wurde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 2 h eine Lösung von 1,4-Dibrombenzol in 100 ml THF zugetropft. Das Gemisch wurde für eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Entfernen des Lösemittels wurden 200 ml Hexan zugegeben, um eventuell vorhandene Magnesiumsalze auszukristallisieren. Nach erneuter Entfernung des Lösemittels (Hexan) wurde die braune ölige Flüssigkeit bei 130 °C unter Vakuum (1 mbar) destilliert. Das Produkt fiel als klare ölige Flüssigkeit an.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,67 (s, 4 H, Ar-H), 3,87 (q, 12 H, J = 6,99 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,24 (t, 18 H, J = 7,00 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3056,9; 2973,7; 2926,8; 2884,9; 2765,3; 2736,3; 1593,5; 1482,4; 1441,9; 1389,8; 1372,9; 1294,8; 1245,3; 1165,6; 1145,9; 1098,6; 1070,3; 956,3; 775,0; 739,5; 702,6 cm<sup>-1</sup>.

### 3.5.3 Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl

Zur Synthese wurde eine Lösung aus 75 g (0,24 mol) 4,4'-Dibrombiphenyl in 580 ml THF und 375 ml (1,68 mol) TEOS zu 22,5 g (0,93 mol) Magnesiumspänen gegeben und für 5 d bei 75 °C unter Rückfluss erhitzt.[104] Nach Entfernen des Lösemittels

(THF) wurden 150 ml Hexan zugegeben, um eventuell vorhandene Magnesiumsalze auszukristallisieren. Nach Filtration und erneutem Entfernen des Lösemittels (Hexan) wurde eine viskose braune Flüssigkeit erhalten. Nach Destillation bei ca. 210-217 °C unter Vakuum (~1 mbar) wurde das Produkt als klare ölige Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,69 (dd, 8 H, J = 8,23 Hz, Ar-H), 3,91 (q, 12 H, J = 6,98 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,27 (t, 18 H, J = 6,99 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3020,0; 2972,7; 2925,5; 2883,7; 2764,84; 2734,54; 1657,7; 1598,9; 1528,8; 1482,8; 141,3; 1388,5; 1294,2; 1165,1; 1128,3; 1098,5; 1072,8; 1003,4; 957,3; 847,6; 831,5; 809,6; 777,8; 734,1; 700,4 cm<sup>-1</sup>.

## 3.6 Struktur- und elementanalytische Methoden

Im Folgenden werden die zur Charakterisierung der hergestellten Proben verwendeten Untersuchungsmethoden aufgeführt. Aufgrund des Umzugs des Instituts für Anorganische Chemie II von der Universität Ulm an den Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg im Herbst 2010, wurden gelegentlich verschiedene Geräte für die einzelnen Methoden verwendet.

### 3.6.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie standen zwei verschiedene Geräte zur Verfügung. An der Universität Ulm synthetisierte Proben wurden an einem Panalytical X'Pert Pro MPD Pulverdiffraktometer in Bragg-Brentano Geometrie in Reflexion charakterisiert. Für die Messungen wurde Cu-Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,154$  nm verwendet. Die Proben wurden auf Stahlprobenträgern mit Vertiefungen von etwa 1 mm präpariert.

An der Universität Augsburg stand ein Seiffert XRD 3003 TT Pulverdiffraktometer ausgestattet mit einem GE Meteor 1D Detektor zur Verfügung. Auch hier wurden die Proben in Bragg-Brentano Geometrie in Reflexion vermessen. Die verwendete Röntgenquelle wies auch hier Cu-Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,154$  nm auf. Die Proben wurden hier auf Stahlprobenträgern mit Quarzglaseinsätzen (sog. „zero background“ Probenträgern) vermessen. Messungen in Transmission bzw. Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurden an einem mit einer Heizkammer ausgestatteten Bruker D8 Advance Kapillar-Röntgendiffraktometer durchgeführt.

Zur Auswertung der Diffraktogramme wurden die Programme „X'Pert Data Viewer“ sowie „Rayflex Analyze“ in Verbindung mit der Datenbank des International Centre for Diffraction Data (ICDD – Powder Diffraction File, PDF-2, Version 2007) verwendet.

### 3.6.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) wurden an einem Agilent 5500 Scanning Probe Microscope unter Umgebungs-

bedingungen an Luft durchgeführt. Für die Messungen wurden Olympus Si-Cantilever der Ausführungen RC800PSA, AC-240TS und AC-160TS sowie Si-Cantilever der Firma Nanosensors benutzt. Die Parameter der einzelnen Cantilever sind in Tabelle 3-21 zusammengefasst.

Tabelle 3-21: Parameter der verwendeten Cantilever der AFM-Untersuchungen

<i>Hersteller</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Kraftkonstante</i>	<i>Spitzenform/-Radius</i>	<i>Resonanzfrequenz</i>
<b>Olympus</b>	TR800PSA	0,15 N/m	Pyramidal/20 nm	~25 kHz
<b>Olympus</b>	AC-160TS	26 N/m	Tetraedrisch/7 nm	~300 kHz
<b>Olympus</b>	AC-240TS	2 N/m	Tetraedrisch/7 nm	~70 kHz
<b>Nanosensors</b>	FM	2,8 N/m	Pyramidal/< 10 nm	~65 kHz

Für die Messungen wurde ein Agilent large multipurpose scanner verwendet, welcher sich sowohl im open- als auch im closed-loop Modus betreiben lässt. Die Untersuchungen wurden dabei entweder im „contact“- oder im „tapping“-Modus durchgeführt. Die Auswertung der generierten topographischen Daten sowie die Extraktion von Profilen erfolgte mit dem Open Source Programm „Gwyddion“.[105]

Zur Präparation hydrothermal oder mit Hilfe der Mikrowelle synthetisierter Proben wurden die Partikel bzw. Kristallnadeln entweder direkt auf Glasträger aufgebracht, oder mittels eines speziellen Harzes (TEMPFIX der Firma Plano GmbH) auf Metallplättchen („AFM-discs“) aufgeklebt. Hierzu wurde das Plättchen auf etwa 120 °C erwärmt und mit TEMPFIX beschichtet. Anschließend wurde die Probe, nach Abkühlen des Probenträgers auf ca. 40 °C, aufgebracht. Diese Methode wurde von Yang beschrieben und hier leicht modifiziert übernommen, da die Probe nicht als Feststoff sondern als Suspension aufgetragen wurde.[106]

In beiden Fällen wurde eine kleine Menge der jeweiligen Probe in einem 1,5 ml Eppendorf-Gefäß in demin. H<sub>2</sub>O dispergiert und ca. 5 min in einem Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde jeweils ein Tropfen der Suspension auf den Objektträger bzw. auf das mit TEMPFIX beschichtete AFM-Plättchen aufgebracht und bei Raumtemperatur getrocknet. Der Vorteil in der beschriebenen Methode unter Verwendung des Harzes liegt darin, dass die aufgeklebten Partikel später während den AFM-Messungen nicht aufgrund der auftretenden mechanischen Belastungen durch den Cantilever verschoben werden können, sondern fest auf dem Probenträger fixiert werden. Artefakte durch Verschieben der Probe auf dem Probenträger können so ausgeschlossen werden.

Zur Präparation nanokristalliner Proben wurde eine kleine Menge der Syntheseprodukte im ungetrockneten Zustand, direkt nach dem Waschvorgang der Synthese (vgl. Kapitel 3.1), in demin. H<sub>2</sub>O dispergiert und für ca. 5 min im Ultraschallbad behandelt. Die Suspension wurde anschließend entweder mittels Spritze auf ein gereinigtes Objektträgerglas aufgetropft, oder in einem Spincoater ebenfalls mittels Spritze auf ein gereinigtes Objektträgerglas aufgebracht und getrocknet.

### 3.6.3 Transmissionselektronenmikroskopie

An der Universität Augsburg wurden die Untersuchungen an einem JEOL 2100F Transmissionselektronenmikroskop, ausgestattet mit einem Gatan GIF imaging filter und CCD Kamera, bei 200 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt.

Die Proben wurden auf mit Kohlefilm bedampften Cu-Grids (Holey Carbon Film) der Firma Plano GmbH präpariert. Dazu wurde eine kleine Menge der Probe in 1,5 ml Eppendorf-Reaktionsgefäßen in Ethanol, einem Nicht-Lösemittel für C-S-H-Phasen, dispergiert und für ca. 5 min in einem Ultraschallbad behandelt. Die Behandlung mit Ultraschall diente hierbei der Deagglomeration der Partikel/Kristallnadeln. Anschließend wurde das Cu-Grid für einige Sekunden in die Suspension getaucht. Mit dieser Methode konnte eine ausreichende Probenmenge auf das Grid transferiert werden.

### 3.6.4 Infrarotspektroskopie

Für infrarotspektroskopische Untersuchungen stand ein Bruker Equinox 55, ausgerüstet mit einer Bruker Platinum ATR Messeinheit, zur Verfügung. Die Messungen an diesem Gerät wurden im Bereich von  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , bei  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 32 Scans pro Probe aufgenommen. Das Gerät kann zusätzlich auch mit KBr-Presslingen betrieben werden. Messungen mit KBr-Presslingen wurden bei sonst gleichen Messparametern durchgeführt.

### 3.6.5 Atomemissionsspektrometrie

Die Ermittlung der elementaren Zusammensetzung hinsichtlich des molaren Ca- und Si-Gehalts der Proben wurden mittels atomemissionsspektrometrischen Untersuchungen (inductively coupled plasma optical emission spectrometry – ICP-OES) durchgeführt. Hierzu stand an der Universität Augsburg ein Vista MPX radial der Firma Varian zur Verfügung. Die Proben wurden zur Messung nach einer von Farinas et al. veröffentlichten Methode mit Lithiummetaborat ( $\text{LiBO}_2$ ) aufgeschlossen.[107] Als interner Standard für die Messungen wurde eine  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Lösung verwendet.

Zur Herstellung des Standards wurden 1,00 g  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99,99 %, Alfa Aesar) in verdünnter Salzsäure (konz. HCl : demin.  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 1) gelöst und anschließend in einem 1 l-Messkolben mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1000 ml aufgefüllt. Für den Aufschluss der Proben wurden 100 mg eingewogen und mit 1,8 g  $\text{LiBO}_2$  (99,90 % wasserfrei, Alfa Aesar) in einem Mörser homogenisiert. Anschließend wurde das Gemisch in einem Platin-Tiegel bei  $1000\text{ °C}$  für 20 min gehalten. Nach Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur wurde der Schmelzkuchen in 100 ml 5% v/v Salzsäure gelöst. Als interner Standard wurden 10 ml der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Lösung ( $c = 1\text{ g/l}$ ) zugefügt und anschließend in einem 200 ml Messkolben mit demineralisiertem Wasser auf 200 ml aufgefüllt.

Als Kalibrierstandard für alle ICP-OES Messungen wurde eine Probe mit definiertem Gehalt an Ca und Si aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (wasserfrei, Merck) und Quarz (Korngröße  $< 0,063\text{ mm}$ , Fluka) im C/S-Verhältnis von 0,8 hergestellt. Die Kalibrierprobe wurde, um Matrixeffekte bei späteren Probenmessungen auszuschließen, mit obiger Methode

aufgeschlossen und vermessen. Je nach zu erwartendem Gehalt wurden die so erhaltenen Analyselösungen direkt in obigem Gerät vermessen oder entsprechend verdünnt eingesetzt.

### **3.6.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde an einem in das JEOL 2100F TEM integrierten EDAX Genesis System durchgeführt. Die Spektren wurden mit Hilfe der gleichnamigen Software aufgenommen bzw. ausgewertet.

### **3.6.7 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie**

Thermogravimetrische Messungen (TG) wurden an der Universität Augsburg mit Hilfe einer TA Instruments Q500 Anlage sowie einer NETZSCH STA 409 C Anlage mit massenspektrometrischer Kopplung durchgeführt. Für gekoppelte massenspektrometrische Messungen (TG-MS) an der Q500 Anlage stand ein Hiden Analytical QIC-20 Massenspektrometer zur Verfügung.

Zur Ermittlung der relevanten Massen für die gekoppelten Messungen wurden vorab teilweise gaschromatographische Messungen mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) der relevanten Moleküle an einem Finnigan MAT ITS 40 durchgeführt. Fragmentierungen der Moleküle wurden anhand der massenspektrometrischen Datenbank des National Institute of Standards and Technology (NIST Chemistry WebBook) abgeglichen.[108]



## 4 Charakterisierung reiner C-S-H-Phasen

Die synthetisierten reinen C-S-H-Phasen wurden anhand verschiedener analytischer Methoden charakterisiert. Dazu wurden alle Proben mittels XRD und IR untersucht, weiterführende Analysemethoden (AFM, HRTEM, EDX, TG-MS) wurden nur für ausgewählte Proben angewandt.

### 4.1 Nanokristalline C-S-H-Phasen

Ziel der verschiedenen Ansätze zur Herstellung nanokristalliner C-S-H-Phasen (vgl. Kapitel 3.1) war es, eine möglichst schnelle und wohl definierte Synthese von reinen, nanokristallinen Phasen zu gewährleisten. Hierzu wurden vier verschiedene Synthesemethoden evaluiert. Für die weiterführenden Interkalationsversuche wurde im Anschluss hauptsächlich die direkte Methode mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) und  $\text{CaCl}_2$  als Precursoren verwendet (vgl. Kapitel 3.1.5).

Die aus XRD-Untersuchungen erhaltenen Diffraktogramme nanokristalliner C-S-H-Phasen weisen generell sehr breite Reflexe auf. Grund hierfür ist die geringe Größe der kohärenten Domänen des Materials, bzw. Mikrodefekte oder beides zusammen.[79] Nach AFM-Untersuchungen von Nonat et al., welche durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten AFM-Untersuchungen bestätigt werden konnten (vgl. Kapitel 4.1.1), weisen nanokristalline C-S-H-Partikel etwa eine Dicke von 5 nm auf, was wesentlich zu der angesprochenen Verbreiterung der Reflexe beiträgt.[79] Die gleiche Gruppe konnte diese These anhand des Vergleichs simulierter Diffraktogramme mit Diffraktogrammen synthetischer C-S-H-Phasen verifizieren.[79]

#### 4.1.1 Direkte Methode

Mit Hilfe der direkten Methode war es möglich typisches nanokristallines C-S-H-Material mit relativ kurzer Reaktionszeit (~15-20 h) und aus gut definierten Edukten herzustellen ( $\text{CaCl}_2$ , TEOS als Ca- bzw. Si-Quelle). Gegenüber den anderen verwendeten Synthesemethoden zur Herstellung nanokristalliner C-S-H-Phasen stellt vor allem die geringe Reaktionszeit den entscheidenden Vorteil dar und ist damit Hauptgrund für die Wahl dieser Methode für den Hauptteil der durchgeführten Experimente.

Für die Synthese wurde TEOS in ethanolischer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung mit 0,1 M HCl vorhydrolysiert. Das auf diese Weise gelöst vorliegende Silicium reagiert bei Änderung des pH-Werts auf  $\text{pH} = 13$  mit  $\text{Ca}^{2+}$  zur gewünschten C-S-H-Phase. Synthesen unter Verwendung der direkten Methode wurden mit C/S<sub>0</sub>-Verhältnissen von 0,66, 0,83 und 1,5 durchgeführt. Ein Vergleich der aufgenommenen Diffraktogramme von Syntheseprodukten der verschiedenen C/S-Verhältnisse ist in Abbildung 4-1 gezeigt.

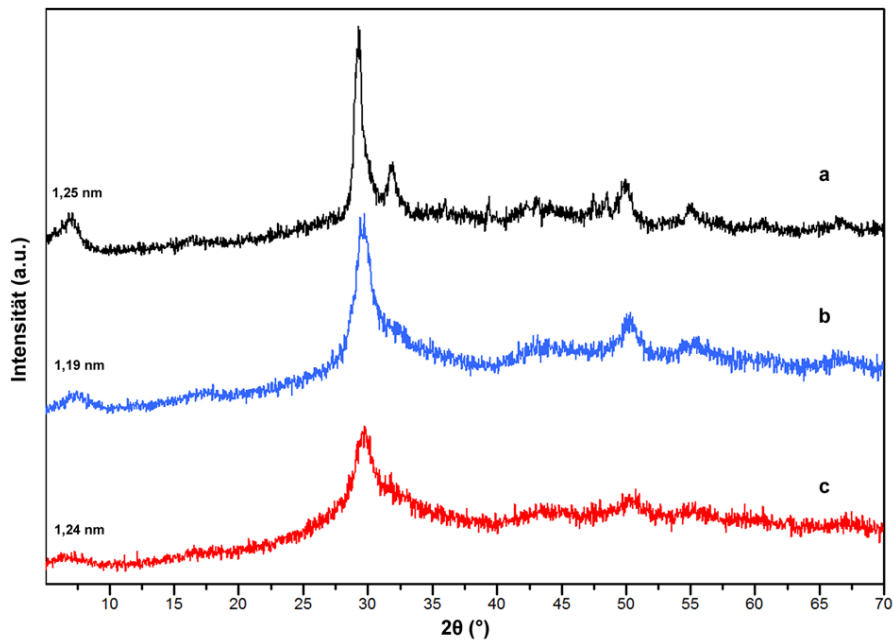


Abbildung 4-1: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der direkten Methode; a:  $C/S_0 = 1,5$ ; b:  $C/S_0 = 0,83$ ; c:  $C/S_0 = 0,66$ .

In der Reihe von  $C/S_0 = 0,66$ - $1,5$  ist bei sonst gleichen Synthesebedingungen eine Zunahme der Kristallinität, bezogen auf die Breite und Intensität der Reflexe, zu beobachten. Der breite Reflex bei  $7,1$ - $7,4$   $^{\circ}2\theta$ , der Basalreflex der Schichtverbindung, ist in dieser Reihe aufsteigend deutlich besser ausgebildet, was auf eine höhere Ordnung der Phasen mit höherem  $C/S_0$ -Verhältnis schließen lässt. Bei einem eingesetzten  $C/S$ -Verhältnis von  $0,66$  ist der Basalreflex nur sehr schwach zu erkennen. Die Lage der Reflexe ändert sich von  $7,07$   $^{\circ}2\theta$  ( $1,25$  nm) bei  $C/S_0 = 1,5$  über  $7,40$   $^{\circ}2\theta$  ( $1,19$  nm) bei  $C/S_0 = 0,83$  zu  $7,13$   $^{\circ}2\theta$  ( $1,24$  nm) bei  $C/S_0 = 0,66$ .

Ein  $C/S_0$ -Verhältnis von  $0,66$  entspricht dabei dem Aufbau der Schichten von Tobermorit-Strukturen, ohne Berücksichtigung der Belegung der Zwischenschichten. Ein  $C/S_0$ -Verhältnis von  $0,83$  entspricht dem in  $14$  Å-Tobermorit vorliegenden Verhältnis (vgl. Kapitel 2.2.2.2). Für die weitere Synthese von Interkalationsversuchen wurde ein  $C/S_0$ -Verhältnis von  $1,5$  bevorzugt, da dieses Verhältnis in etwa dem in realen, ausgehärteten Zement-Mischungen vorkommenden Verhältnis von  $1,5$ - $1,7$  entspricht.[109][110]

Abbildung 4-2 zeigt die Infrarotspektren der Syntheseprodukte von  $C/S_0 = 0,66$  bis  $1,5$ . Die Spektren weisen die typischen Banden für C-S-H-Phasen auf, die Zuordnung der IR-Signale wurde anhand von Literaturdaten durchgeführt.[111] Im Bereich zwischen  $2600$ - $3600$   $cm^{-1}$  weisen alle Proben eine sehr breite Bande auf, die charakteristisch für die Streckschwingungen von O-H ist. Diese Bande kann sowohl durch Schwingungen von  $H_2O$  in den Zwischenschichten als auch durch Schwingungen von O-H-Gruppen in den Schichten auftreten.[111] Die Bande bei  $\sim 1640$   $cm^{-1}$  ist der Deformationsschwingung von H-O-H in molekular vorliegendem  $H_2O$  in der Verbindung zuzuordnen.

Die als Carbonatisierung bekannte Reaktion von C-S-H-Phasen mit  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre zu  $\text{CaCO}_3$  führt zu Banden zwischen  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  und einer schwachen Schulter bei  $\sim 875\text{ cm}^{-1}$ , welche der asymmetrischen Streckschwingung ( $\nu_3$ ) bzw. der Deformationsschwingung ( $\nu_2$ ) von  $\text{CO}_3^{2-}$  zugeordnet werden können.[111][31] In dem Spektrum der Probe mit  $\text{C/S}_0$  von 1,5 (Abbildung 4-2 a) weisen diese Banden eine höhere Intensität auf. Das Signal bei  $873\text{ cm}^{-1}$  ist zu einer eigenen Bande ausgeprägt, was für eine stärkere Carbonatisierung der Probe spricht.

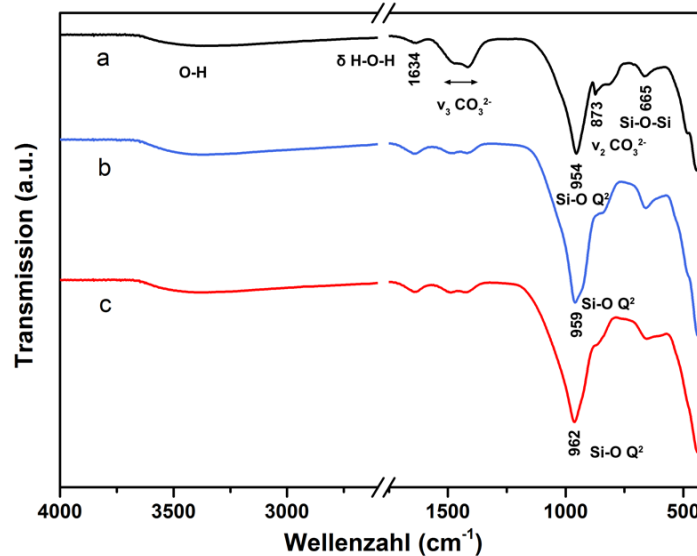


Abbildung 4-2: Infrarotspektrum von Syntheseprodukten der direkten Methode; a:  $\text{C/S}_0 = 1,5$ ; b:  $\text{C/S}_0 = 0,83$ ; c:  $\text{C/S}_0 = 0,66$ .

Die Bande bei  $\sim 960\text{ cm}^{-1}$  kann Si-O-Streckschwingungen der  $\text{Q}^2$ -Tetraedereinheiten der C-S-H-Phasen (vgl. Kapitel 1.2) zugeordnet werden und ändert ihre Lage von  $962\text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{C/S}_0 = 0,66$  über  $959\text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{C/S}_0 = 0,83$  zu  $954\text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{C/S}_0 = 1,5$  geringfügig bei Veränderung des eingesetzten C/S-Verhältnisses, was auf eine steigende Depolymerisation der Silicatketten hinweist.[111] Die Si-O-Si-Streckschwingung der Verbindungen ist bei allen Proben bei  $\sim 660\text{ cm}^{-1}$  als schwache Bande im IR-Spektrum zu erkennen. Die Banden zwischen  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  resultieren schlussendlich aus Deformationsschwingungen der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder.[111]

In Abbildung 4-3 sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Syntheseprodukten der direkten Methode mit  $\text{C/S}_0$  von 1,5 gezeigt. Die Morphologie nanokristalliner C-S-H-Phasen wird in der Literatur häufig als „Crumpled foil“-Morphologie beschrieben, welche die geringe strukturelle Ordnung dieser Phasen widerspiegelt.[80][87][112] Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Phasen der direkten Methode weisen alle die genannte folienartige Morphologie auf. Der schichtartige Aufbau der Phasen kann vor allem an den Rändern der Partikel nachvollzogen werden (vgl. Abbildung 4-3 b), wobei es bei nanokristallinen Phasen generell nicht möglich war,

den Schichtabstand, der via XRD ermittelt werden konnte, optisch am TEM zu verifizieren. Grund hierfür ist die geringe Kristallinität bzw. die geringe strukturelle Ordnung der Syntheseprodukte.

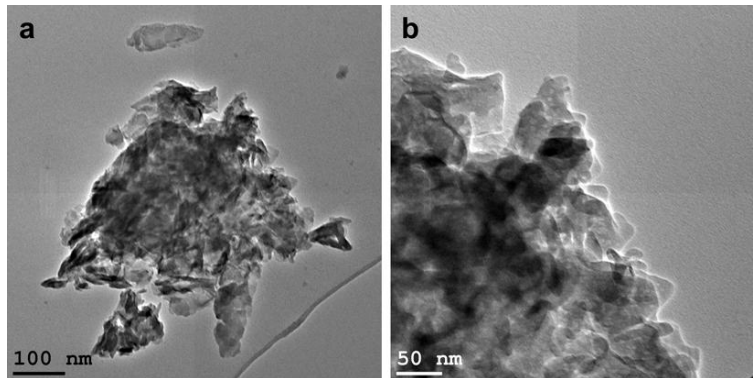


Abbildung 4-3: TEM-Aufnahmen vom Syntheseprodukt der direkten Methode mit  $C/S_0 = 1,5$ ; a, b: Partikel auf Kohlefilm.

Bei kristallinen C-S-H-Phasen hingegen ist eine direkte Visualisierung der Schichten durch TEM-Aufnahmen möglich (vgl. Kapitel 4.2). Nach Richardson et al. kann die folienartige Morphologie der gezeigten Strukturen einem Tobermorit-basierten Strukturmodell zugeordnet werden.[80]

Mit Hilfe des an dem verwendeten TEM angebrachten EDX-Systems konnte die elementare Zusammensetzung der synthetisierten Proben der direkten Methode bestimmt werden. Für die in Abbildung 4-3 gezeigte Probe mit  $C/S_0 = 1,5$  konnte ein tatsächliches C/S-Verhältnis von 1,16 bestimmt werden (Mittelwert von zwei Messungen an verschiedenen Stellen der Probe). Dieser Wert entspricht dem für C-S-H(I) in der Literatur angegebenen Wert von 0,9-1,4.[61]

Zur weiteren Charakterisierung der Proben wurden Untersuchungen am Rasterkraftmikroskop durchgeführt. Mittels dieser Methode ist es möglich die Topographie von Proben im  $\mu\text{m}$ -Maßstab mit einer Auflösung von einigen Nanometern in z-Richtung zu untersuchen. Topographische Aufnahmen von Syntheseprodukten der direkten Methode mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,66-1,5 sind in den folgenden Abbildungen gezeigt, wobei die Höhe der auf den Bildern gezeigten Strukturen durch Falschfarben dargestellt wird. Abbildung 4-4 b zeigt einen  $5 \times 5 \mu\text{m}$  Übersichtsscan einer Probe mit  $C/S_0 = 1,5$ . Die folienartige Struktur der C-S-H-Phasen, welche schon durch die TEM-Untersuchungen visualisiert werden konnte, ist auch in den topographischen AFM-Aufnahmen zu erkennen. Abbildung 4-4 a zeigt einen  $0,8 \times 0,8 \mu\text{m}$  großen Bereich aus b, in dem der Aufbau aus einzelnen kleineren Partikeln deutlich wird. Das Höhenprofil aus Abbildung 4-4 a ist in c dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die C-S-H-Strukturen eine Höhe von 2-6 nm aufweisen. Diese Größe stimmt in etwa mit der von Nonat et al. via AFM bestimmten Größe für C-S-H-Partikel von 5 nm überein.[79]

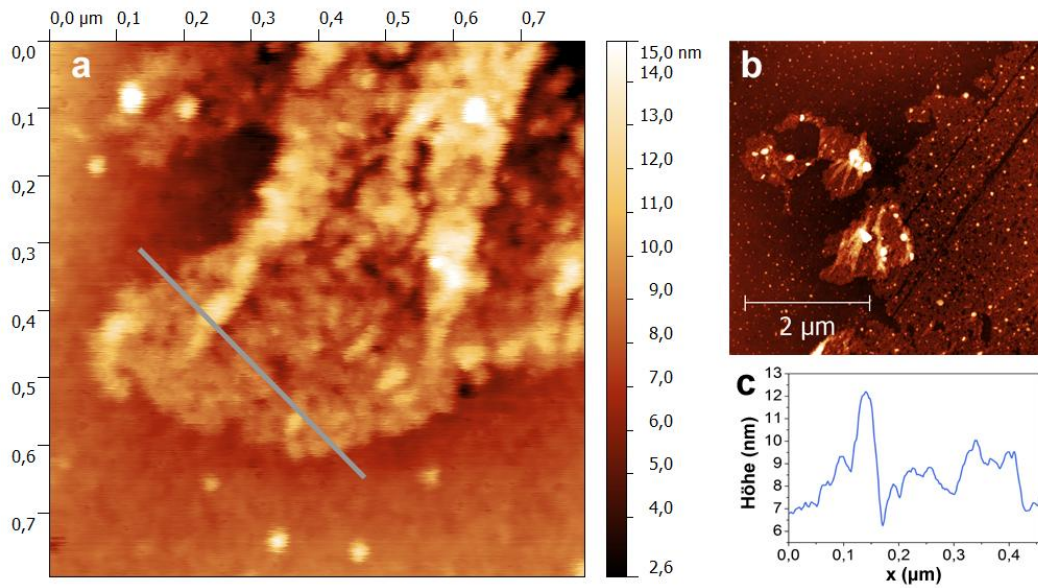


Abbildung 4-4: Topographische AFM-Aufnahmen (ACAFM in closed-loop) vom Syntheseprodukt der direkten Methode mit  $C/S_0 = 1,5$ ; Präparation auf Glas mittels Spincoating; a: C-S-H-Phase mit Höhenprofil; b: Übersichtsscan ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ); c: Höhenprofil aus a.

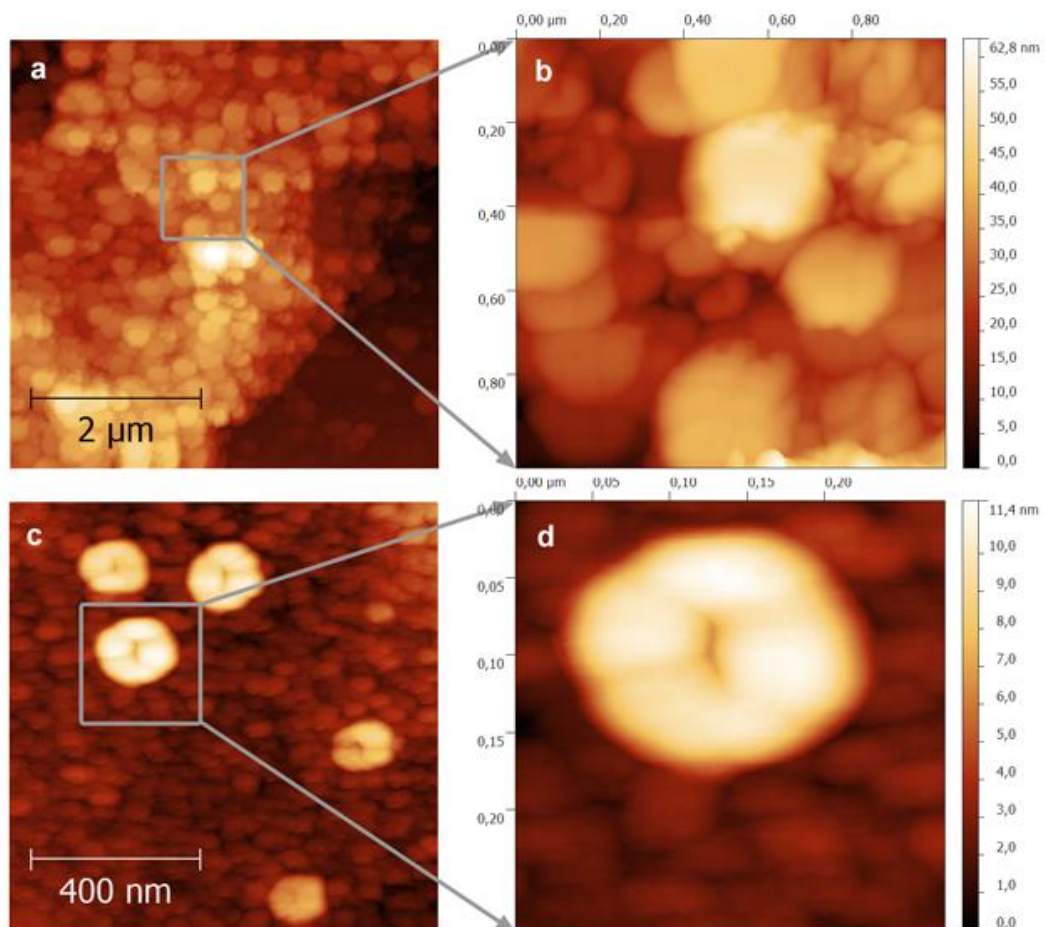


Abbildung 4-5: Topographische AFM-Aufnahmen (ACAFM) vom Syntheseprodukt der direkten Methode mit  $C/S_0 = 0,66$  bzw.  $0,83$ ; Präparation auf Glas mittels Spritze; a, b:  $C/S_0 = 0,66$ ; c, d:  $C/S_0 = 0,83$ .

In Abbildung 4-5 sind topographische Darstellungen der Syntheseprodukte mit  $C/S_0 = 0,66$  (Abbildung 4-5 a, b) bzw.  $0,83$  (Abbildung 4-5 c, d) gezeigt. Die C-S-H-Phase mit eingesetztem C/S-Verhältnis von  $0,66$  weist dabei deutlich größere Partikel auf als die Proben mit höherem C/S-Verhältnis. Die Probe mit  $C/S_0 = 0,83$  wiederum zeigt ähnliche Partikel wie die in Abbildung 4-4 dargestellte Probe mit  $C/S_0 = 1,5$ . Im Gegensatz zu den anderen Proben agglomerieren die Partikel der Probe teilweise zu den gezeigten runden Strukturen, wobei unter den Agglomeraten allerdings gut die einzelnen C-S-H-Partikel zu sehen sind. Die Partikelhöhe beträgt hier ebenfalls zwischen  $2\text{ nm}$  (Partikel auf Untergrund) bis  $\sim 7\text{ nm}$  (Partikelagglomerate).

Da für die Interkalationsversuche aufgrund der Löslichkeit der zu interkalierenden Substanzen teilweise wässrige Bedingungen nötig waren (vgl. Kapitel 3.4), wurde die Synthese nach der direkten Methode auch in wässriger anstatt in ethanolischer Lösung durchgeführt (vgl. Kapitel 3.1.5). Röntgendiffraktometrische Vergleichsmessungen der beiden Syntheseprodukte in ethanolischer bzw. wässriger Lösung für ein  $C/S_0$ -Verhältnis von  $1,5$  sind in Abbildung 4-6 gezeigt.

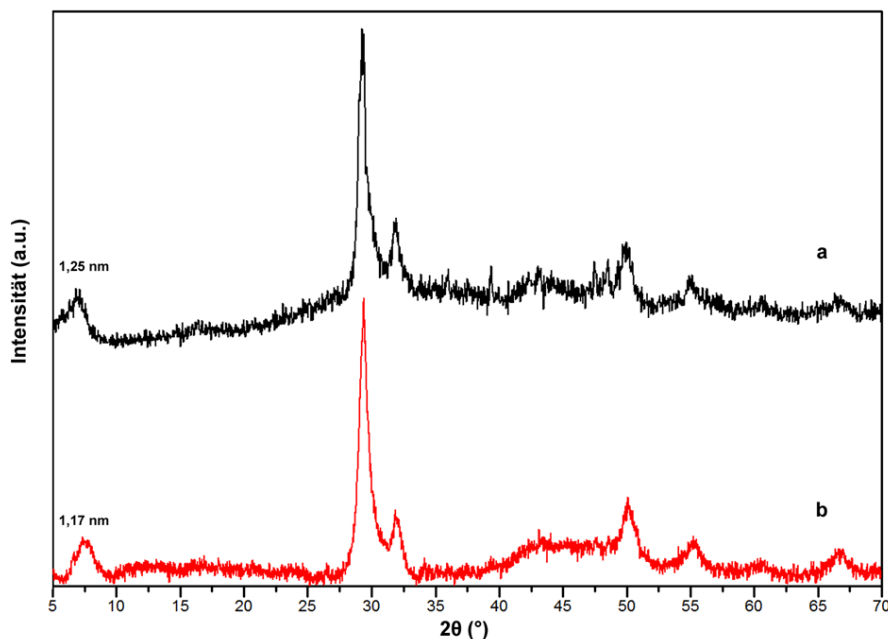


Abbildung 4-6: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der direkten Methode; a:  $C/S_0 = 1,5$  in ethanolischer Lösung; b:  $C/S_0 = 1,5$  in wässriger Lösung.

Die beiden Produkte sind von ähnlicher Kristallinität (gemessen an der Breite und Intensität der Reflexe) und unterscheiden sich auch in der Lage der Reflexe nur minimal. Unterschiede sind hauptsächlich in der Lage des Basalreflexes zu sehen. Bei Synthese in ethanolischer Lösung resultiert ein Basalreflex bei etwa  $7,1^\circ 2\theta$ , was einem mittleren Schichtabstand der C-S-H-Struktur von  $1,25\text{ nm}$  entspricht. In wässriger Lösung ist der Basalreflex bei etwa  $7,6^\circ 2\theta$  zu beobachten, was einem mittleren Schichtabstand von  $1,17\text{ nm}$  entspricht. Der Unterschied kann allerdings nicht auf die verschiedenen verwendeten Medien zur Synthese zurückgeführt werden, da auch unter Verwendung des

gleichen Lösemittels Schwankungen in der Lage des Basalreflexes auftreten. Diese Schwankungen sind vermutlich auf den nanokristallinen Charakter der synthetisierten C-S-H-Phasen und die damit verbundene geringe Ordnung der Struktur zurückzuführen.

Des Weiteren wurde der Einfluss der verwendeten Base zur Einstellung des nötigen basischen Milieus während der Synthese evaluiert. Hierzu wurden Synthesen mit Kalilauge (KOH), Natronlauge (NaOH) und LiOH durchgeführt (vgl. Kapitel 3.1.5). Abbildung 4-7 zeigt die Diffraktogramme der Syntheseprodukte mit verschiedenen Basen und  $C/S_0$  von 1,5.

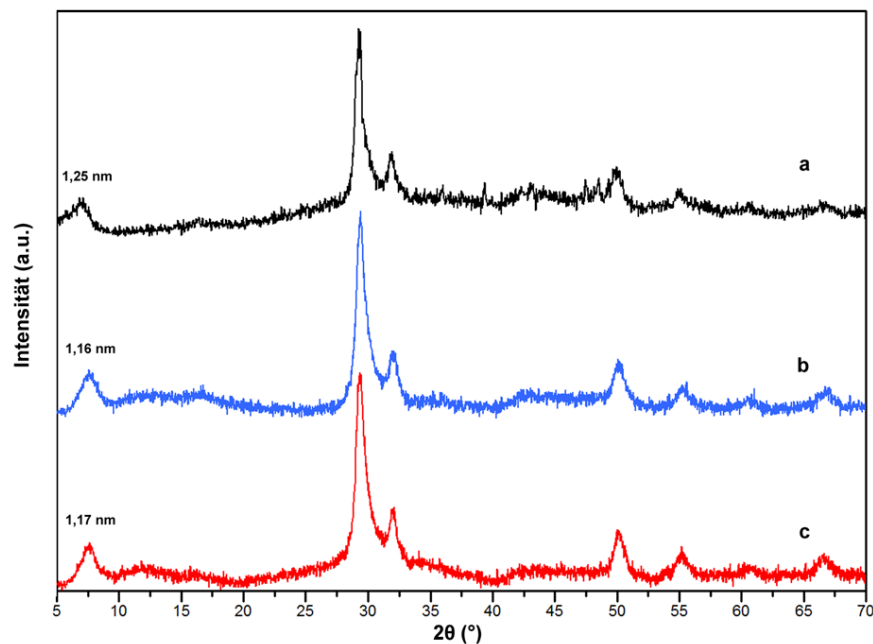


Abbildung 4-7: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der direkten Methode mit  $C/S_0 = 1,5$ ; a: unter Verwendung von NaOH; b: unter Verwendung von LiOH; c: unter Verwendung von KOH.

Auch hier konnte kein Einfluss auf die Kristallinität der Syntheseprodukte festgestellt werden. Der geringfügige Unterschied in der Lage des Basalreflexes lässt sich wie oben beschrieben vermutlich auch hier auf den nanokristallinen Charakter der Verbindungen zurückführen.

Die in Abbildung 4-8 gezeigten Infrarotspektren der Syntheseprodukte unter Verwendung verschiedener Basen zur Einstellung des pH-Werts der Synthese weisen die charakteristischen Banden für nanokristalline C-S-H-Phasen auf (vgl. Abbildung 4-2). Lediglich die Bande der Si-O-Schwingung der  $Q^2$ -Tetraedereinheiten der C-S-H-Struktur weist unter Verwendung von LiOH bzw. KOH deutlich geringere Werte auf, was wiederum auf eine steigende Depolymerisation der Silicatketten hinweist.[111] Die Bande liegt bei Verwendung von NaOH bei  $954\text{ cm}^{-1}$  und verschiebt sich bei Verwendung von LiOH bzw. KOH zu  $942\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $940\text{ cm}^{-1}$ .

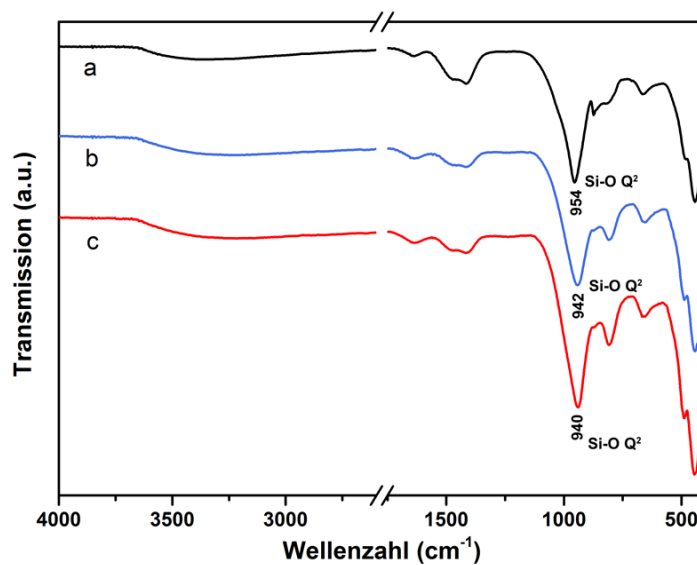


Abbildung 4-8: Infrarotspektrum von Syntheseprodukten der direkten Methode mit  $C/S_0 = 1,5$ ; a: unter Verwendung von NaOH; b: unter Verwendung von LiOH; c: unter Verwendung von KOH.

#### 4.1.2 Andere Synthesemethoden

Neben der oben beschriebenen direkten Synthesemethode für nanokristalline C-S-H-Phasen wurden auch verschiedene andere Reaktionswege getestet (vgl. Kapitel 3.1). Aufgrund der einfacheren Synthesebedingungen (Raumtemperatur, kürzere Reaktionszeiten) wurden weiterführende Versuche (Interkalationsversuche/Hybridsynthesen, vgl. Kapitel 5 und 6) hauptsächlich mit Hilfe der direkten Methode durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Syntheseprodukten der puzzolanischen (vgl. Kapitel 4.1.2.1) sowie der Fällungs- und alternativen Fällungsmethode (vgl. Kapitel 4.1.2.2 und 4.1.2.3) sind in Abbildung 4-9 dargestellt. Wie auch die Produkte der direkten Methode weisen alle hier gezeigten Proben eine folienartige Morphologie auf, welche laut Richardson et al. auf eine tobermoritartige Struktur der C-S-H-Phasen schließen lässt.[80] Eine Darstellung der via XRD ermittelten Schichtabstände war auch für Syntheseprodukte der in Abbildung 4-9 gezeigten C-S-H-Phasen nicht möglich.

Für die untersuchten Proben wurde jeweils das C/S-Verhältnis durch EDX-Messungen an zwei verschiedenen Partikeln ermittelt. Dabei weisen die Syntheseprodukte der alternativen Fällungsmethode im Mittel mit 0,98 das niedrigste vorliegende C/S-Verhältnis der drei Synthesemethoden auf. Für Produkte der Fällungsmethode bei  $C/S_0 = 1,5$  wurde ein tatsächlich vorliegendes C/S-Verhältnis von 1,11 bestimmt. Die ermittelten Werte liegen damit beide unter dem eingesetzten C/S-Verhältnis. Im Gegensatz hierzu kann bei der puzzolanischen Methode der umgekehrte Fall beobachtet werden. Bei einem eingesetzten  $C/S_0$ -Verhältnis von 0,83 resultiert hier ein C/S-Verhältnis im Produkt von 1,10.



Dieser Wert wurde beispielsweise auch von Minet et al. unter Verwendung der direkten Methode bei eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,83 ermittelt.[18] Die Werte der Produkte der drei Synthesemethoden fallen in den charakteristischen Bereich für Phasen des Typs C-S-H(I) mit einem angegebenen C/S-Verhältnis von 0,9-1,4 (vgl. Kapitel 2.2.4) und werden typischerweise bei Reaktionen aus wässriger Lösung bei hohen pH-Werten erhalten.[61][78] Auch die von Taylor beschriebene Zuordnung von C-S-H(I) zu einer tobermoritartigen Defektstruktur lässt sich mit der beobachteten folienartigen Schichtstruktur korrelieren.[31]

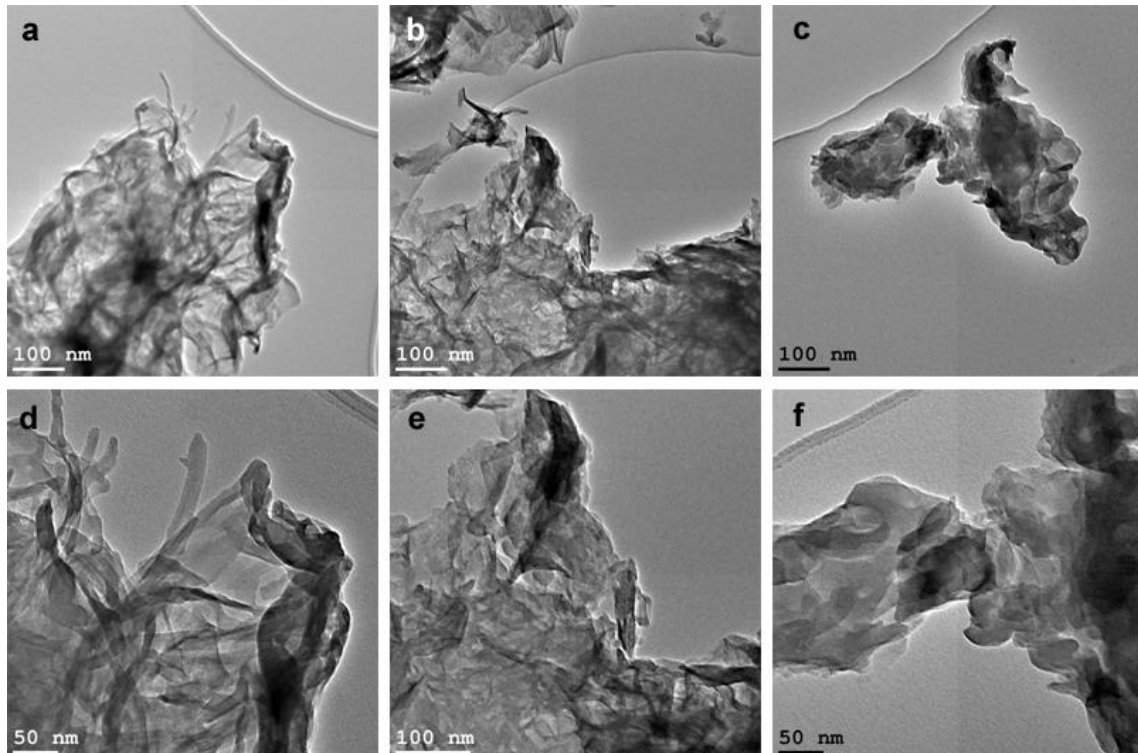


Abbildung 4-9: TEM-Aufnahmen von nanokristallinen C-S-H-Phasen; a, d: puzzolanische Methode mit  $C/S_0 = 0,83$ ; b, e: Fällungsmethode mit  $C/S_0 = 1,5$ ; c, f: alternative Fällungsmethode mit  $C/S_0 = 1,5$ .

#### 4.1.2.1 Puzzolanische Methode

Die puzzolanische Methode ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  für 3 Wochen) stellt die sogenannte puzzolanische Reaktion in Zement bzw. Beton nach. Unter dieser Reaktion versteht man allgemein die An- bzw. Auflösung eines  $\text{SiO}_2$ -Netzwerks durch  $\text{OH}^-$ -Ionen und der daraus resultierenden Entstehung von C-S-H-Phasen, je nach vorhandenem Anteil an  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{SiO}_2$ . [113] Für die Synthese wurde in diesem Fall ein  $\text{C/S}_0$ -Verhältnis von 0,83 (entsprechend dem C/S-Verhältnis von 14 Å-Tobermorit) gewählt. In Abbildung 4-10 ist das Diffraktogramm des Syntheseprodukts gezeigt. Die lange Reaktionszeit von 3 Wochen scheint hierbei die Ausbildung eines größeren Schichtabstands zu begünstigen ( $\sim 6,7\text{ }^\circ 2\theta \triangleq 1,33\text{ nm}$ ).

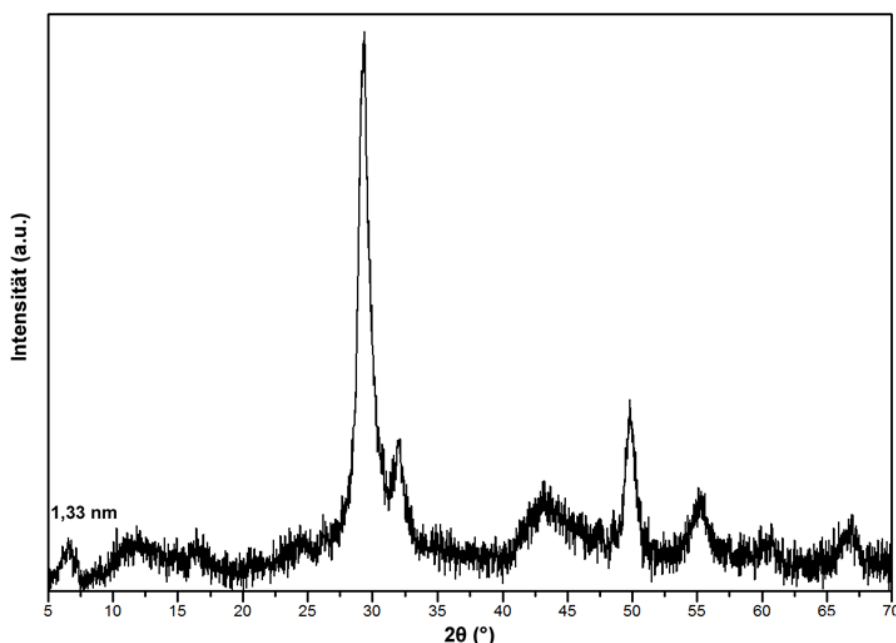


Abbildung 4-10: Röntgendiffraktogramm vom Syntheseprodukt der puzzolanischen Methode;  $\text{C/S}_0 = 0,83$ .

Diese Beobachtung deckt sich mit literaturbekannten Synthesevorschriften für Phasen mit Schichtabstand von  $14\text{ \AA}$  (14 Å-Tobermorit). Hier sind teilweise Reaktionszeiten von mehreren Monaten nötig.[88] Mit Ausnahme des größeren Schichtabstands der Struktur, gemessen an der Lage des Basalreflexes, weist das Diffraktogramm des Produkts allerdings keine Unterschiede zu Produkten der anderen Synthesemethoden, insbesondere der direkten Methode, auf und ist somit aufgrund der langen Reaktionszeit nicht weiter verfolgt worden.

Das in Abbildung 4-11 gezeigte Infrarotspektrum der Probe weist typische Banden nanokristalliner C-S-H-Phasen auf (vgl. Kapitel 4.1.1) und unterscheidet sich in der Bandenlage praktisch nicht von Syntheseprodukten der direkten Methode bei gleichem eingesetzten  $\text{C/S}_0$ -Wert von 0,83 (vgl. Abbildung 4-2 b). Wie bei allen anderen Proben sind auch hier Banden von  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen zu beobachten ( $\sim 875$  und  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ).

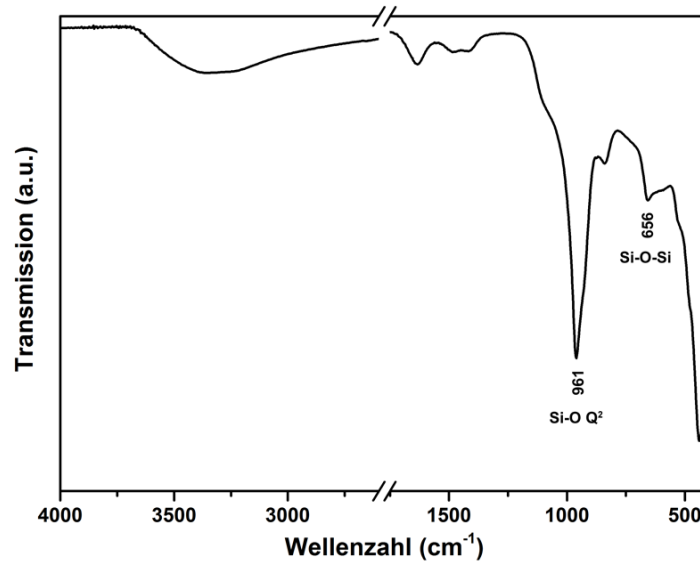


Abbildung 4-11: Infrarotspektrum vom Syntheseprodukt der puzzolanischen Methode;  $C/S_0 = 0,83$ .

#### 4.1.2.2 Fällungsmethode

Die Fällungsmethode ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  für 1 Woche) wurde mit zwei verschiedenen C/S-Verhältnissen durchgeführt. Zum einen mit  $C/S_0 = 0,83$ , entsprechend dem Verhältnis in  $14\text{ \AA}$ -Tobermorit, zum anderen mit  $C/S_0 = 1,5$ , näherungsweise entsprechend dem Verhältnis der in Zement/Beton vorliegenden C-S-H-Phasen.

Abbildung 4-12 zeigt Diffraktogramme der Fällungsmethode mit einem C/S-Verhältnis von 0,83 bzw. 1,5. Mit Ausnahme des Basalreflexes bei  $7\text{-}8\text{ }^\circ 2\theta$  sind die Reflexlagen der Produkte identisch. Bei einem eingesetzten C/S-Verhältnis von 0,83 resultierte mit der Fällungsmethode ein mittlerer Schichtabstand der Struktur von  $\sim 1,26\text{ nm}$  ( $7,0\text{ }^\circ 2\theta$ ), während bei eingesetztem Verhältnis von 1,5 ein Abstand von  $\sim 1,12\text{ nm}$  ( $7,9\text{ }^\circ 2\theta$ ) beobachtet werden konnte.

Das in Abbildung 4-13 gezeigte Infrarotspektrum der Syntheseprodukte der Fällungsmethode mit  $C/S_0 = 1,5$  (Abbildung 4-13 a) bzw.  $C/S_0 = 0,83$  (Abbildung 4-13 b) weist ebenfalls die typischen Banden von nanokristallinen C-S-H-Phasen auf. Das Spektrum von Probe b zeigt zudem sehr ausgeprägte Carbonat-Banden bei  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  und  $873\text{ cm}^{-1}$ . Die sehr schwache Bande bei  $744\text{ cm}^{-1}$  kann nach Yu et al. vermutlich Si-O-Si-Deformationsschwingungen der  $(\text{SiO}_3)_x$  Ketten zugeordnet werden.[111] Warum diese Bande nur bei dieser Probe beobachtet wird, konnte allerdings nicht geklärt werden.

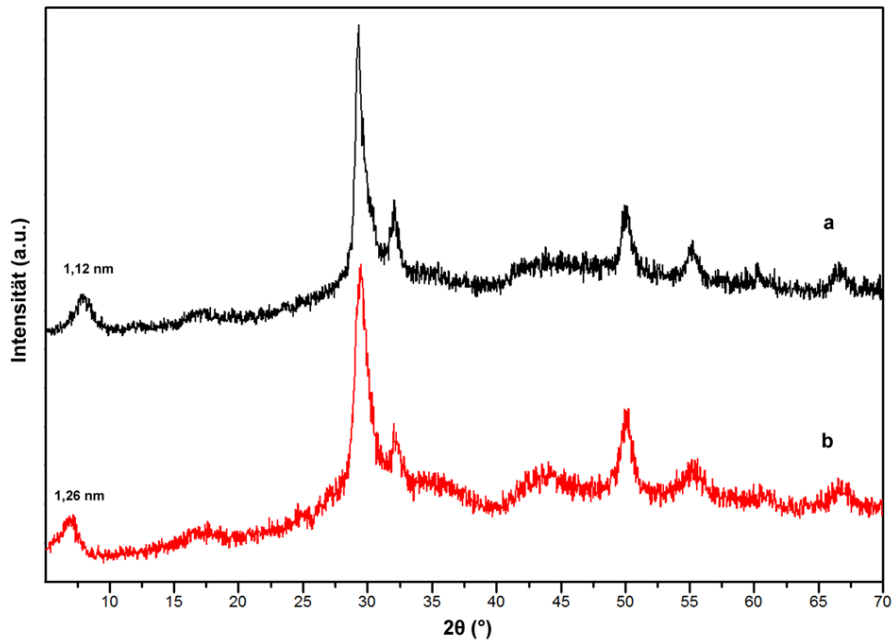


Abbildung 4-12: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der Fällungsmethode; a: C/S<sub>0</sub> = 1,5; b: C/S<sub>0</sub> = 0,83.

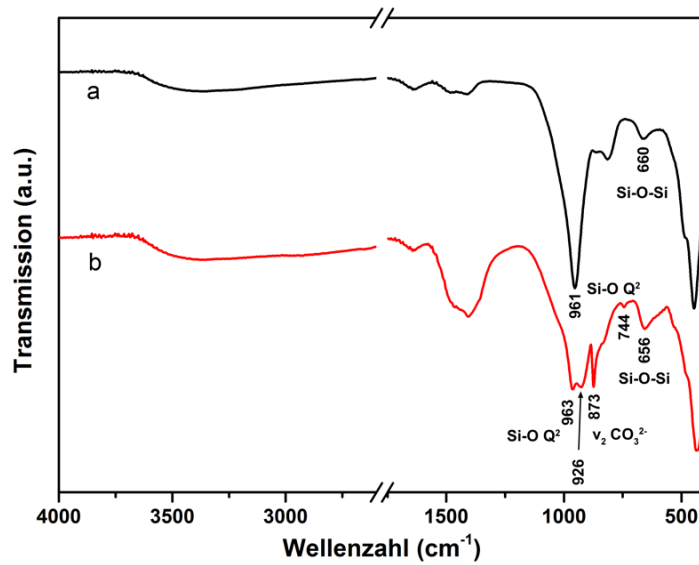


Abbildung 4-13: Infrarotspektren von Syntheseprodukten der Fällungsmethode; a: C/S<sub>0</sub> = 1,5; b: C/S<sub>0</sub> = 0,83.

#### 4.1.2.3 Alternative Fällungsmethode

Im Gegensatz zur Fällungsmethode (vgl. Kapitel 3.1.3) wird die alternative Fällungsmethode bei Raumtemperatur und mit  $\text{CaCl}_2$  anstatt  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  durchgeführt. Ein Vorteil liegt hier in der kürzeren Reaktionszeit von 24 h.

Abbildung 4-14 zeigt Diffraktogramme von Syntheseprodukten der alternativen Fällungsmethode mit  $\text{C}/\text{S}_0$  von 0,83 bis 2,0. Wie auch bei Produkten der direkten Methode nimmt die Kristallinität gemessen an der Breite des Basalreflexes bei etwa  $7,5^\circ 2\theta$  von  $\text{C}/\text{S}_0 = 0,83$  bis  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,5$  zu. Die Lage der Reflexe entspricht den typischen zu beobachtenden Lagen nanokristalliner C-S-H-Phasen ( $7,07^\circ 2\theta$  (1,25 nm) bei  $\text{C}/\text{S}_0 = 2,0$ ;  $7,00^\circ 2\theta$  (1,26 nm) bei  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,5$ ;  $7,40^\circ 2\theta$  (1,19 nm) bei  $\text{C}/\text{S}_0 = 0,83$ ).

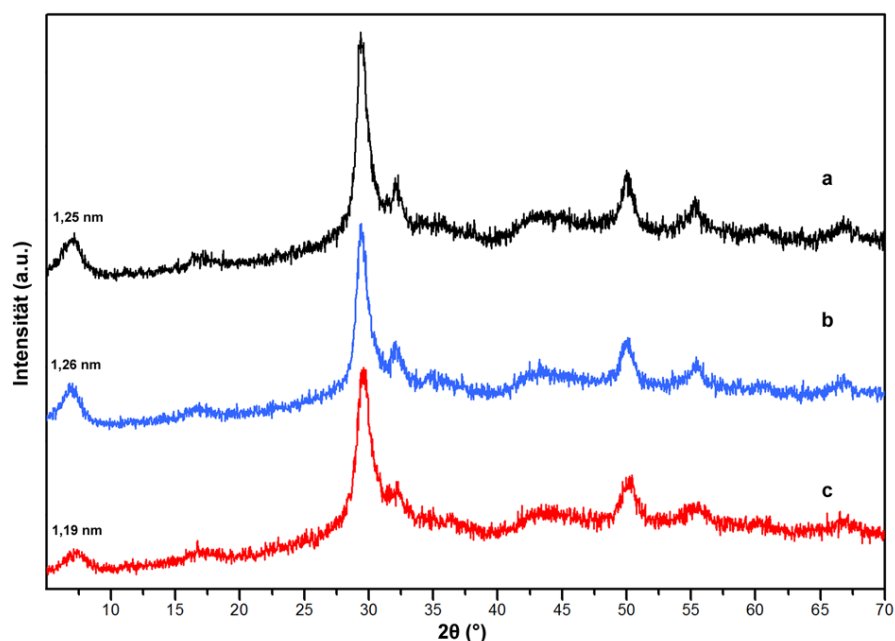


Abbildung 4-14: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der alternativen Fällungsmethode; a:  $\text{C}/\text{S}_0 = 2,0$ ; b:  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,5$ ; c:  $\text{C}/\text{S}_0 = 0,83$ .

Die in Abbildung 4-15 gezeigten Infrarotspektren der Syntheseprodukte weisen die charakteristischen Schwingungsbanden von nanokristallinen C-S-H-Phasen auf (vgl. Kapitel 4.1.1). Im Gegensatz zu den Produkten der direkten Methode kann hier allerdings keine Verschiebung der Si-O-Streckschwingung der  $\text{Q}^2$ -Tetraedereinheiten bei verändertem eingesetztem C/S-Verhältnis beobachtet werden. Die Schwingungsbande liegt bei Probe a mit  $\text{C}/\text{S}_0 = 2,0$  bei  $960\text{ cm}^{-1}$  und ändert sich über Probe b mit  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,5$  bei  $961\text{ cm}^{-1}$  zu Probe c mit  $\text{C}/\text{S}_0 = 0,83$  bei  $962\text{ cm}^{-1}$  nur geringfügig.

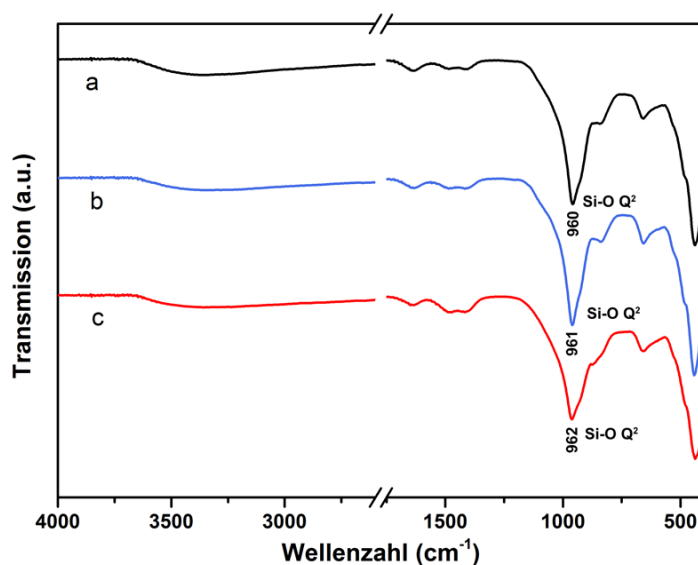


Abbildung 4-15: Infrarotspektren von Syntheseprodukten der alternativen Fällungsmethode; a:  $C/S_0 = 2,0$ ; b:  $C/S_0 = 1,5$ ; c:  $C/S_0 = 0,83$ .

#### 4.1.2.4 Synthese durch definierte Zugabe der Edukte via Peristaltikpumpe

Synthesen unter Verwendung einer Peristaltikpumpe wurden durchgeführt, um den möglichen Effekt einer langsamen Zugabe der Synthese-Edukte auf die Kristallinität der Produkte zu evaluieren (Synthsevorschriften siehe Kapitel 3.1.6). Eine Erhöhung der Kristallinität der Produkte durch die langsame Zugabe der Edukte konnte allerdings nicht beobachtet werden.

Abbildung 4-16 und Abbildung 4-17 zeigen Röntgendiffraktogramme bzw. Infrarotspektren der Syntheseprodukte. Anhand der Diffraktogramme lässt sich keine Zunahme der Kristallinität durch Anwendung einer langsamen Zugabe der Edukte im Vergleich zu den anderen verwendeten Synthsevorschriften erkennen. Im Fall des Einsatzes von  $\text{CaCl}_2$  und TEOS als Edukte (Abbildung 4-16 b, c) kann kein Reflex im Bereich um  $8^\circ 2\theta$ , der für die Ausbildung einer Schichtstruktur steht, beobachtet werden. Somit sind die Produkte von geringerer Ordnung als vergleichbare Produkte aus Synthesen ohne Verwendung einer Pumpe (vgl. Kapitel 4.1.1). Der Syntheseversuch mit  $C/S_0 = 1,5$  weist außerdem charakteristische Reflexe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf, welches als Nebenprodukt bei der Zugabe von NaOH zu der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gebildet wird. Auch der Syntheseversuch unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  als Precursoren mit Hilfe der Peristaltikpumpe lässt anhand des Diffraktogramms nicht auf eine Zunahme der Kristallinität des Produkts schließen (Abbildung 4-16 a). Im Gegensatz zu den anderen beiden Syntheseprodukten weist dieses allerdings einen Basal-Reflex bei  $\sim 7,00^\circ 2\theta$  ( $\Delta 1,26 \text{ nm}$ ) auf.

Mit den Edukten der alternativen Fällungsmethode ist es demnach via Peristaltikpumpe möglich, nanokristalline C-S-H-Phasen herzustellen. Allerdings bleibt der erwünschte Effekt einer Erhöhung der Kristallinität durch die langsame Zugabe aus.

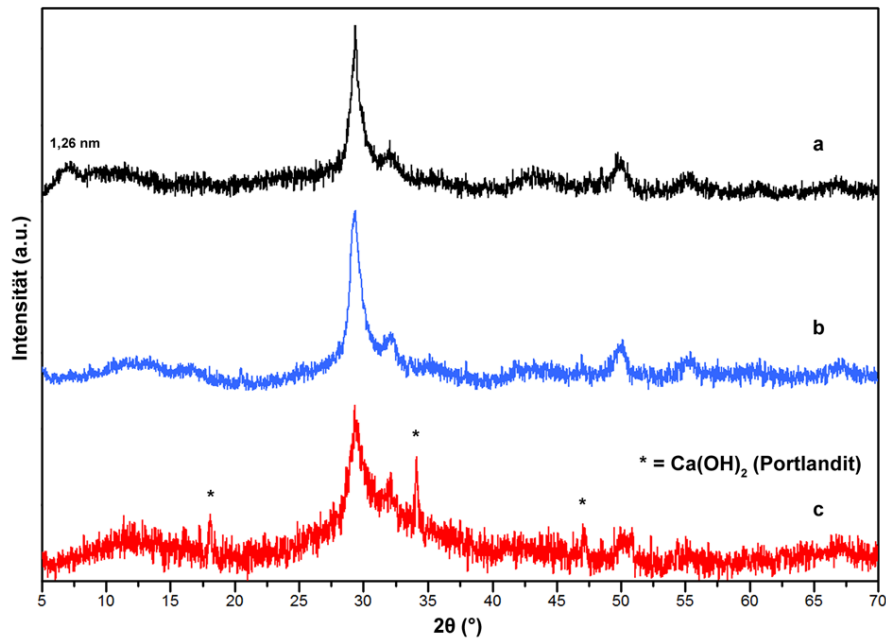


Abbildung 4-16: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten unter Verwendung einer Peristaltikpumpe; a:  $C/S_0 = 1,5$  ( $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ); b:  $C/S_0 = 0,83$  ( $\text{CaCl}_2 + \text{TEOS}$ ); c:  $C/S_0 = 1,5$  ( $\text{CaCl}_2 + \text{TEOS}$ ); Fremdphase: Portlandit (PDF-2: 76-571).

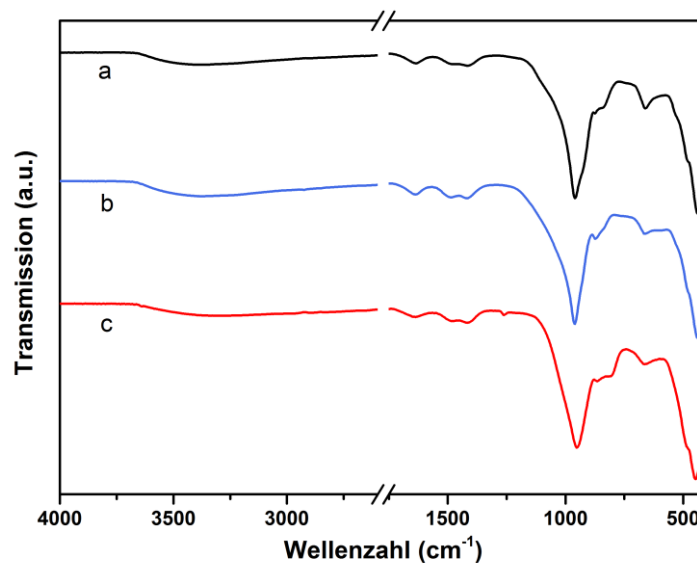


Abbildung 4-17: Infrarotspektren von Syntheseprodukten unter Verwendung einer Peristaltikpumpe; a:  $C/S_0 = 1,5$  ( $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ); b:  $C/S_0 = 0,83$  ( $\text{CaCl}_2 + \text{TEOS}$ ); c:  $C/S_0 = 1,5$  ( $\text{CaCl}_2 + \text{TEOS}$ ).

Die Infrarotspektren der verschiedenen Syntheseprodukte in Abbildung 4-17 weisen die charakteristischen Banden von nanokristallinen C-S-H-Phasen auf (vgl. Kapitel 4.1.1). Die typische scharfe Bande einer freien O-H-Schwingung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  im Bereich von  $\sim 3650 \text{ cm}^{-1}$  ist nicht zu beobachten (Abbildung 4-17 c). Grund hierfür ist ver-

mutlich der geringe Anteil von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in dem Syntheseprodukt und die damit verbundene Überlagerung der Bande mit der breiten O-H-Bande der C-S-H-Struktur.

## 4.2 Kristalline C-S-H-Phasen

Kristalline C-S-H-Phasen, insbesondere 11 Å-Tobermorit, wurden unter hydrothermalen Bedingungen sowohl in einem speziellen Ofen bzw. in Heizblöcken in Stahlautoklaven mit Tefloninlay (vgl. Kapitel 3.2.1) als auch in einer Mikrowelle in Teflonautoklaven (vgl. Kapitel 3.2.2) synthetisiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung der hergestellten reinen C-S-H-Phasen vorgestellt.

### 4.2.1 Konventionelle hydrothermale Synthese

Die hydrothermale Synthese mit Hilfe von DAB-3 Stahlautoklaven der Firma Berghof wurden im Heizblock bzw. in einem speziell angefertigten Ofen der Firma Nabertherm (vgl. Kapitel 3.2.1.1) durchgeführt. Unterschiede hinsichtlich der Syntheseprodukte durch Synthese im Heizblock oder im Ofen konnten anhand der durchgeführten Charakterisierungen nicht festgestellt werden, lediglich der durch kontinuierliches Rühren über die Reaktionsdauer entstandene Teflonabrieb des verwendeten Rührfischs bei Synthese im Heizblock konnte durch Verwendung des Drehofens vermieden werden (vgl. Kapitel 3.2.1.1).

In Abbildung 4-18 sind Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der konventionellen hydrothermalen Synthese mit  $\text{C}/\text{S}_0 = 0,36$  dargestellt. Anhand der Diffraktogramme lässt sich zeigen, dass die eingesetzte Si-Quelle einen deutlichen Einfluss auf die Kristallinität der synthetisierten Proben nimmt. Bei analoger Reaktionszeit (1 Woche) und gleichem eingesetzten C/S-Verhältnis ( $\text{C}/\text{S}_0 = 0,36$ ) lässt sich durch die Verwendung von Borosilicatglas und einer geringen Menge Kieselsäure (Abbildung 4-18 a, vgl. Synthesevorschrift Kapitel 3.2.1.2) ein deutlich kristallineres Material (gemessen an der Reflexintensität und -breite) herstellen, als unter ausschließlicher Verwendung von Kieselsäure (Abbildung 4-18 b).

Die Synthese von 11 Å-Tobermorit wurde in Anlehnung an die von Huang et al. publizierte Vorschrift anfangs mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) als Zusatz durchgeführt.[94] Das eingesetzte EDTA soll hierbei die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen der Lösung chelatisieren und so für eine kontinuierliche, kontrollierte Reaktion der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sorgen.[94] Bei Verhältnissen von EDTA : Ca > 1 : 100 konnte allerdings entweder kein Feststoff nach Beendigung der Reaktionszeit beobachtet werden, oder das Produkt enthielt keine Tobermorit-Phase. Ein positiver Einfluss von EDTA auf die Synthese von kristallinem Tobermorit konnte in unseren Experimenten generell nicht nachgewiesen werden. Während zur Synthese der Probe in Abbildung 4-18 a EDTA im Verhältnis 1 : 100 bezogen auf Ca eingesetzt wurde, konnte kristalliner 11 Å-Tobermorit auch ohne Zugabe von EDTA mittels der konventionellen hydrothermalen Methode dargestellt werden (Abbildung 4-18 c).



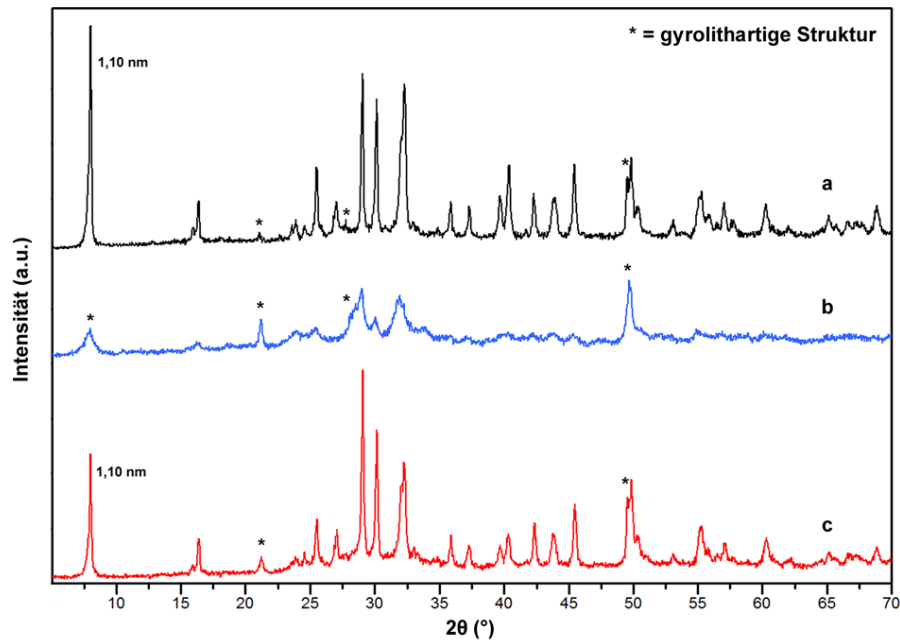


Abbildung 4-18: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der konventionellen hydrothermalen Synthese mit  $C/S_0 = 0,36$  und Reaktionszeit von 1 Woche; a: Si-Quellen Borosilicatglasbruchstücke +  $SiO_2 \cdot xH_2O$  (EDTA 1:100 bezogen auf Ca); b: Si-Quelle  $SiO_2 \cdot xH_2O$  (EDTA 1 : 100 bezogen auf Ca); c: Si-Quellen Borosilicatglasbruchstücke +  $SiO_2 \cdot xH_2O$ .

Eine Synthese von hochkristallinem Tobermorit war dagegen unter Verwendung von Kieselsäure als einziger Si-Quelle unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich. Das in Abbildung 4-18 b gezeigte Diffraktogramm dieser Probe weist deutlich breitere und schwächere Reflexe auf, wobei die Indizierung der Reflexe hauptsächlich auf die Bildung von gyrolithartigen Strukturen schließen lässt (Gyrolith: weiteres natürlich vorkommendes kristallines Calciumsilicathydrat). Die Bildung dieser Strukturen unter hydrothermalen Bedingungen ist in der Literatur hinreichend bekannt und untersucht worden.[114]-[118] Gyrolith tritt dabei häufig als Begleitphase zu Tobermorit bzw. C-S-H-Phasen auf (vgl. z. B. Ref. [61][116]).

In den anderen zwei gezeigten Diffraktogrammen (Abbildung 4-18 a, c) sind ebenfalls geringe Mengen an gyrolithartigen Strukturen zu beobachten. Die nicht markierten Reflexe hingegen lassen sich als 11 Å-Tobermorit indizieren.

Auch die in Abbildung 4-19 dargestellten IR-Spektren der Syntheseprodukte zeigen im Fall der Verwendung von reiner Kieselsäure als Si-Quelle (Abbildung 4-19 b) bzw. einer Synthese ohne Zusatz von EDTA (Abbildung 4-19 c) Banden, die sich einer gyrolithartigen Phase zuweisen lassen. Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand von Literatur und eigenen Überlegungen.[61][111]

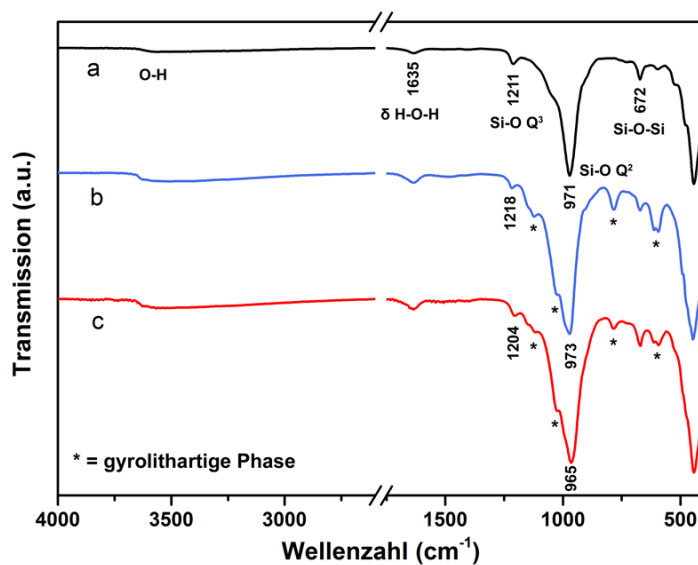


Abbildung 4-19: Infrarotspektren von Syntheseprodukten der konventionellen hydrothermalen Synthese mit  $C/S_0 = 0,36$  und Reaktionszeit von 1 Woche; a: Si-Quellen Borosilicatglasbruchstücke +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (EDTA 1:100 bezogen auf Ca); b: Si-Quelle  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (EDTA 1 : 100 bezogen auf Ca); c: Si-Quellen Borosilicatglasbruchstücke +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Allen Spektren sind die typischen Banden für wasserhaltige Calciumsilicate mit schwach gebundenem Wasser und bestimmte Si-O-Si-Schwingungen gemein. Die schwach zu erkennende, sehr breite Bande bei ca.  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  liegt im Bereich der O-H-Streckschwingung. Auch die Bande bei  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$  wird durch in der Verbindung vorhandenes Wasser hervorgerufen; es handelt sich um die H-O-H-Deformationsschwingung des Wassermoleküls. Die Bande bei  $\sim 670\text{ cm}^{-1}$  wird durch die Si-O-Si-Schwingung der verknüpften Si-O-Tetraeder hervorgerufen. Unterschiede sind in der Gruppe von Banden im Bereich der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung der Si-O-Bindung ( $\sim 800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) sowie im Bereich der Deformationsschwingungen der Si-O-Tetraeder bei niedrigeren Wellenzahlen zu finden.

Abbildung 4-19 a weist ein typisches IR-Spektrum für 11 Å-Tobermorit auf. Die Bande bei  $1211\text{ cm}^{-1}$  wird durch die asymmetrische Streckschwingung von Si-O der  $Q^3$ -verknüpften Si-O-Tetraeder hervorgerufen und liegt somit ausschließlich bei C-S-H-Phasen mit Dreierdoppelketten vor.[61] Die Lage der  $Q^3$ - und  $Q^2$ -Struktureinheiten<sup>8</sup> am Beispiel von anormalem 11 Å-Tobermorit ist in Abbildung 4-20 schematisch dargestellt. Das Spektrum weist eine schwache Schulter bei  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  und eine scharfe Bande bei  $971\text{ cm}^{-1}$  auf, welche den Si-O-Si-Streckschwingungen der  $Q^2$ -Struktureinheiten zugeordnet werden können. Die Bande bei  $\sim 670\text{ cm}^{-1}$  entspricht der symmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung.[61] Die Banden zwischen  $540\text{-}440\text{ cm}^{-1}$  können schließlich Si-O-Si-Deformationsschwingungen der Tobermoritstruktur zugeordnet werden. Die in Abbildung 4-19 b und c gezeigten IR-Spektren weisen Banden einer gyrolithartigen

<sup>8</sup> Zur Erklärung der Q-Nomenklatur vgl. auch Kapitel 1.2.

Struktur (vgl. Markierungen in der Abbildung) auf. Auf eine genaue Auflistung der Strukturmerkmale und ihrer jeweiligen Banden wird hier verzichtet und auf die bekannten Literaturdaten verwiesen.[61] Aufgrund der in beiden IR-Spektren (Abbildung 4-19 b, c) vorhandenen Bande bei  $\sim 1210 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich auf die Bildung von  $11 \text{ \AA}$ -Tobermorit schließen, da in der Gyrolithstruktur keine Dreierdoppelketten vorhanden sind. Anhand der XRD-Daten ist dies bei der gezeigten Probe mit Synthese unter Verwendung von Kieselsäure als alleinige Si-Quelle nicht möglich.

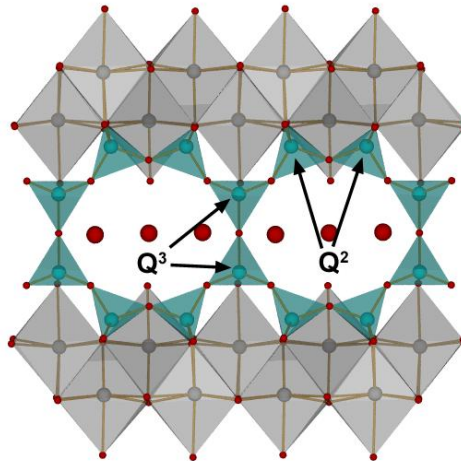


Abbildung 4-20: Zuordnung der Struktureinheiten in Silikatketten durch Q-Nomenklatur; Struktur aus ICSD 092941 (anormaler  $11 \text{ \AA}$ -Tobermorit).

Synthesen zur Untersuchung des Einflusses des eingesetzten C/S-Verhältnisses in der konventionellen hydrothermalen Synthese mit Borosilicatglas als Si-Quelle wurden von Herrn Dipl.-Chem. D. Jahn an der Universität Ulm durchgeführt. Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22 zeigen die Röntgendiffraktogramme und Infrarotspektren von hydrothermal synthetisierten Proben mit  $C/S_0$  zwischen 0,36 und 1,78. Die Synthese von kristallinem  $11 \text{ \AA}$ -Tobermorit ist danach bis zu einem  $C/S_0$ -Wert von 0,89 (Abbildung 4-21 d) möglich, allerdings tritt bei diesem  $C/S_0$ -Verhältnis bereits eine Fremdphase auf (Xonotlit; weitere kristalline C-S-H-Phase). Bei einem C/S-Verhältnis von 0,36 tritt, wie schon in den vorher gezeigten Proben, eine geringe Verunreinigung mit einer gyrolithartigen Verbindung auf (Abbildung 4-21 a). Bei Verhältnissen von 0,44 und 0,6 (Abbildung 4-21 b, c) können keine Reflexe von Fremdphasen beobachtet werden, wobei die Intensität des Basalreflexes bei  $\sim 8^\circ 2\theta$  marginal abnimmt. Die Probe mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 1,78 enthält ein Gemisch von verschiedenen Calciumsilicat und Calciumsilicathydratphasen (Abbildung 4-21 e).

Auch das aufgenommene IR-Spektrum gibt einen Hinweis auf einen geringen Anteil an gyrolithartigen Strukturen in der Probe mit  $C/S_0 = 0,36$  (Abbildung 4-22 a). Die schwache Bande bei  $\sim 598 \text{ cm}^{-1}$  kann der Si-O-Si-Bending-Schwingung in der Gyrolith-Struktur zugeordnet werden.[61] Die sonstigen Banden dieser Probe sowie die Banden der Proben mit  $C/S_0 = 0,44$  bzw. 0,6 (Abbildung 4-22 b, c) lassen sich alle der  $11 \text{ \AA}$ -Tobermorit-Struktur zuweisen (vgl. Abbildung 4-19).

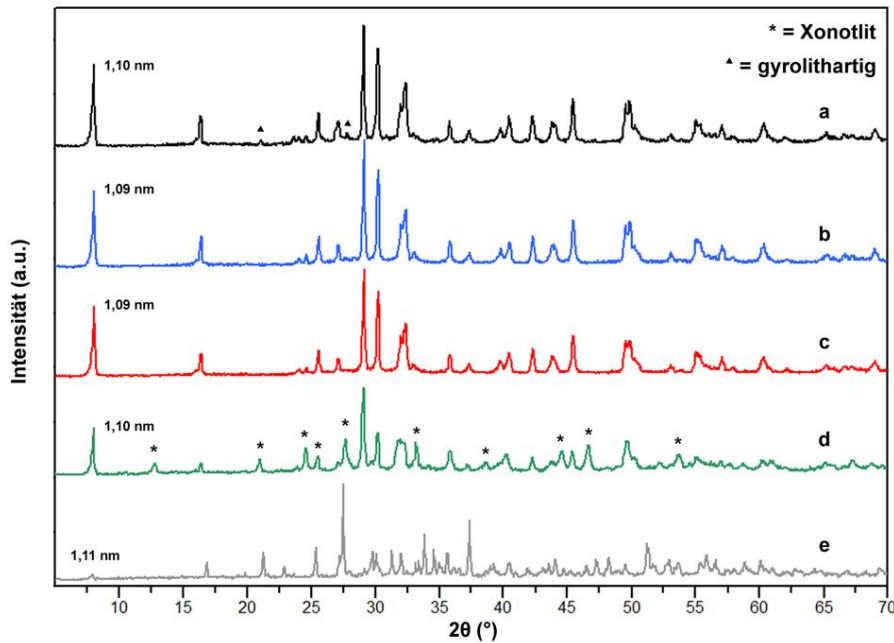


Abbildung 4-21: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der hydrothermalen Methode im Ofen mit Borosilicatglasbruchstücken als Si-Quelle; a: C/S<sub>0</sub> = 0,36; b: C/S<sub>0</sub> = 0,44; c: C/S<sub>0</sub> = 0,6; d: C/S<sub>0</sub> = 0,89; e: C/S<sub>0</sub> = 1,78; Fremdphase: Xonotlit: ICSD 151960.

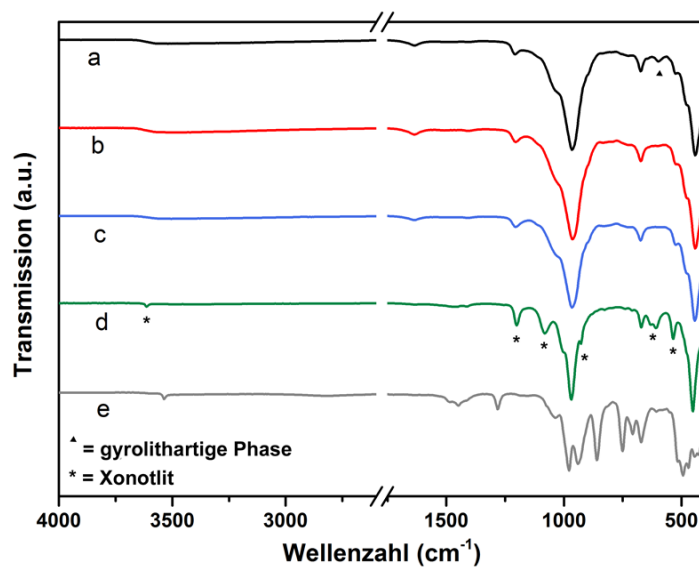


Abbildung 4-22: Infrarotspektren von Syntheseprodukten der hydrothermalen Methode im Ofen mit Borosilicatglasbruchstücken als Si-Quelle; a: C/S<sub>0</sub> = 0,36; b: C/S<sub>0</sub> = 0,44; c: C/S<sub>0</sub> = 0,6; d: C/S<sub>0</sub> = 0,89; e: C/S<sub>0</sub> = 1,78.

Die in Abbildung 4-22 d markierten Banden können den Strukturmerkmalen von Xonotlit zugewiesen werden, was mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen übereinstimmt. Für eine genaue Zuordnung der Banden zu den einzelnen Strukturmerkmalen von Xonotlit wird auf die Literatur verwiesen.[61] Wie auch

11 Å-Tobermorit weist Xonotlit eine Bande bei  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  auf, da auch die Xonotlit-Struktur als zentrales Element eine Dreierdoppelkette aus Si-O-Tetraedern besitzt.[61]

Das Spektrum der Probe mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 1,78 dagegen weist eine komplexe Anordnung von Banden im Bereich der Si-O-Schwingungen auf, die aufgrund des durch XRD-Untersuchungen festgestellten Gemischs aus verschiedenen Calciumsilicaten und Calciumsilicathydraten nicht explizit zugeordnet wurden.

Um die Bildung gyrolithartiger Strukturen in den Syntheseprodukten zu vermeiden, kann zur Synthese eine geringe Menge an kristallinem Produkt („Seeding“ mit 11 Å-Tobermorit, vgl. Synthesevorschrift Kapitel 3.2.1) zugegeben werden. Durch die Zugabe wird die Kristallisation der Tobermorit-Phase begünstigt bzw. beschleunigt (vgl. z. B. Seeding-Experimente an Zement mittels C-S-H-Phasen in [119]), wobei eine Reaktionszeit von 2 d unter diesen Synthesebedingungen ausreichend ist. Das in Abbildung 4-23 a dargestellte Röntgendiffraktogramm einer durch „Seeding“ hergestellten Probe weist keine Fremdphasenreflexe auf.

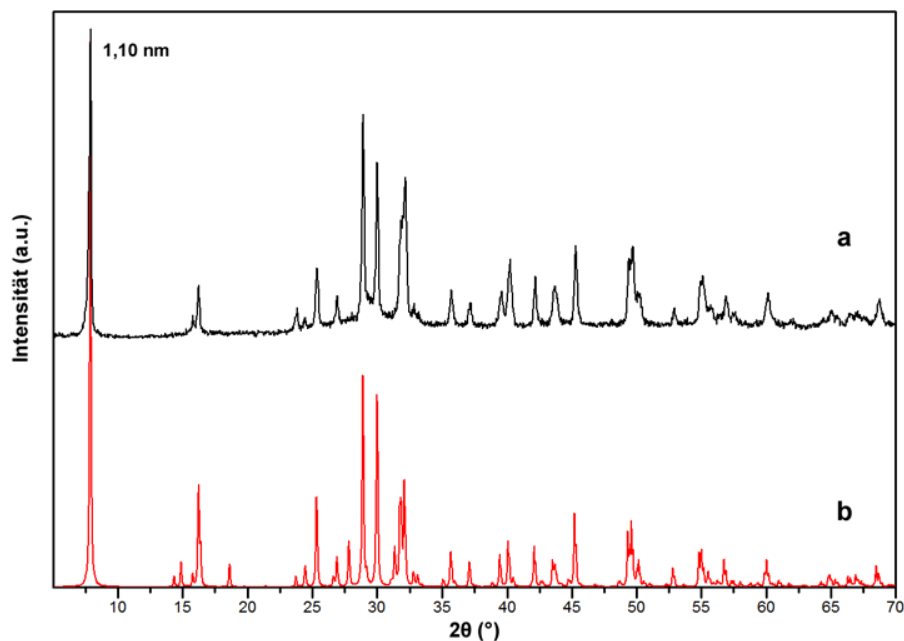


Abbildung 4-23: a: Röntgendiffraktogramm vom Syntheseprodukt der hydrothermalen Synthese im Ofen mit  $C/S_0 = 0,36$  (Seeding); Si-Quellen: Borosilicatglasbruchstücke +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (EDTA 1:100 bezogen auf Ca); b: simuliertes Diffraktogramm von anormalem 11 Å-Tobermorit, Daten aus ICSD-87690.

Zum Vergleich wurde aus den Strukturdaten von anormalem 11 Å-Tobermorit (ICSD-Eintrag 87690) ein Diffraktogramm simuliert.[48][51] Die Reflexlagen der synthetisierten Probe lassen sich alle denen des simulierten Diffraktogramms (Abbildung 4-23 b) zuordnen.

Um einen möglichen Einfluss der in Borosilicatglas zusätzlich zu Silicium vorhandenen Elemente auf die Ausbildung der kristallinen 11 Å-Tobermorit Phase zu evaluieren, wurden weitere Synthesen durchgeführt. Hierzu wurden die Elemente in Form ihrer oxidischen Verbindungen zugesetzt (vgl. Kapitel 3.2.1.4).

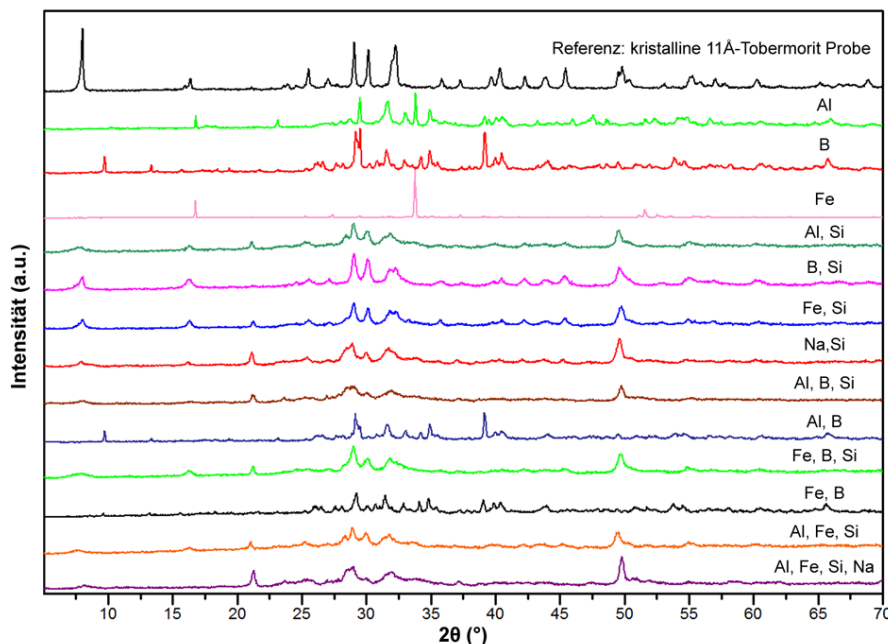


Abbildung 4-24: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der hydrothermalen Synthese mit Zusätzen entsprechend der Zusammensetzung von Borosilicatglas.

Ohne zusätzliches Silicium in Form von Kieselsäure (gekennzeichnet durch „Si“ in den Diffraktogrammen in Abbildung 4-24; Synthesevorschrift vgl. Kapitel 3.2.1.4) liegt der  $C/S_0$ -Wert bei 2,0. Eine Bildung von Tobermorit-Phasen kann anhand der Diffraktogramme bei diesem C/S-Verhältnis nicht beobachtet werden. Nur bei erhöhtem Si-Gehalt (niedrigerem C/S<sub>0</sub>-Verhältnis) sind Reflexe von 11 Å-Tobermorit in den Diffraktogrammen zu beobachten, wobei bei allen Proben mit erhöhtem Si-Gehalt auch immer gyrolithartige Strukturen entstanden sind. Im Vergleich zu der als Referenz in Abbildung 4-24 gezeigten hydrothermalen Probe war es, gemessen an der Reflexintensität und -breite, bei keiner Probe der Synthesereihe möglich, hochkristallines Tobermorit-Material zu synthetisieren. Ein positiver Effekt durch die Anwesenheit der in Borosilicatglas enthaltenen Elemente auf die Kristallinität der synthetisierten Proben kann somit nicht beobachtet werden.

Da anormaler 11 Å-Tobermorit unter thermischer Behandlung seinen Schichtabstand von 11 Å im Gegensatz zu normalem 11 Å-Tobermorit nicht ändert (vgl. Kapitel 2.2.2.1), wurden zusätzlich Kapillar-XRD-Messungen einer 11 Å-Probe unter Verwendung einer Temperatorkammer durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Diffraktogramme von Raumtemperatur bis 400 °C im Abstand von 50 °C gemessen. Diese sind in Abbildung 4-25 zusammengefasst und zeigen, dass sich der Basalreflex bei ~8 °2θ über den gesamten Temperaturbereich praktisch nicht verschiebt, was dem erwarteten Ver-

halten von anormalem 11 Å-Tobermorit entspricht. Eine Verschiebung zu höheren  $2\theta$  kann lediglich in geringem Maße bei den nachfolgenden Reflexen beobachtet werden, die Struktur bleibt allerdings über den gesamten Temperaturbereich stabil.

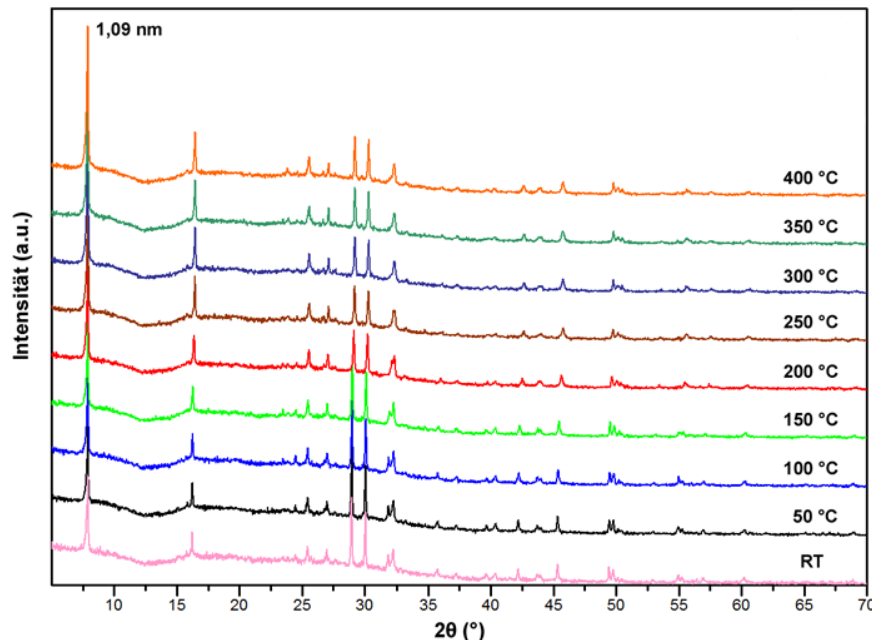


Abbildung 4-25: Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme vom Syntheseprodukt der hydrothermalen Synthese im Ofen mit  $C/S_0 = 0,36$ ; Si-Quellen: Borosilicatglasbruchstücke +  $SiO_2 \cdot xH_2O$ ; Messung von Raumtemperatur bis 400 °C in Glaskapillare.

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung und zur direkten Visualisierung der Struktur der synthetisierten 11 Å-Tobermorit Proben stellt die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. high resolution transmission electron microscopy; HRTEM) dar. Mit dieser Methode lassen sich die einzelnen Schichten der Tobermorit-Struktur aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit den Elementen der Verbindung direkt abbilden. Ein Problem stellt dabei zum einen die wahllose Orientierung der Kristallnadeln auf dem Probenträger (kohlebedampftes Cu-Grid), zum anderen die hohe Strahlempfindlichkeit von C-S-H-Phasen dar.

Da die Kristallnadeln erstens sehr dünn sein müssen, um Elektronentransparenz und damit ein detektierbares Elektronensignal zu gewährleisten und zweitens zur Visualisierung der Schichtabstände der Struktur mit diesen zum Elektronenstrahl ausgerichtet sein müssen, gestaltet sich das Finden einer geeigneten Stelle oftmals als schwierig. Des Weiteren kann eine geeignete Stelle anschließend nur für sehr kurze Zeit dem 200 kV-Elektronenstrahl des Geräts ausgesetzt bleiben, ohne die Struktur zu verändern bzw. zu zerstören. Grund hierfür ist wahrscheinlich die Aufheizung der Probe im Elektronenstrahl und die damit verbundene Zersetzung der Struktur durch Entfernen von gebundenen  $H_2O$  Molekülen in den Zwischenschichten. Grund für die Aufheizung wiederum ist die geringe thermische Leitfähigkeit der C-S-H-Phasen.[120]

In Abbildung 4-26 b ist ein Übersichtsbild einer konventionell hydrothermal synthetisierten Probe gezeigt. Darauf sind die einzelnen Tobermorit-Kristallnadeln zu erkennen, welche auf dem Kohlefilm des Cu-Grids aufliegen.

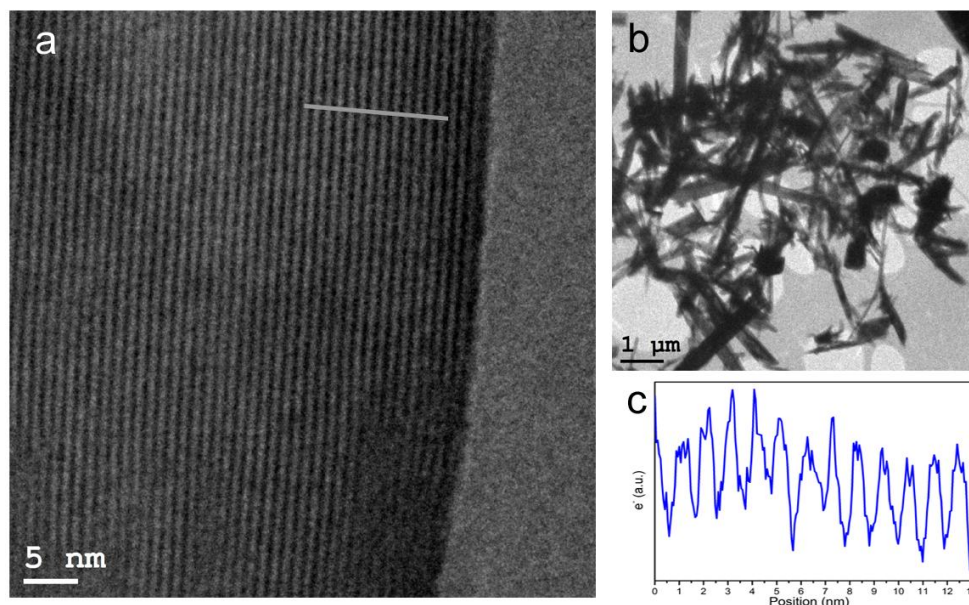


Abbildung 4-26: TEM-Aufnahmen eines hydrothermalen Syntheseprodukts (Ofen) mit  $C/S_0 = 0,36$  und Borosilicatglas +  $SiO_2 \cdot xH_2O$  als Si-Quelle (mit EDTA-Zusatz); a, b: Tobermorit-Kristallnadeln; c: Elektronendichteprofil des markierten Bereichs aus a.

Eine Aufnahme eines Bereichs einer einzelnen Kristallnadel ist in Abbildung 4-26 a dargestellt. Darauf kann aufgrund des Elektronenkontrasts deutlich der Aufbau der Tobermoritstruktur aus den einzelnen Schichten aus Dreierdoppelketten erkannt werden. Durch Auftragen des Elektronendichteprofils eines Bereichs der Aufnahme kann der Schichtabstand der Probe bestimmt werden (Abbildung 4-26 c, Profil aus a). Gemittelt über die gezeigten Schichten ergibt sich hier ein Abstand von  $\sim 11,2 \text{ \AA}$ , welcher übereinstimmt mit dem Wert, der über die Lage des Basalreflexes durch XRD-Messung der Probe bestimmt werden konnte (vgl. Reflex bei  $8,0^\circ 2\theta \rightarrow 11,0 \text{ \AA}$ ).

Um weitere Informationen hinsichtlich der Morphologie der synthetisierten Phasen zu erhalten, wurden Untersuchungen an einem Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope; AFM) durchgeführt (vgl. Kapitel 3.6.2). Die mittels TEMFIX Harz auf einen Probenträger fixierte Probe wurde dafür im sogenannten „tapping“-Modus mit einer AFM-Spitze abgerastert. Das über die Änderung der Schwingungsfrequenz des Cantilevers der AFM-Spitze erhaltene Signal gibt unter anderem Auskunft über die Topographie der Probe (vgl. Abbildung 4-27). Abbildung 4-27 a zeigt eine topographische Übersichtsaufnahme von etwa  $15 \times 15 \mu\text{m}$  einer konventionell hydrothermal im Ofen synthetisierten Probe.



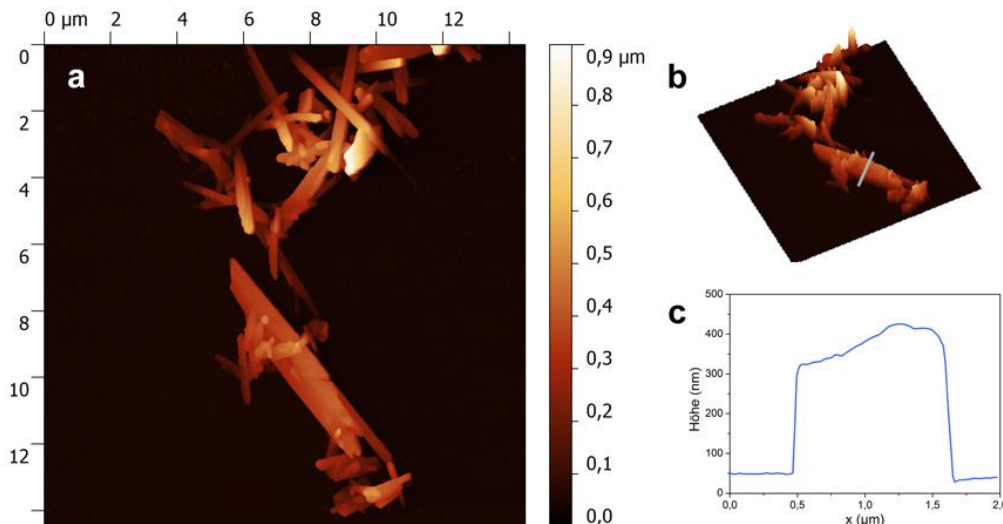


Abbildung 4-27: AFM-Aufnahmen (ACAFM) vom Syntheseprodukt der konventionellen hydrothermalen Methode mit  $C/S_0 = 0,36$  und Borosilicatglas +  $SiO_2 \cdot xH_2O$  als Si-Quelle (mit EDTA-Zusatz); a, b: Topographie-Aufnahmen von Tobermorit-Kristallnadeln; c: Höhenprofil des markierten Bereichs aus b.

Das in Abbildung 4-27 b (3D-Darstellung von a) grau markierte Höhenprofil ist in Abbildung 4-27 c aufgetragen. Daraus lässt sich eine Dicke der Kristallnadel von  $\sim 370$  nm bei einer Länge der Kristallnadel von  $\sim 7,6$   $\mu m$  bestimmen. Dies entspricht einem Längen-Dicke-Verhältnis von 20,5. Da anhand der Aufnahmen nicht festgestellt werden konnte in welcher Orientierung die Kristallnadel auf dem Probenträger aufliegt, kann aus der bestimmten Dicke kein Rückschluss auf die Anzahl der Schichten gezogen werden.

ICP-OES Messungen einer konventionell hydrothermal synthetisierten Probe (vgl. Abbildung 4-21 a) ergaben ein C/S-Verhältnis in der Probe von 0,63. Bei der von Merlino et al. ermittelten Summenformel  $(Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 5H_2O)$  für anormalen 11 Å-Tobermorit wäre theoretisch ein Wert von 0,67 zu erwarten.[51] Aufgrund des eingesetzten C/S-Verhältnisses von 0,36 sind hier vermutlich noch kleine Mengen des amorphen Si-Precursors im Produkt vorhanden, welche für die Abweichung von dem zu erwartenden Wert verantwortlich sind.

#### 4.2.2 Mikrowellensynthese

Produkte der hydrothermalen Mikrowellensynthese wurden ebenfalls anhand von XRD-, IR-, HRTEM- und AFM-Untersuchungen sowie ICP-OES Messungen charakterisiert.

Entscheidend bei der Synthese in der Mikrowelle ist die Auswahl der richtigen Si-Quelle, da diese maßgeblich die Bildung von kristallinem Tobermorit-Material beeinflusst. Um den Einfluss der Si-Quelle zu evaluieren wurden daher Versuche mit Quarz unterschiedlicher Korngröße, Borosilicatglas und Kieselsäure sowie Mischungen der genannten Edukte durchgeführt. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Ausbildung

einer kristallinen Tobermorit-Phase konnten mit Mischungen aus Kieselsäure mit einer weiteren Si-Quelle erreicht werden, wobei die Wahl dieser zusätzlichen Quelle die Ausbildung bzw. die Kristallinität der 11 Å-Tobermorit-Phase maßgeblich beeinflusst.

In Abbildung 4-28 sind einige Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten mit verschiedenen Si-Quellen bei einem eingesetzten C/S-Verhältnis von 0,36 dargestellt. Das XRD in Abbildung 4-28 a von einer Probe mit einer Mischung aus Quarz (Korngröße < 0,063 mm; vgl. Kapitel 3.2.2) und Kieselsäure als Si-Quelle bei einer Reaktionszeit von 8 h zeigt die Bildung von 11 Å-Tobermorit. Allerdings ist bei diesem C/S-Verhältnis auch noch eine große Menge an Edukt (kristallines Quarz) in der Probe vorhanden. Bei Verwendung einer Mischung aus Borosilicatglas und Kieselsäure bei gleicher Laufzeit von 8 h (Abbildung 4-28 b) ist dagegen nur ein sehr schwacher Basal-Reflex sichtbar, was für eine wenig geordnete Phase spricht. Ein weiteres Problem stellt die unvollständige Auflösung des Edukts (Borosilicatglas) dar. Aufgrund des röntgenamorphen Charakters des Glases sind diese Rückstände allerdings nicht mittels XRD identifizierbar, sondern lediglich optisch im erhaltenen Produkt zu sehen.

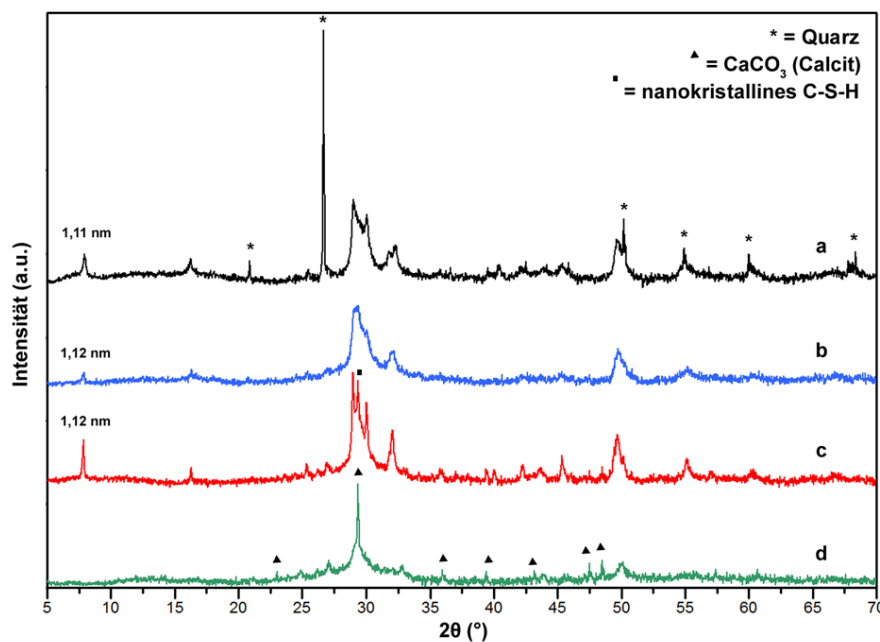


Abbildung 4-28: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Mikrowellensynthese unter Verwendung verschiedener Si-Quellen mit  $C/S_0 = 0,36$ ; a: Quarz +  $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; b: Borosilicatglas +  $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; c: Borosilicatglas +  $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 12 h; d:  $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; Fremdphasen: Quarz (PDF-2 85-796), Calcit (PDF-2 72-1937).

Durch Verlängerung der Laufzeit von 8 auf 12 h (Abbildung 4-28 c) kann die Kristallinität deutlich gesteigert werden. Allerdings tritt hier ein Reflex bei  $\sim 29,5^\circ 2\theta$  ( $3,03 \text{ \AA}$ ) auf, welcher auf die Bildung von nanokristallinem C-S-H hindeutet (vgl. Kapitel 4.1). [121][122] Eine eindeutige Zuordnung ist allerdings nicht möglich, da auch geringe Mengen an Calcit in der Probe nachgewiesen werden können. Die  $CaCO_3$ -Modifikation weist ebenfalls einen Reflex in diesem Bereich auf.

Durch die Verwendung von Kieselsäure als alleinige Si-Quelle für die Synthese kann keine Bildung einer Tobermorit-Phase beobachtet werden. Es tritt wiederum ein breiter Reflex bei  $\sim 29,5^\circ 2\theta$  ( $3,03 \text{ \AA}$ ) sowie weitere Reflexe einer Calcit-Phase auf. Demnach wurde vermutlich neben  $\text{CaCO}_3$  auch hier nanokristallines C-S-H gebildet. Aufgrund des fehlenden Basalreflexes kann auf eine ungeordnete Phase ohne größere Bereiche mit schichtartigem Aufbau geschlossen werden.

Die aufgenommenen IR-Spektren der Syntheseprodukte zeigen die bereits in Kapitel 4.2.1 erläuterten typischen Banden für C-S-H-Phasen im Bereich zwischen  $400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  für die Schwingungen der Deformation der Si-O-Tetraeder bei  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ , die Si-O-Si-Bending-Schwingungen bei  $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$  und die Si-O-Schwingungen der  $\text{Q}^2$ -Tetraederstruktureinheiten bei  $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4-29). Alle Spektren weisen schwache Banden im Bereich der  $\nu_3$ -Schwingung von  $\text{C-O}_3^{2-}$  auf ( $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Ref. [111]) sowie eine schwache Bande bei  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ , welche durch in der Verbindung vorhandenes Wasser verursacht wird. Die schwache Bande im Bereich von  $3000\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich der O-H-Schwingung der C-S-H-Struktur zuordnen.

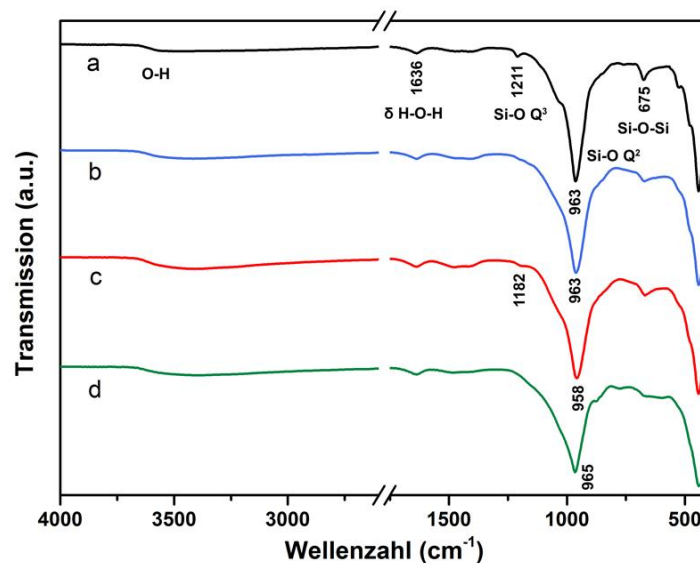


Abbildung 4-29: Infrarotspektren von Produkten der Mikrowellensynthese unter Verwendung verschiedener Si-Quellen mit  $\text{C/S}_0 = 0,36$ ; a: Quarz +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 8 h; b: Borosilicatglas +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 8 h; c: Borosilicatglas +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 12 h; d:  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 8 h.

Die für  $11 \text{ \AA}$ -Tobermorit aufgrund der Dreierdoppelkettenstruktur charakteristische Si-O-Schwingung der  $\text{Q}^3$ -Tetraedereinheiten (charakteristisch für Silicatdoppelketten; vgl. Abbildung 4-20) bei  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  kann hingegen nur bei den Proben in Abbildung 4-29 a und c beobachtet werden. Diese Proben zeigen auch in den XRD-Untersuchungen die höchste Kristallinität (Abbildung 4-28). Ebenfalls weisen nur diese beiden Proben eine erkennbare Schulter bei  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  auf, was ebenfalls auf eine hohe Ordnung der Struktur schließen lässt. Die Schwingung kann der asymmetrischen Streckschwingung der  $\text{Q}^2$ -Tetraedereinheiten zugeordnet werden.

Weitere Synthesen wurden mit Quarz der Korngröße 0,2-0,8 mm, Quarzglas und Kieselgel60 (Korngröße 0,063- 0,2 mm) als Si-Quelle bei eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,36 durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2.2). Die zugehörigen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 4-30 dargestellt. Bei Verwendung des Quarzes mit größerer Korngröße (Abbildung 4-30 a) ist ein sehr schwacher Reflex im Bereich des Basalabstands der Tobermoritstruktur bei  $\sim 8,3^\circ 2\theta$  zu beobachten, ansonsten ist kein Hinweis auf die Ausbildung dieser Strukturen anhand der XRDs zu erkennen. Die genannten Si-Precursoren wurden daher nicht für weitere Synthesen verwendet.

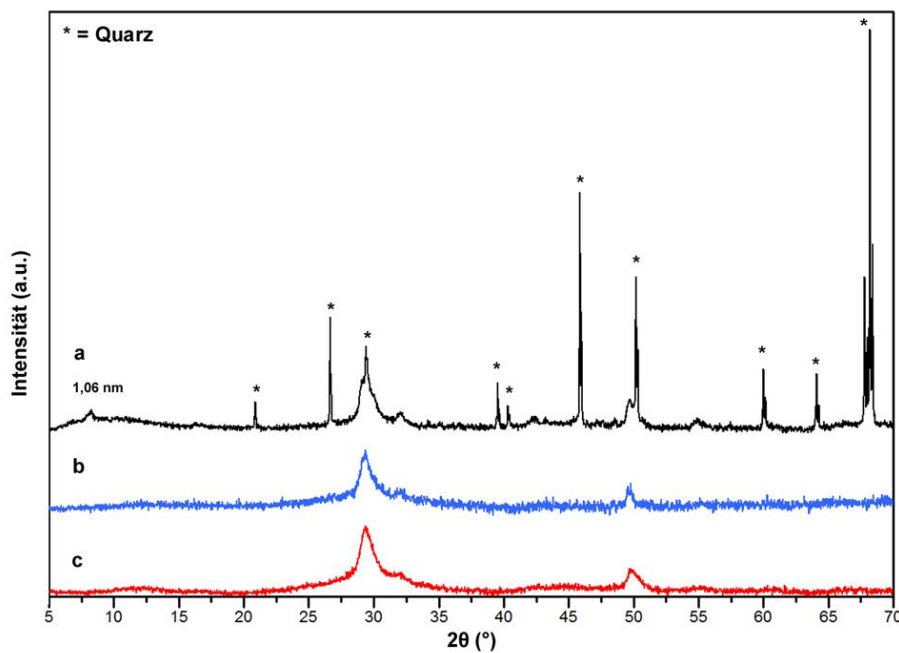


Abbildung 4-30: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Mikrowellensynthese unter Verwendung verschiedener Si-Quellen mit  $C/S_0 = 0,36$ ; a: Quarz (Korngröße 0,2-0,8 mm) +  $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; b: Quarzglasbruchstücke +  $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; c: Kieselgel60 (Korngröße 0,063-0,2 mm) +  $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; Fremdphase: Quarz (PDF-2 85-796).

HRTEM-Untersuchungen der Synthesereihe aus Abbildung 4-28 zeigen zum einen die für 11 Å-Tobermorit typischen nadelförmigen Kristalle, andererseits sind auf den Aufnahmen auch Strukturen amorphon Charakters zu erkennen (Abbildung 4-31 und Abbildung 4-32). Diese Bereiche weisen eine folienartige („Crumpled foil“, vgl. Abbildung 4-3/Abbildung 4-9) Morphologie, ähnlich der bei nanokristallinen C-S-H-Phasen beobachteten Strukturen, auf. Bei Verwendung von Borosilicatglas + Kieselsäure (12 h Laufzeit) sowie bei Verwendung von reiner Kieselsäure als Si-Quelle korreliert diese Beobachtung mit dem Auftreten des Reflexes von nanokristallinem C-S-H im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 4-28 c, d).

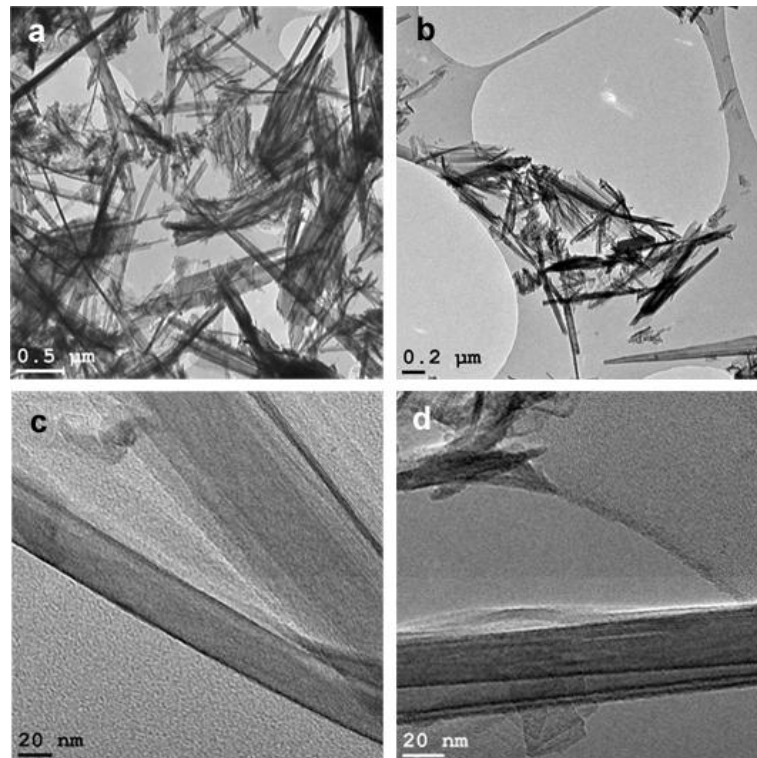


Abbildung 4-31: TEM-Aufnahmen von Produkten der Mikrowellensynthese unter Verwendung verschiedener Si-Quellen mit  $C/S_0 = 0,36$ ; a, c: Quarz +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 8 h; b, d: Borosilicatglas +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 8 h.

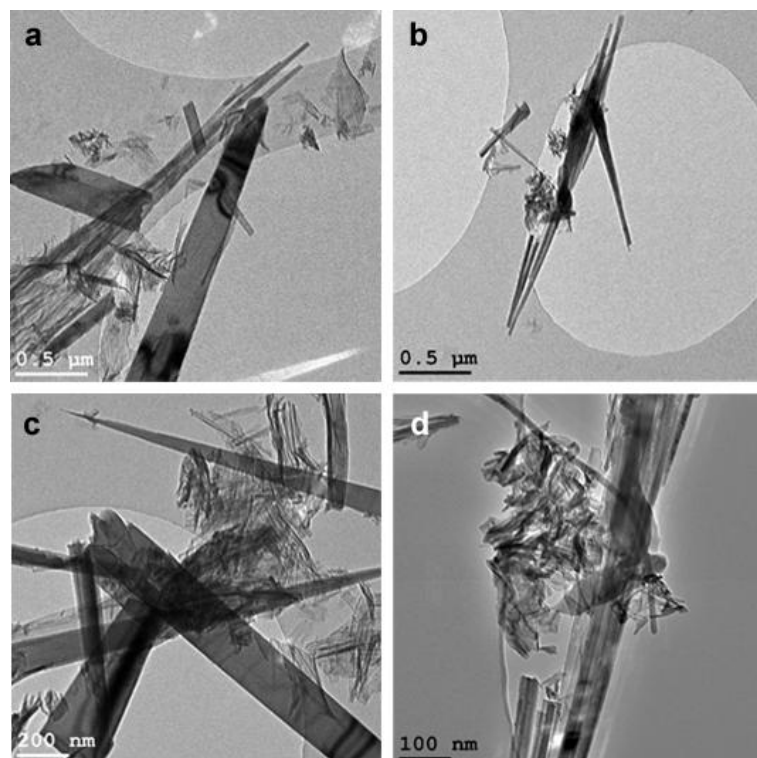


Abbildung 4-32: TEM-Aufnahmen von Produkten der Mikrowellensynthese unter Verwendung verschiedener Si-Quellen mit  $C/S_0 = 0,36$ ; a, c: Borosilicatglas +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 12 h; b, d:  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 8 h.

Die in Abbildung 4-32 b und d gezeigte Probe unter Verwendung von reiner Kieselsäure als Si-Quelle weist nadelartige Strukturen auf, bei denen es sich aufgrund des nicht vorhandenen Basalreflexes in XRD-Messungen (Abbildung 4-28 d) und der fehlenden Bande bei  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  im gemessenen IR-Spektrum (Abbildung 4-29 d) nicht um dreidimensional aus Dreierdoppelketten aufgebauten 11 Å-Tobermorit handeln kann.

Nachdem sich bei möglichst kurzer Reaktionszeit (8 h) Mischungen aus Quarz ( $\text{KG} < 0,063\text{ mm}$ ) und Kieselsäure als am besten geeignete Si-Quellen zur Synthese kristalliner Tobermorit-Phasen identifizieren ließen, wurden weitere Synthesereihen durchgeführt, um den Einfluss des eingesetzten C/S-Verhältnisses zu evaluieren. Hierzu wurden Ansätze mit Verhältnissen von 0,36 bis 0,83 durchgeführt.

Röntgendiffraktogramme der Synthesereihe sind in Abbildung 4-33 dargestellt, wobei in allen Fällen eine Ausbildung von kristallinem 11 Å-Tobermorit zu beobachten ist. Die Kristallinität, gemessen an der Breite und Intensität der Reflexe, ist allerdings geringer als bei den bereits vorgestellten Syntheseprodukten der konventionellen hydrothermalen Methode. Bei allen evaluierten C/S<sub>0</sub>-Verhältnissen sind Reste von nicht umgesetztem Quarz anhand der markierten Reflexe in den XRDs zu beobachten. In der Reihe von C/S<sub>0</sub> = 0,36-0,6 nimmt die Intensität der Quarz-Reflexe deutlich ab (Abbildung 4-33 a-c). Ab C/S<sub>0</sub> = 0,83 entsteht zusätzlich zur Tobermorit-Phase auch nanokristallines C-S-H (Abbildung 4-33 d, e), was anhand des sich ausbildenden Reflexes bei  $\sim 29,5^\circ 2\theta$  ( $3,03\text{ Å}$ ) zu erkennen ist (vgl. Kapitel 4.1).[121][122] Der geringste Anteil an Rest-Quarz bei ansonsten phasenreiner Synthese von 11 Å-Tobermorit ist daher bei einem eingesetzten C/S-Verhältnis von 0,6 zu beobachten.

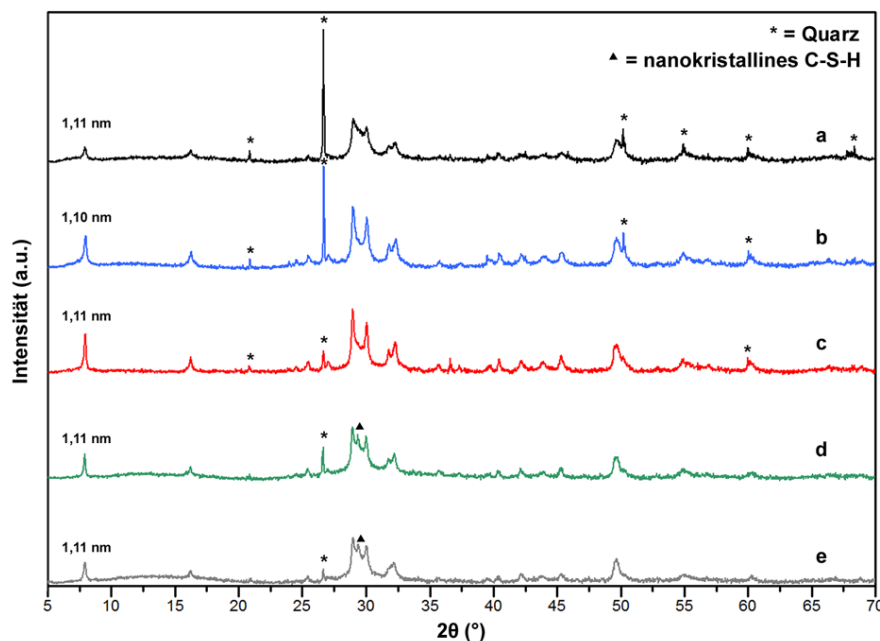


Abbildung 4-33: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Mikrowellensynthese mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,36-0,83 unter Verwendung von Quarz +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  als Si-Quelle; a: C/S<sub>0</sub> = 0,36; b: C/S<sub>0</sub> = 0,44; c: C/S<sub>0</sub> = 0,60; d: C/S<sub>0</sub> = 0,70; e: C/S<sub>0</sub> = 0,83; Fremdphase: Quarz (PDF-2 85-796).

Infrarotspektroskopische Aufnahmen der Syntheseriehe zeigen Banden, die 11 Å-Tobermorit zugeordnet werden können (Abbildung 4-34). Eine Unterscheidung der sich teilweise bildenden nanokristallinen C-S-H-Phasen und der Quarz-Phase von dem Hauptprodukt der Synthese ist aufgrund der nahezu identischen Lage der stärksten Banden der Si-O-Schwingungen und der damit verbundenen Überlagerung nicht möglich. Alle Spektren der Syntheseriehe zeigen die für 11 Å-Tobermorit charakteristische Bande bei  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  der  $Q^3$ -verknüpften Tetraedereinheiten der Dreierdoppelkettenstruktur, wobei die Bande bei den Proben mit  $C/S_0 = 0,44$  bzw.  $0,6$  (Abbildung 4-34 b, c) am stärksten ausgeprägt ist.

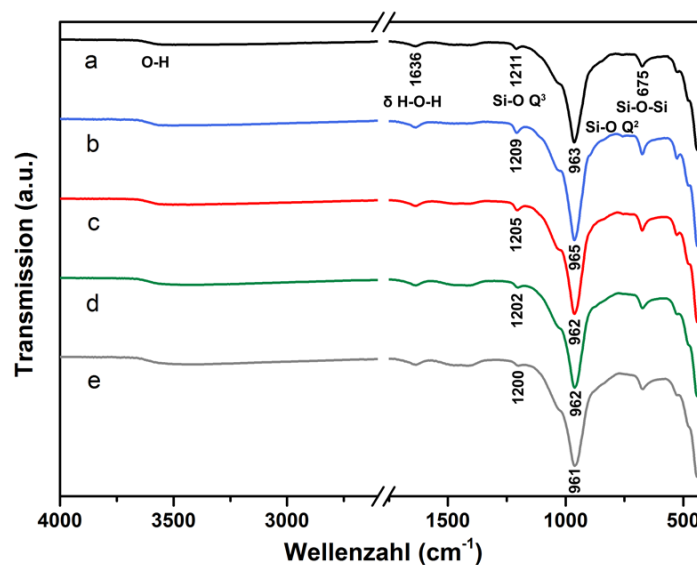


Abbildung 4-34: Infrarotspektren von Produkten der Mikrowellensynthese mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,36-0,83; a:  $C/S_0 = 0,36$ ; b:  $C/S_0 = 0,44$ ; c:  $C/S_0 = 0,60$ ; d:  $C/S_0 = 0,70$ ; e:  $C/S_0 = 0,83$ .

HRTEM-Untersuchungen an der synthetisierten Probe mit  $C/S_0 = 0,6$  zeigen die typischen Kristallnadeln von 11 Å-Tobermorit sowie die im vorherigen Abschnitt bereits beschriebenen amorphen Partikel (Abbildung 4-35 b). Die einzelnen Schichten der Tobermoritstruktur konnten auch hier visualisiert werden (Abbildung 4-35 a), wobei der Schichtabstand mit Hilfe des Elektronendichteprofiles in Abbildung 4-35 c über den gezeigten Bereich zu  $\sim 11,6 \text{ Å}$  bestimmt werden konnte. Dieser Wert liegt um ca.  $0,5 \text{ Å}$  über dem mittels XRD anhand des Basalreflexes der Verbindung bestimmten Werts von  $11,1 \text{ Å}$ .

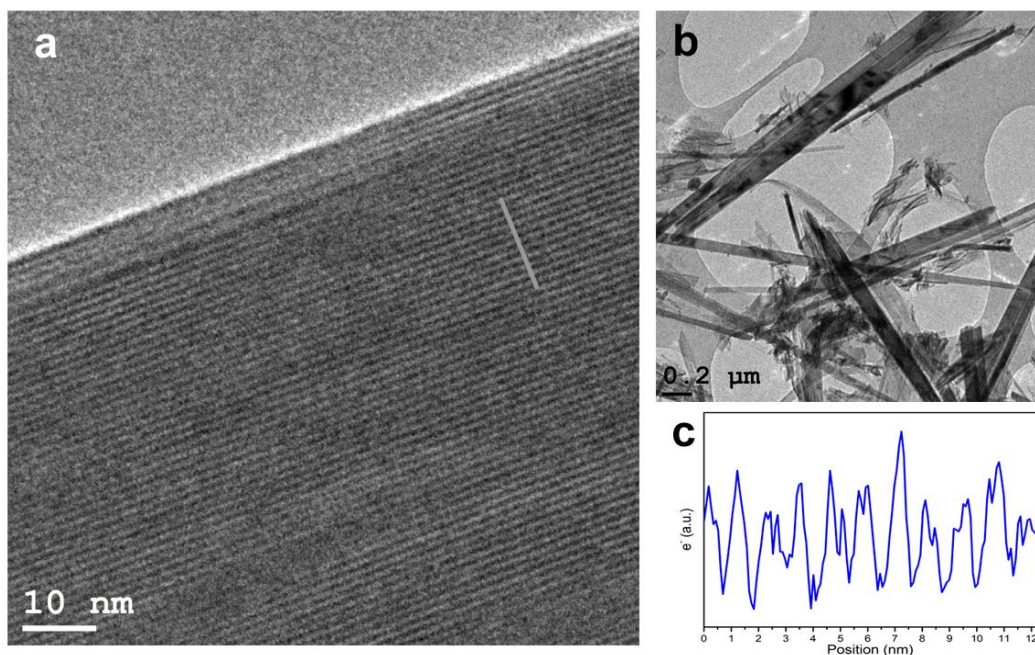


Abbildung 4-35: TEM-Aufnahmen vom Produkt der Mikrowellensynthese mit  $C/S_0 = 0,60$  und Quarz +  $SiO_2 \cdot xH_2O$  als Si-Quelle; a, b: Tobermorit-Nadeln; c: Elektronendichteprofil des markierten Bereichs aus a.

In Abbildung 4-36 sind topographische Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen einer via mikrowellengestützter Synthese hergestellten Probe gezeigt. Analog zu den bereits diskutierten Ergebnissen der XRD- und HRTEM-Untersuchungen sind hier nadelförmige Kristalle der Tobermoritstruktur, umgeben von amorphen Partikeln, zu erkennen.

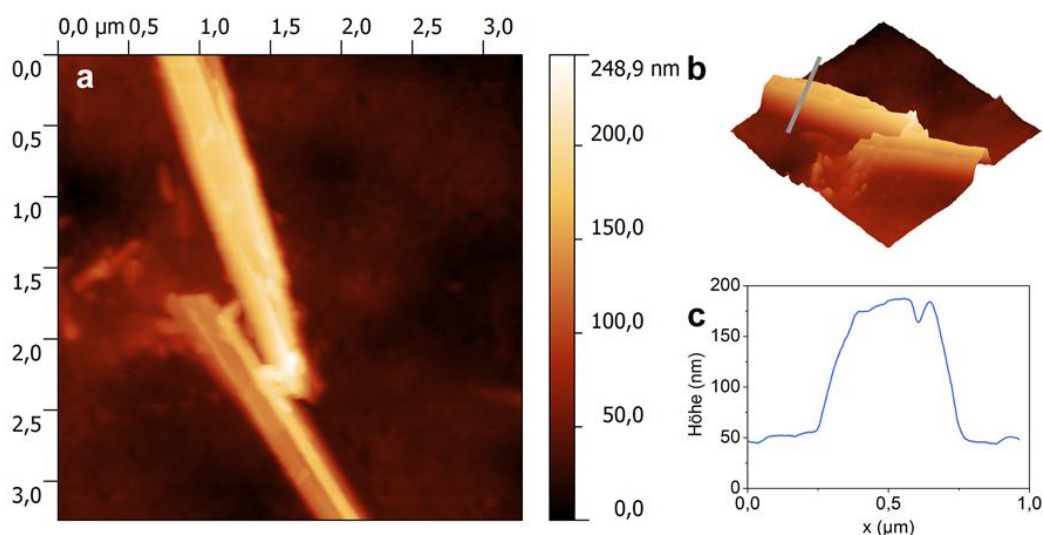


Abbildung 4-36: AFM-Aufnahmen (contact mode) vom Syntheseprodukt der mikrowellenunterstützten Methode mit  $C/S_0 = 0,60$  und Quarz +  $SiO_2 \cdot xH_2O$  als Si-Quelle; a, b: Topographie-Aufnahmen von Tobermorit-Kristallnadeln mit amorphen Partikeln; c: Höhenprofil des markierten Bereichs aus b.



Aus dem in Abbildung 4-36 c gezeigten Höhenprofil der Kristallnadel aus Abbildung 4-36 b lässt sich, bei einer Länge der Kristallnadel von 3,9  $\mu\text{m}$ , eine Höhe von  $\sim 130$  nm bestimmen (eine vollständige Abbildung der zur Messung verwendeten Kristallnadel ist im Anhang gezeigt; Abbildung A-1).

Die Probe unter Verwendung von Quarz und Kieselsäure als Si-Quelle mit  $C/S_0 = 0,6$  wurde hinsichtlich ihres tatsächlich vorliegenden C/S-Verhältnisses nach der Synthese mit ICP-OES untersucht. Der dabei ermittelte Wert von  $C/S = 0,74$  liegt höher als der theoretisch zu erwartende Wert für anormalen 11 Å-Tobermorit von  $C/S = 0,67$  (Summenformel:  $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nach Merlino et al.[51]). Diese Abweichung kommt vermutlich durch den beobachteten geringen Anteil an amorphem C-S-H in den Syntheseprodukten der mikrowellengestützten Synthese zustande. Geht man von einem C/S-Verhältnis von schlecht geordneten C-S-H-Phasen von 0,9-1,4 aus (vgl. Kapitel 2.2.4; [61]), wird der Gesamt-C/S-Wert der Probe durch Entstehung dieser Phasen immer erhöht.

### 4.3 Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Die Ergebnisse der Charakterisierung reiner nanokristalliner und kristalliner C-S-H-Phasen, unter Verwendung der in Kapitel 3 vorgestellten Syntheserouten, sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

#### 4.3.1 Ergebnisse der Synthese nanokristalliner C-S-H-Phasen

Die Synthese von nanokristallinen C-S-H-Phasen wurde anhand von verschiedenen Methoden (direkte Methode mit TEOS +  $\text{CaCl}_2$  bei RT; puzzolanische Methode mit  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  bei 50 °C; Fällungsmethode mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei 60 °C; alternative Fällungsmethode mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$  bei RT) erfolgreich durchgeführt. Eine Zusammenfassung der angewandten Syntheserouten und deren Eignung für weiterführende Untersuchungen hinsichtlich Reaktionszeit, Kristallinität, Eignung der Reaktionsbedingungen für Interkalationsexperimente und Syntheseaufwand ist in Tabelle 4-1 dargestellt.

Die Charakterisierung anhand von XRD-Untersuchungen zeigt die typischen breiten Reflexe für C-S-H-Phasen geringer Ordnung, wobei jeweils Basalreflexe der Schichtverbindungen zwischen  $d = 11,0$ - $12,5$  Å auftreten. Die Kristallinität der synthetisierten Phasen ist dabei, gemessen an Breite und Intensität des Basalreflexes, unter Verwendung der direkten Methode ( $C/S_0 = 0,66$  bzw. 1,5) sowie der Fällungsmethode ( $C/S_0 = 0,83$  bzw. 1,5) und der alternativen Fällungsmethode ( $C/S_0 = 1,5$  bzw. 2,0) am höchsten ausgeprägt (vgl. Tabelle 4-1). IR-Untersuchungen zeigen die charakteristischen Banden der Schwingungen der Si-O-Einheiten der C-S-H-Struktur, sowie der O-H-Einheiten von O-H-Gruppen in den Zwischenschichten der Struktur, bzw. von  $\text{H}_2\text{O}$ . [111][31] Anhand von TEM- und AFM-Aufnahmen wurde abschließend die Morphologie der Phasen untersucht. Es zeigt sich die typische „Crumpled foil“-Morphologie nanokristalliner C-S-H-Phasen, welche nach

Richardson et al. einem Tobermorit-basierten Strukturmodell zugeordnet werden kann.[80][87][112] Topographische AFM-Aufnahmen der C-S-H-Partikel weisen, übereinstimmend mit Literaturdaten, Höhen der Partikel von 2-7 nm auf.[79] Durch EDX-Untersuchungen konnten die tatsächlichen C/S-Verhältnisse der Proben bestimmt werden. Die Werte liegen für die verschiedenen Syntheserouten bei eingesetztem C/S-Verhältnis von 1,5 zwischen 1,10 und 1,16. Diese Werte fallen in den für C-S-H(I) (vgl. Kapitel 2.2.4) typischen Bereich von 0,9-1,4.[61]

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der evaluierten Syntheserouten nanokristalliner C-S-H-Phasen<sup>9</sup>

	C/S <sub>0</sub>	Veränderte Bedingungen zur Standardvorschrift	Reaktionszeit	Kristallinität	Eignung für Interkalationsversuche	Syntheseaufwand
<b>Direkte Methode</b>	0,66		+	+	+	+
	0,83		+	o	+	+
	1,5		+	-	+	+
	1,5	Base: KOH	+	+	+	+
	1,5	Base: LiOH	+	+	+	+
	1,5	LM: H <sub>2</sub> O	+	+	+	+
<b>Puzzolanische Methode</b>	0,83		-	o	o	-
<b>Fällungsmethode</b>	0,83		-	+	o	o
	1,5		-	+	o	o
<b>Alternative Fällungsmethode</b>	0,83		o	o	o	+
	1,5		o	+	o	+
	2,0		o	+	o	+

Die Eignung der Syntheseroute für spätere Interkalationsversuche wurde anhand der Reaktionszeit und der eingesetzten Edukte bestimmt (vgl. Tabelle 4-1). Die Wahl fällt hier, aufgrund der Reaktionszeit von nur 15-20 h bei Raumtemperatur, auf die direkte Methode, die mit ihren Edukten (Tetraethylorthosilicat und CaCl<sub>2</sub>) wohldefinierte Precursoren bietet. Die direkte Synthese wurde mit verschiedenen C/S<sub>0</sub>-Verhältnissen und unter Verwendung von Ethanol und Wasser als Lösemittel erfolgreich durchgeführt. Somit können sowohl wasserlösliche organische Verbindungen als auch organische Silanverbindungen als Interkalat verwendet werden. Aufgrund des C/S-Verhältnisses von C-S-H-Phasen in hydratisierten Zementmischungen von 1,5-1,7 sind weitere Synthesen von nanokristallinen, modifizierten C-S-H-Phasen in den folgenden Kapiteln hauptsächlich mit einem eingesetzten C/S-Verhältnis von 1,5 umgesetzt worden.[109]

<sup>9</sup> Jeweils relative Einordnung zueinander: o = Referenz, + = relativ bessere Bewertung, - = relativ schlechtere Bewertung.

### 4.3.2 Ergebnisse der Synthese kristalliner C-S-H-Phasen

Die Ergebnisse der Charakterisierung konventionell hydrothermal synthetisierter Produkte zeigen, dass es möglich ist, phasenreines, hochkristallines 11 Å-Tobermorit herzustellen. Eine Zusammenfassung der evaluierten Syntheseparameter und deren Auswirkung auf die Kristallinität des Produkts und die Bildung von Fremdphasen ist in Tabelle 4-2 gezeigt. Die Bildung von Fremdphasen wird dabei sowohl durch die Wahl der Si-Precursoren als auch durch das eingesetzte C/S-Verhältnis beeinflusst (vgl. Tabelle 4-2). Während bei der Verwendung von Kieselsäure als alleinige Si-Quelle keine signifikante Bildung von 11 Å-Tobermorit beobachtet werden konnte, ist die Synthese mit Mischungen aus Borosilicatglas/Quarz mit Kieselsäure oder reinem Borosilicatglas/Quarz erfolgreich. Diese Ergebnisse stimmen mit früheren Untersuchungen von Chan et al. überein, welche ebenfalls eine Verbesserung der Kristallinität durch Verwendung von Mischungen von Kieselsäure mit Quarz beobachten konnten.[86]

Tabelle 4-2: Zusammenfassung der evaluierten Syntheseparameter der hydrothermalen Synthese mittels Ofen und Mikrowelle<sup>10</sup>

	C/S <sub>0</sub>	Kommentar	Reaktionszeit	Kristallinität	Si-Quelle(n)	Fremdphasen
Hydrothermal Ofen	0,36	EDTA (1:100)	1 w	++	Glas, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	o
	0,36	EDTA (1:100)	1 w	-	SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	-
	0,36		1 w	++	Glas, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	o
	0,36		1 w	++	Glas	o
	0,44		1 w	++	Glas	+
	0,60		1 w	++	Glas	+
	0,89		1 w	+	Glas	-
	1,78		1 w	o	Glas	--
	0,36	Seeding, EDTA (1:100)	2 d	++	Glas, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	+
Hydrothermal Mikrowelle	0,36	Quarz: KG<0,063 mm	8 h	o	Quarz, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	-
	0,36		8 h	o	Glas, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	+
	0,36		12 h	o	Glas, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	o
	0,36		8 h	-	SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	o
	0,36	Quarz: KG 0,2-0,8 mm	8 h	-	Quarz, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	-
	0,36	Quarzglasbruchstücke	8 h	-	Quarzglas, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	+
	0,36	Kieselgel: KG 0,063-0,2 mm	8 h	-	Kieselgel, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	+
	0,44	Quarz: KG<0,063 mm	8 h	+	Quarz, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	-
	0,60	Quarz: KG<0,063 mm	8 h	+	Quarz, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	o
	0,70	Quarz: KG<0,063 mm	8 h	o	Quarz, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	-
	0,83	Quarz: KG<0,063 mm	8 h	o	Quarz, SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	o

<sup>10</sup> Jeweils relative Einordnung zueinander: o = Referenz, + = relativ bessere Bewertung, ++ = relativ beste Bewertung, - = relativ schlechtere Bewertung, -- = relativ schlechteste Bewertung; Fremdphasen: + = keine Fremdphasen im Produkt.

Für die Ausbildung hochkristalliner Phasen scheint die langsame Auflösung der Si-Quelle eine entscheidende Rolle zu spielen. Nach Chan et al. bildet sich aus der Ca-Quelle (bei den hier gezeigten Synthesen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und Kieselsäure eine Ca-reiche C-S-H-Phase. Unter den hydrothermalen Bedingungen im alkalischen Milieu löst sich der Quarz nur langsam und reagiert mit dieser C-S-H-Phase zu Tobermorit.[86]

Synthesen unter Verwendung von Borosilicatglas als Si-Quelle scheinen nach dem gleichen Mechanismus abzulaufen. Nach Perera et al. löst sich das Glas bei hohen pH-Werten langsam unter Freisetzung von  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ -Ionen (Ref. [123]), welche in Lösung als Si-Quelle für die Bildung der kristallinen Spezies zur Verfügung stehen. Die langsame Auflösung des Borosilicatglases sorgt wahrscheinlich, wie schon bei Verwendung von Quarz als Si-Quelle, für die Ausbildung hochkristalliner Phasen. Diese Hypothese wird durch Versuche mit Mischungen aus Kieselsäure und den oxidischen Äquivalenten der Bestandteile des Borosilicatglases bestätigt. Hier konnte kein positiver Einfluss auf die Kristallinität des entstehenden Tobermoritmaterials festgestellt werden.

Durch die lange Laufzeit der Reaktion von 1 Woche ist die Synthese mit Borosilicatglas auch ohne Zugabe von Kieselsäure möglich. Um phasenreine 11 Å-Tobermorit Phasen herzustellen sind dabei C/S-Verhältnisse der eingesetzten Edukte von 0,44 und 0,6 geeignet (vgl. Tabelle 4-2).

Bei Verwendung der mikrowellengestützten Synthese ist die Darstellung kristalliner C-S-H-Phasen dagegen, aufgrund der sehr kurzen Laufzeit von 8 h, ohne Zugabe von Kieselsäure nicht zielführend. Synthesen mit Borosilicatglas als Si-Quelle zeigen zwar die Ausbildung von 11 Å-Tobermorit Phasen, allerdings sind selbst bei Laufzeiten von 12 h große Teile des Si-Precursors ungelöst. Auch bei Verwendung von kristallinem Quarz verschiedener Korngröße bleibt ein Teil des Edukts ungelöst und liegt im Syntheseprodukt vor. Dabei wurden die besten Ergebnisse hinsichtlich möglichst geringer Fremdphasenverunreinigung bei Verwendung von Quarz mit Korngröße  $< 0,063$  mm und einem eingesetzten C/S-Verhältnis von 0,6 erreicht (vgl. Tabelle 4-2). Bei niedrigeren C/S-Verhältnissen ist sowohl die Kristallinität der entstehenden Tobermorit Phasen geringer als auch der Anteil an nicht umgesetztem Quarz höher. Bei höheren C/S-Verhältnissen nimmt die Kristallinität der Phasen ebenfalls ab und es entsteht nanokristallines C-S-H-Material als Nebenprodukt.

## 5 Charakterisierung von Hybridmaterialien

Aus verschiedenen Organosilanen wurden mit Ca-Precursoren Hybridmaterialien synthetisiert (vgl. Kapitel 3.3). Ziel war hier der Aufbau von netzwerkartigen, kristallinen Strukturen, welche kovalente Bindungen der organischen Reste an das anorganische Material aufweisen. Dieses Ziel sollte durch die Verwendung von Triethoxysilylfunktionalisierten Verbindungen realisiert werden.

Hauptsächlich kamen als Organosilan-Precursoren 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTESB), 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTESBP) und n-Octyltriethoxysilan (n-OTES) zum Einsatz, wobei Ansätze sowohl mittels einer modifizierten Synthesevorschrift nach der direkten Synthese von C-S-H-Phasen (vgl. Kapitel 3.3.2) als auch solvothermal, durch Mikrowellensynthese bzw. im Heizblock (vgl. Kapitel 3.3.3 und 3.3.4), durchgeführt wurden. Als Ca-Quelle wurden hierfür Calciumacetat ( $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ), Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) und Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) verwendet.

### 5.1 Hybridmaterialien mittels direkter Methode

Für Hybridmaterialien, welche in Anlehnung an die direkte Methode reiner C-S-H-Phasen synthetisiert wurden, kam als Ca-Quelle ausschließlich  $\text{CaCl}_2$  zum Einsatz. Die verwendeten Organosilane wurden in ethanolischer Lösung mit 0,1 M HCl vorhydrolysiert und anschließend im alkalischen Milieu ( $\text{pH} = 13$ ) bei Raumtemperatur umgesetzt. Zur Charakterisierung der Proben wurden XRD-, IR-, TEM-, und EDX-Untersuchungen durchgeführt.

Die Synthese von Hybriden mittels dieser Syntheseroute wurde erstmals von Minet et al. beschrieben und mit einigen Organosilanen durchgeführt.[18] Die resultierenden Hybride sind seither von wissenschaftlichem Interesse, da sie durch Selbstorganisation entstehen und damit interessante Verbindungen für funktionale Nanomaterialien darstellen (siehe z. B. Patil et al. und Valtchev et al.).[124][125] Die Verwendung von aromatischen Organosilanen mit beidseitiger Triethoxysilyl-Funktionalisierung (1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol bzw. 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl, vgl. Kapitel 3.5) wurde bisher nach bestem Wissen in der Literatur nicht beschrieben.

#### 5.1.1 Hybride mit n-Octyltriethoxysilan

Synthesen mit n-Octyltriethoxysilan wurden mit verschiedenen eingesetzten C/S-Verhältnissen getestet. In der bekannten Literatur wird meist ein Verhältnis von 0,83 (entsprechend dem in kristallinem 14 Å-Tobermorit vorliegenden C/S-Verhältnis) eingesetzt.[18][20] Davon abweichend wurden in der vorliegenden Arbeit auch Synthesen mit großem Überschuss an Ca-Edukt (eingesetzte C/S-Verhältnisse von 7,5-0,5) unter Verwendung von OTES durchgeführt.

Für eine erste Reihe von  $C/S_0 = 7,5-0,83$  wurde ein erhöhter Lösemittel- und HCl-Gehalt, entsprechend der verwendeten Volumina in der normalen direkten Synthese ( $V(\text{EtOH}) = 13,7 \text{ ml}$ ;  $V(\text{HCl})_{0,1 \text{ M}} = 2,7 \text{ ml}$ ;  $n(\text{OTES}) = 2 \text{ mmol}$ ) eingesetzt. Röntgendiffraktogramme dieser Reihe (vgl. Abbildung 5-1 a-c) zeigen eine deutliche Bildung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Portlandit) bei den Proben mit  $C/S_0 = 7,5$  und  $3,75$  sowie Bildung von  $\text{CaCO}_3$  (Calcit) bei den Proben mit eingesetztem C/S-Verhältnis von  $7,5$  und  $0,83$ .

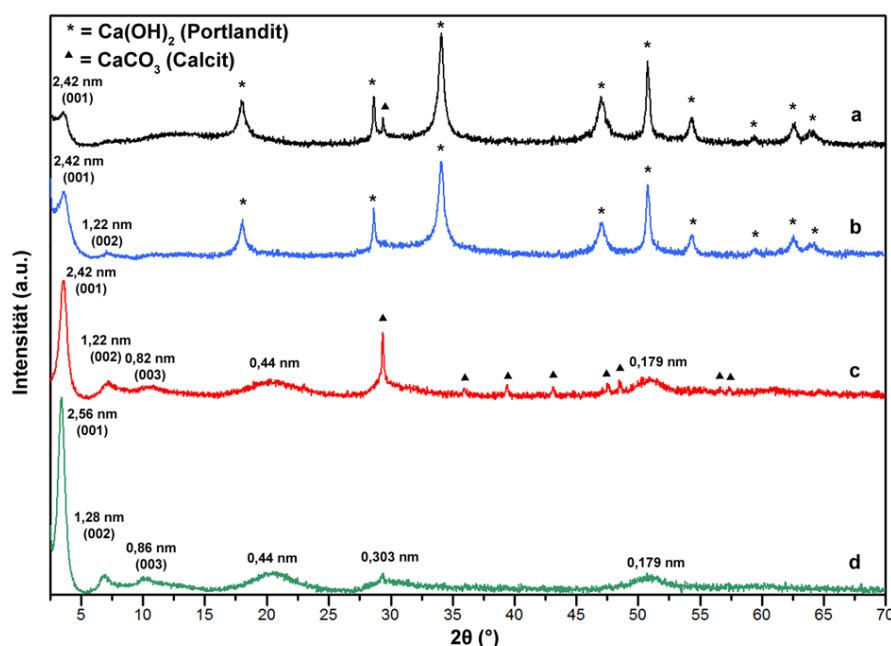


Abbildung 5-1: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Hybridsynthese (direkte Methode) mit eingesetztem C/S-Verhältnis von  $7,5-0,83$  unter Verwendung von OTES als Si-Quelle; a:  $C/S_0 = 7,5$ ; b:  $C/S_0 = 3,75$ ; c, d:  $C/S_0 = 0,83$ ; d mit geringerem Lösemittelvolumen; Fremdphasen: Portlandit (PDF-2 76-571), Calcit (PDF-2 72-1937).

Die Proben a-c zeigen  $d_{001}$ -Reflexe bei  $\sim 3,66^\circ 2\theta$  (2,42 nm), welche dem Schichtabstand der Hybridstruktur zugeordnet werden können. Bei höheren  $^\circ 2\theta$ -Werten treten weitere Reflexe n-ter Ordnung des Basalreflexes auf. Das Diffraktogramm in Abbildung 5-1 c zeigt einen  $d_{002}$ -Reflex bei  $\sim 7,25^\circ 2\theta$  (1,22 nm) sowie einen  $d_{003}$ -Reflex bei  $\sim 10,78^\circ 2\theta$  (0,82 nm). Die Reflexe bei  $20,4^\circ 2\theta$  (0,44 nm) und  $51,1^\circ 2\theta$  (0,18 nm) konnten mit ähnlichen Werten auch von Minet et al. beobachtet werden.[18] Der sehr breite Reflex bei  $d = 0,44 \text{ nm}$  kann demnach dem Abstand zwischen den in der Struktur parallel angeordneten Alkylketten zugeordnet werden. Ein d-Wert zwischen 0,41-0,47 nm konnte beispielsweise in Langmuir-Monolayer-Strukturen von n-Alkyltrialkoxysilanen ( $d = 0,47 \text{ nm}$ ) oder Hybriden aus Alkylammoniumsalzen und Magnesium-Phyllosilicaten ( $d = 0,41 \text{ nm}$ ) beobachtet werden.[18][126][127]

Durch die Ausbildung von  $\text{CaCO}_3$  (Calcit) und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Portlandit) und deren starker Reflexe im Diffraktogramm, werden die Reflexe der Hybridstruktur der in Abbildung 5-1 gezeigten Synthesereihe teilweise überlagert bzw. verdeckt. Durch Synthese mit geringerem Lösemittelvolumen (vgl. Synthesevorschrift Kapitel 3.3.2) war es dagegen mög-

lich, ein phasenreines Produkt herzustellen. Das Diffraktogramm in Abbildung 5-1 d weist daher zusätzlich einen Reflex bei  $29,5^\circ 2\theta$  (0,30 nm) auf. Die Reflexe bei  $29,5^\circ 2\theta$  bzw.  $51,1^\circ 2\theta$  können laut Minet et al. den (130, 200)- bzw. (060, 330)-Reflexen einer Smectit-artigen Struktur der Ca-O-Schicht zugeordnet werden.[18]

Eine schematische Darstellung der Struktur der Organosilanhybride in Anlehnung an Minet et al. ist in Abbildung 5-2 gezeigt.[18] Demnach sind die Alkylreste in Doppelketten angeordnet und via tetraedrisch koordinierter Si-Gruppen kovalent an die zentrale Ca-O Schicht gebunden, welche selbst oktaedrisch koordiniert vorliegt.

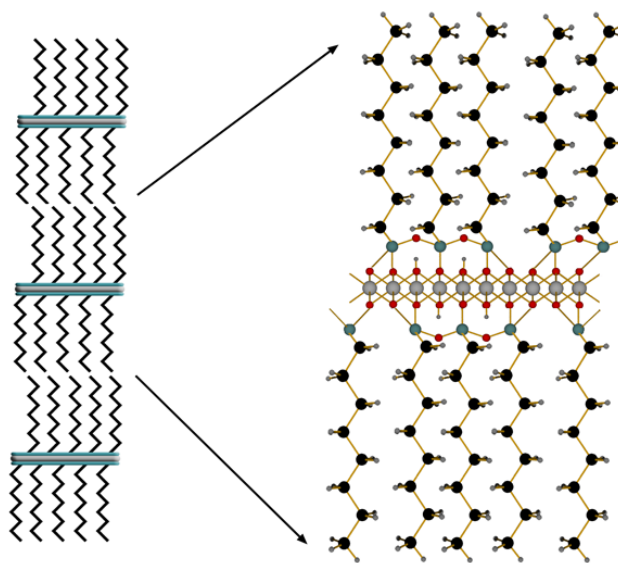


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der Organosilan-Hybridstruktur mit n-OTES nach Minet et al. [18]; schwarz: C, türkis: Si, rot: O, grau: Ca.

Die von Minet et al. synthetisierten Hybride mit OTES als Organosilan weisen einen Schichtabstand von 2,66 nm auf.[18] Dieser Wert weicht etwa 9 % vom Schichtabstand der in dieser Arbeit mit erhöhtem Lösemittelvolumen synthetisierten Proben ab (vgl. Abbildung 5-1,  $d = 2,42$  nm). Bei Synthese mit verringertem Lösemittelvolumen und eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,83 (vgl. Abbildung 5-1 d) resultiert dagegen ein Basalabstand von 2,56 nm, was eine Abweichung von dem von Minet et al. ermittelten Abstand von unter 4 % entspricht.[18] Die folgenden Basalreflexe ((002) und (003)) sind ebenfalls entsprechend zu höheren  $2\theta$ -Werten verschoben. Nach Minet et al. lässt sich der basale Abstand von Organosilanhybriden anhand folgender Formel berechnen:

$$d(nm) = 0,85 + 0,25N \quad (5.1)$$

In der Formel steht  $N$  für die Anzahl an C-Atomen in der Alkylkette.[18] Aufgrund der Tatsache, dass 0,25 nm etwa dem doppelten Wert des C-C-Abstands entlang der Achse einer gesättigten Alkylkette (0,127 nm) entspricht, wird von einem doppelschichtigen Aufbau der Struktur (vgl. Abbildung 5-2) ausgegangen.[18] Für die Verwendung von

Octyltriethoxysilan als Precursor ergibt sich der Abstand nach obiger Gleichung zu  $d = 2,85 \text{ nm}$ , wobei sowohl in dieser Arbeit als auch von Minet et al. geringere  $d_{001}$ -Werte beobachtet wurden. Die entstehende Doppelschicht besteht somit wahrscheinlich nicht aus perfekt ausgerichteten OTES-Einheiten, sondern aus teilweise ineinander verzahnten oder verkippten Schichten.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen der Hybridsynthese mit n-OTES sind in Abbildung 5-3 dargestellt. Die Zuweisung der Banden wurde anhand der Literaturdaten von Minet et al. und eigenen Überlegungen durchgeführt.[18] Die schon in dem Diffraktogrammen nachgewiesenen Verunreinigungen mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{CaCO}_3$  in den Ansätzen mit hohem Lösemittelvolumen, sind auch in den IR-Spektren zu beobachten (Abbildung 5-3 a-c). Die Spektren der Proben in Abbildung 5-3 a und b zeigen jeweils scharfe Banden bei  $3645 \text{ cm}^{-1}$ , welche durch die O-H-Schwingungen in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hervorgerufen werden. Banden von  $\text{CO}_3^{2-}$ -Schwingungen sind bei den Proben a-c bei  $\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$  (asymmetrische C-O-Streckschwingung,  $\nu_3$ ), als schwache Schulter bei  $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  (symmetrische C-O-Streckschwingung,  $\nu_1$ ) und bei  $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3$ -Deformationsschwingung Out-of-plane,  $\nu_2$ ) zu beobachten.[128] Zudem weisen alle Proben eine schwache Bande der H-O-H-Schwingung von  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die restlichen Banden der Spektren lassen sich der Hybridstruktur zuordnen.

Die schwache Bande bei  $\sim 3674 \text{ cm}^{-1}$  wird von Ca-OH-Schwingungen in der zentralen Ca-O-Schicht der Struktur (vgl. Abbildung 5-2) hervorgerufen. Die C-H-Streckschwingungen der Alkylkette (asymmetrische Streckschwingung  $\text{CH}_3$ , antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung  $\text{CH}_2$ ) sind durch scharfe Banden bei  $2956, 2921$  und  $2852 \text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet.

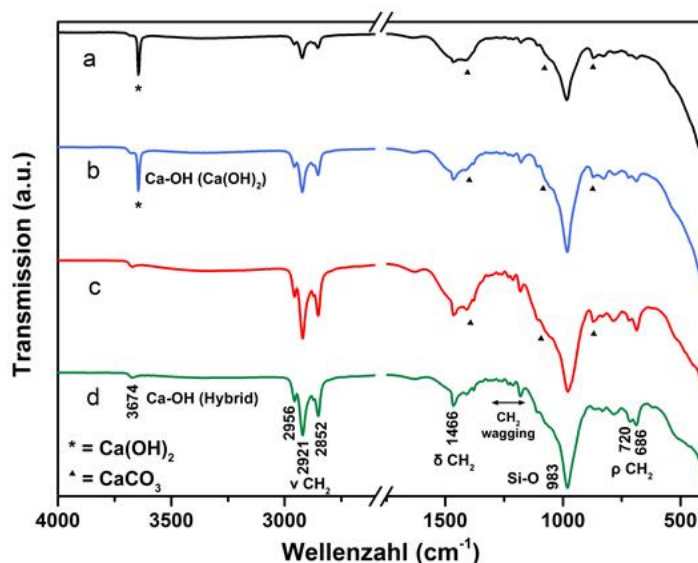


Abbildung 5-3: Infrarotspektren von Produkten der Hybridsynthese (direkte Methode) mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 7,5-0,83 unter Verwendung von OTES als Si-Quelle; a:  $C/S_0 = 7,5$ ; b:  $C/S_0 = 3,75$ ; c:  $C/S_0 = 0,83$ ; d:  $C/S_0 = 0,83$  mit geringerem Lösemittelvolumen.



Charakteristische Deformationsschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen sind bei 1466 cm<sup>-1</sup> („scissoring mode“), 1275-1175 cm<sup>-1</sup> („wagging mode“) und 720 bzw. 686 cm<sup>-1</sup> („rocking mode“) zu beobachten.

Die Si-O-Si-Streckschwingung der Si-O-Tetraeder führt schließlich zu einer starken Bande bei 983 cm<sup>-1</sup>. Für typische C-S-H-Phasen liegt diese Bande bei niedrigeren Wellenzahlen, für Alkylsiloxane bzw. Alkylsilicate liegt die Bande dagegen typischerweise bei höheren Wellenzahlen.[18][111]

HR-TEM Untersuchungen der Proben mit C/S<sub>0</sub> = 7,5 und 0,83 (phasenreiner Ansatz mit vermindertem Lösemittelvolumen) sind in Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5 gezeigt. Die Partikel der Probe mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 7,5 zeigen eine folienartige Morphologie, wobei die im XRD ersichtlichen Schichtabstände der Hybridverbindung nicht lokalisiert werden konnten. Ähnlich wie bei den bereits gezeigten Aufnahmen von nanokristallinen C-S-H-Phasen ist an den Rändern der Partikel der schichtartige Aufbau nachzuvollziehen. EDX-Untersuchungen an drei verschiedenen Stellen der Probe ergaben ein tatsächliches C/S-Verhältnis von 6,0. Durch die Anwesenheit von Ca(OH)<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> in der Probe ist das so bestimmte C/S-Verhältnis allerdings nicht aussagekräftig im Bezug auf das synthetisierte Ca-Organosilanhybrid.

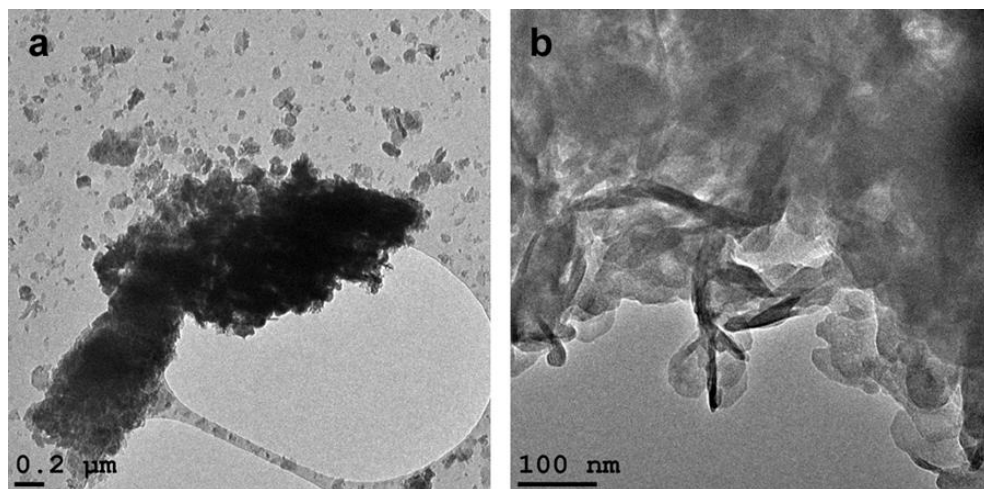


Abbildung 5-4: TEM-Aufnahmen vom Produkt der Hybridsynthese mittels direkter Methode mit n-Octyltriethoxysilan und CaCl<sub>2</sub> und C/S<sub>0</sub> = 7,5; a, b: Partikel auf Kohlefilm.

EDX-Messungen der phasenreinen Hybridprobe an ebenfalls drei verschiedenen Stellen mittels TEM ergaben ein tatsächliches C/S-Verhältnis der Probe von 0,72. Dieser Wert liegt unter dem von Minet et al. bestimmten Wert für Ca-OTES Hybride von 0,84.[18] Die Bestimmung erfolgte in der zitierten Literatur allerdings über ICP-OES und nicht durch EDX-Messungen.

HR-TEM Aufnahmen der phasenreinen Probe zeigen einen Aufbau aus agglomerierten Partikeln von etwa 30-50 nm Durchmesser (Abbildung 5-5 b). Die Nahaufnahme eines Bereichs der Probe in Abbildung 5-5 a zeigt den geordneten schichtartigen Aufbau der Hybridstruktur (vgl. schematische Darstellung in Abbildung 5-2). Anhand des Elektro-

endichteprofiles in Abbildung 5-5 c lässt sich der Abstand der Schichten zu 2,65 nm bestimmen, welcher geringfügig von dem durch XRD-Untersuchungen ermittelten Wert von 2,56 nm abweicht.

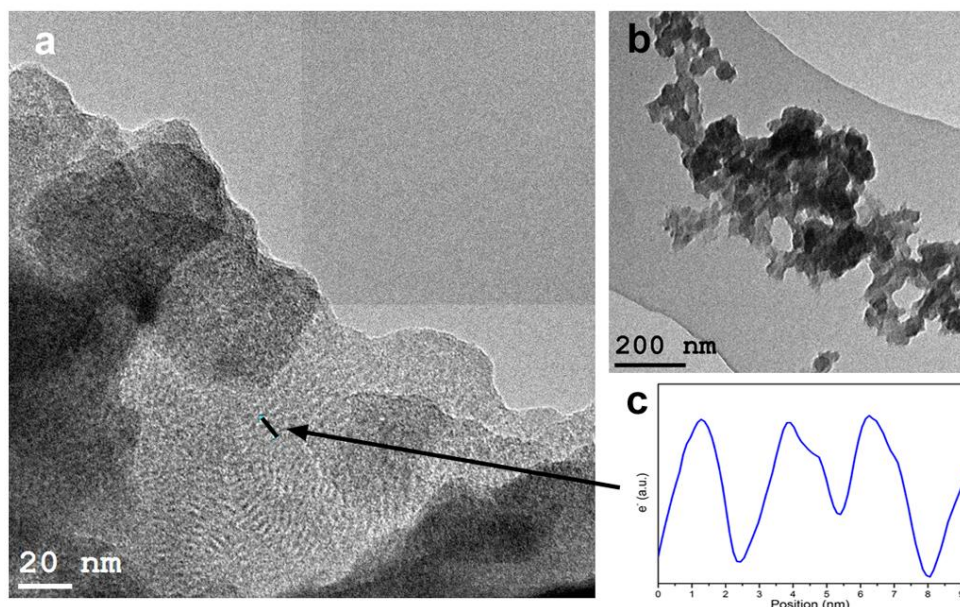


Abbildung 5-5: TEM-Aufnahmen vom Produkt der Hybridsynthese mittels direkter Methode mit n-Octyltriethoxysilan und  $\text{CaCl}_2$ ,  $C/S_0 = 0,83$  und geringerem Lösemittelvolumen; a, b: Partikel der Probe; c: Elektronendichteprofil von markiertem Bereich in a (Schichten der Hybridstruktur).

### 5.1.2 Hybride mit Phenylsilanen

Neben Phenyltriethoxysilan als aromatischem Organosilan mit je einer Triethoxysilyl-Gruppe (vgl. Synthesevorschrift Kapitel 3.3.2) wurde auch ein Molekül mit je zwei Triethoxysilyl-Gruppen zur Synthese von Hybridmaterialien herangezogen (1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol; vgl. Synthesevorschriften Kapitel 3.3.2 und 3.5.2).

Röntgendiffraktogramme der Syntheseprodukte von Hybridmaterialien mit Phenyltriethoxysilan (PTES) und 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTESB) als Si-Quelle sind in Abbildung 5-6 dargestellt. Die Synthese mit BTESB führte anhand der erhaltenen XRDs nicht zur Ausbildung einer kristallinen Phase (Abbildung 5-6 c). Der erhaltene amorphe Feststoff weist demnach keine lamellare Organohybrid-Struktur, ähnlich der bei Verwendung von n-OTES zu beobachtenden Struktur, auf.

Unter Verwendung von PTES als Si-Quelle ist ein breiter Reflex bei  $\sim 5,95^\circ 2\theta$  (1,48 nm) in dem Diffraktogramm zu beobachten (Abbildung 5-6 b). Die Lage des Reflexes deckt sich in etwa mit der von Minet et al. bestimmten Lage des Basalreflexes (1,45 nm) einer Ca-PTES-Hybridstruktur, allerdings konnten in der vorliegenden Arbeit keine weiteren Reflexe (Smectit-artige Struktur  $\rightarrow$  Reflexe bei  $\sim 30$  und  $51^\circ 2\theta$ , vgl. Kapitel 5.1.1) beobachtet werden.[18] Aus der Breite und Intensität des einzigen Reflexes lässt sich somit auf einen niedrigeren Grad an Ordnung in der hergestellten Probe

schließen. Als Vergleich ist in Abbildung 5-6 a die kristallinere Struktur des Ca-OTES-Hybrids dargestellt. Hier ist der Basalreflex deutlich schärfer und intensiver ausgeprägt.

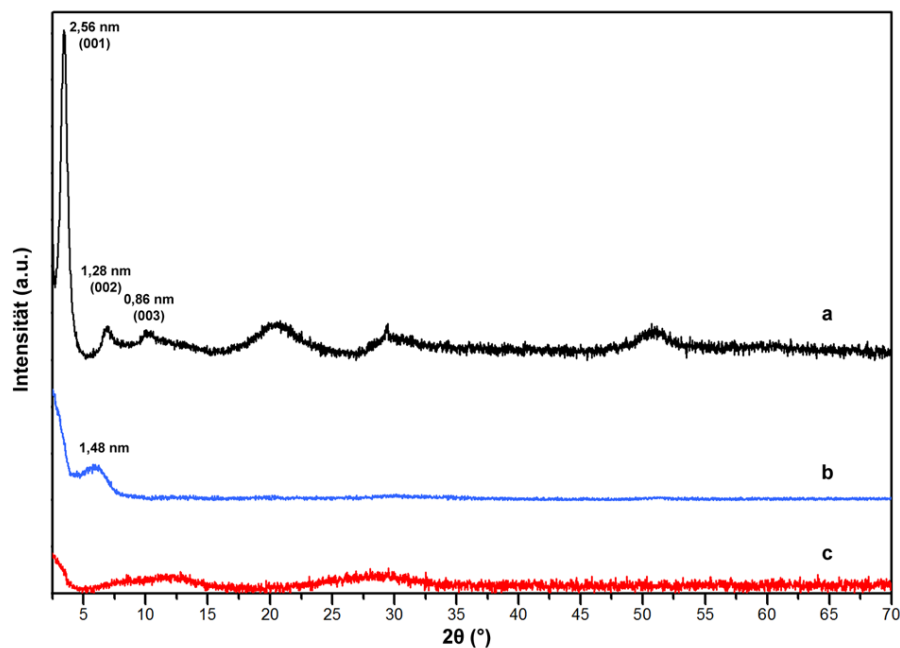


Abbildung 5-6: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Hybridsynthese (direkte Methode) unter Verwendung von a: OTES,  $C/S_0 = 0,83$  (Vergleich); b: PTES,  $C/S_0 = 1,0$ ; c: BTESB,  $C/S_0 = 0,83$  als Si-Quelle.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen der Proben sind in Abbildung 5-7 gezeigt. Die Zuordnung der Banden erfolgte nach Literaturangaben sowie eigenen Überlegungen.[18] Die Banden der Synthese mit PTES als Si-Quelle (Abbildung 5-7 b) weisen annähernd identische Bandenlagen zu der von Minet et al. beschriebenen Struktur auf.[18] Die sehr schwachen Banden bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  und  $1636\text{ cm}^{-1}$  können den Schwingungen von in der Probe enthaltenem Wasser zugeordnet werden (O-H-Streckschwingung bzw. H-O-H-Deformationsschwingung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls). Schwingungen des aromatischen Rings können anhand der schwachen Banden bei  $3074$  und  $1591\text{ cm}^{-1}$  (aromatische C-H-Streckschwingung bzw. C-C-Ring-Streckschwingung) und den stärkeren Banden bei  $743$  und  $702\text{ cm}^{-1}$  (aromatische C-H-Schwingung „wagging mode“ bzw. aromatische C-H-Streckschwingung) beobachtet werden. Die scharfe Bande bei  $1127\text{ cm}^{-1}$  wird laut Minet et al. durch die Schwingung des Phenylrests an der Silicatkette (R-SiO-Schwingung) verursacht, wobei die Zuordnung von IR-Banden zu Si-C-Schwingungen aromatischer Organosilane in der Literatur umstritten ist.[18][129] Hoffmann et al. führten hierzu Untersuchungen (schwingungsspektroskopische Messungen (IR und Raman) bzw. Simulation der Bandenlagen via DFT-Berechnungen) an reinem BTESB sowie an periodischen mesoporösen Organosilica-Verbindungen (periodic mesoporous organosilica = PMO) mit BTESB als Precursor durch und kamen zu dem Ergebnis, dass für Si-C Streckschwingungen keine charakteristische Zuordnung möglich ist.[129] Cho et al. hingegen wiesen die Bande bei

1150  $\text{cm}^{-1}$  einer PMO-Verbindung aus BTESBP einer asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung von kondensierten BTESBP-Molekülen zu.[132] Eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Bande bei 1127  $\text{cm}^{-1}$  kann damit nicht erfolgen. Lediglich die Zuordnung zu kondensierten PTES-Einheiten kann vorgenommen werden. Die Si-O-Si-Schwingung der Struktur wird schließlich durch die starke Bande bei 983  $\text{cm}^{-1}$  gekennzeichnet.

Das Produkt des Syntheseversuchs mit BTESB zeigt, wie auch die Probe unter Verwendung von PTES, Banden, die den Schwingungen von  $\text{H}_2\text{O}$  zugeordnet werden können (3589 und 1633  $\text{cm}^{-1}$ ). Weiterhin kann die Bande bei 979  $\text{cm}^{-1}$  der Si-O-Si-Schwingung zugeordnet werden. Die scharfe Bande bei 1147  $\text{cm}^{-1}$  würde in etwa zu der theoretischen Lage einer R-SiO-Schwingung im BTESB-Molekül bzw. zu der Lage der von Cho et al. beschriebenen asymmetrischen Si-O-Si-Bande von kondensierten BTESBP-Einheiten passen (vgl. Hoffmann et al.[129]; theoretische Schwingung im Bereich von 1133  $\text{cm}^{-1}$  bzw. Cho et al. [132]), wobei diese Zuordnung, wie oben bereits aufgeführt, problematisch ist.

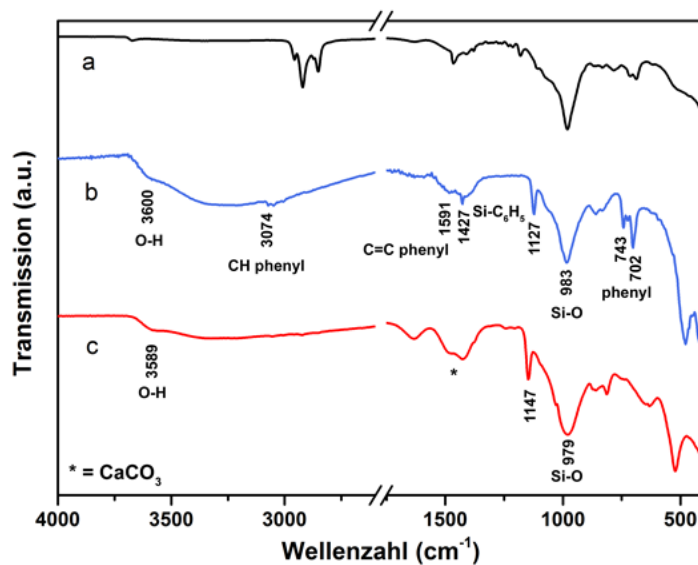


Abbildung 5-7: Infrarotspektren von Produkten der Hybridsynthese (direkte Methode) unter Verwendung von a: OTES,  $\text{C}/\text{S}_0 = 0,83$  (Vergleich); b: PTES,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,0$ ; c: BTESB,  $\text{C}/\text{S}_0 = 0,83$  als Si-Quelle.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben unter Verwendung von PTES bzw. BTESB als Organosilan-Quelle sind in Abbildung 5-8 gezeigt. In beiden Fällen ist eine folienartige Struktur mit aufeinander gestapelten Schichten zu erkennen, welche auch schon für Hybride mit OTES als Si-Quelle beobachtet werden konnten (vgl. Abbildung 5-5). EDX-Untersuchungen an drei verschiedenen Stellen der Probe mit PTES als Si-Quelle ergaben ein gemittelttes C/S-Verhältnis von 1,88. Die Probe mit BTESB als Si-Quelle zeigte dabei sehr unterschiedliche C/S-Verhältnisse. Es konnten

Werte von 0,49–2,67 gemessen werden, allerdings konnte an einigen untersuchten Stellen kein Calcium nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Messwerte lässt sich eine erhebliche Inhomogenität der Probe festhalten.

Die Schichten der Struktur, entsprechend der bereits beschriebenen Hybridstruktur mit OTES (vgl. Kapitel 5.1.1), konnten mittels TEM nicht visualisiert werden, was sich mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen hinsichtlich der Kristallinität deckt. Hier konnten für Proben unter Verwendung von BTESB keine Reflexe, die auf eine schichtartige Verbindung hinweisen, gefunden werden. Proben mit PTES weisen zwar im Röntgendiffraktogramm einen schwach ausgeprägten Reflex bei  $\sim 5,95^\circ 2\theta$  (1,48 nm) auf, allerdings lassen sich Schichten von Strukturen geringer Kristallinität (breite Reflexe im Röntgendiffraktogramm) via TEM in der Regel nicht darstellen (vgl. nanokristalline C-S-H-Phasen; Kapitel 4.1).

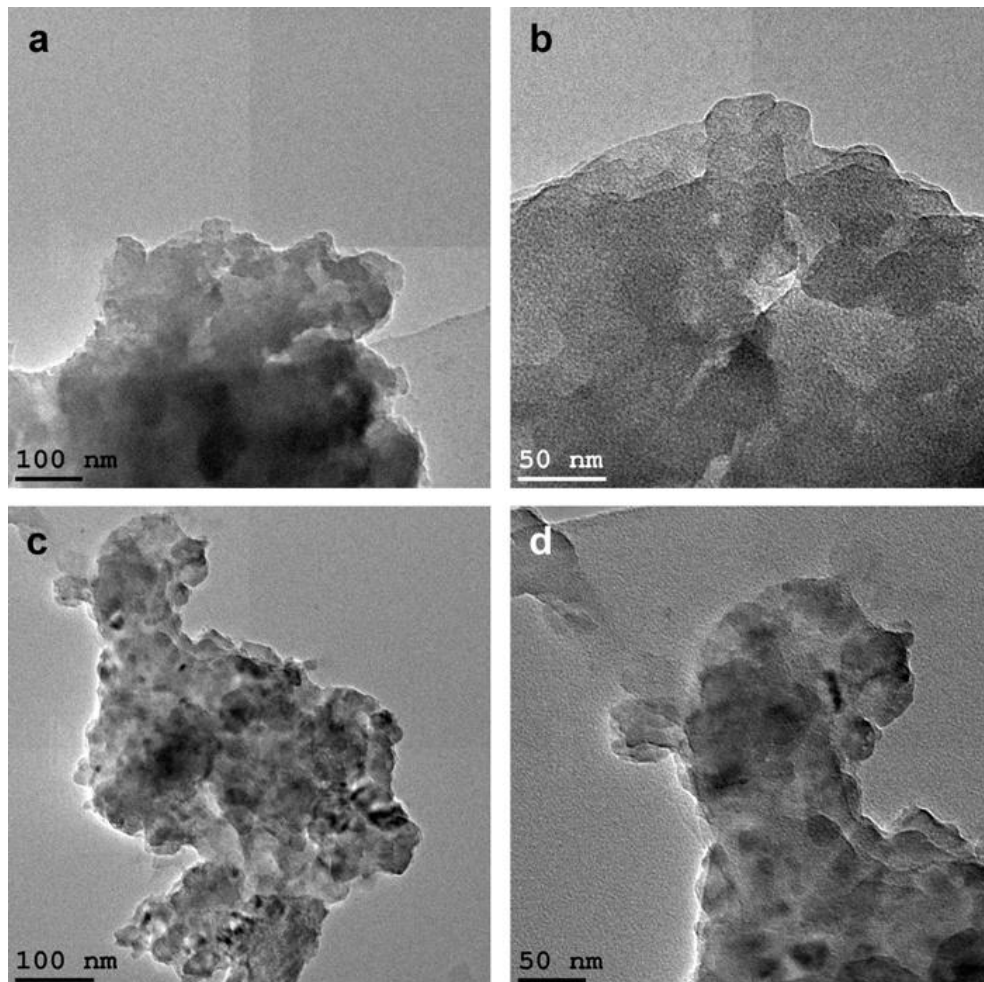


Abbildung 5-8: TEM-Aufnahmen vom Produkt der Hybridsynthese mittels direkter Methode mit Phenyltriethoxysilan bzw. 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol und  $\text{CaCl}_2$  bei  $C/S_0 = 1,0$  bzw.  $C/S_0 = 0,83$ ; a, b: Si-Quelle PTES; Partikel auf Kohlefilm; c, d: Si-Quelle BTESB; Partikel auf Kohlefilm.

### 5.1.3 Hybride mit 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl

Als weiterer Vertreter der zweifach funktionalisierten Trialkoxysilylverbindungen wurde die Hybridsynthese mit 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTESBP) durchgeführt (vgl. Synthesevorschriften Kapitel 3.3.2 und 3.5.3).

Im Gegensatz zu 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol konnte unter Verwendung von BTESBP ein schichtartiges kristallines Material, ähnlich dem via OTES als Si-Quelle synthetisierten Hybridmaterial, hergestellt werden. Die Röntgendiffraktogramme der Verbindungen mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,25-0,83 sind in Abbildung 5-9 dargestellt. Bei allen Proben kann ein scharfer (001)-Reflex im Bereich von 5,5-5,8 °2θ (1,5-1,6 nm) beobachtet werden. Weitere periodische Reflexe der Schichtstruktur sind nicht zu beobachten, was auf eine geringe Kristallinität der Struktur hinweist.

Im Gegensatz zu Hybridmaterialien unter Verwendung von Organosilanen mit nur einer Trialkoxysilylgruppe pro Molekül sind bei BTESBP Verknüpfungen zwischen den einzelnen Molekülen möglich, was zu verschiedenen möglichen strukturellen Anordnungen des organischen Anteils in den Schichten führt. Kapoor et al. bestimmten die Länge der Biphenylsilan-Einheit einer kristallinen, lamellaren Struktur einer mesoporösen Hybridstruktur zu 1,19 nm.[130] Dieser Wert weicht zwar von dem mittels XRD bestimmten Basalabstand der vorliegenden Struktur von 1,5-1,6 nm ab, allerdings berücksichtigt der Wert von 1,19 nm keine Bindung zu einer Ca-O-Schicht. Demnach ist eine Verbrückung der Ca-O-Schichten der Ca-Organohybridstruktur durch eine schlecht geordnete Schicht von Biphenylsilan-Einheiten möglich.

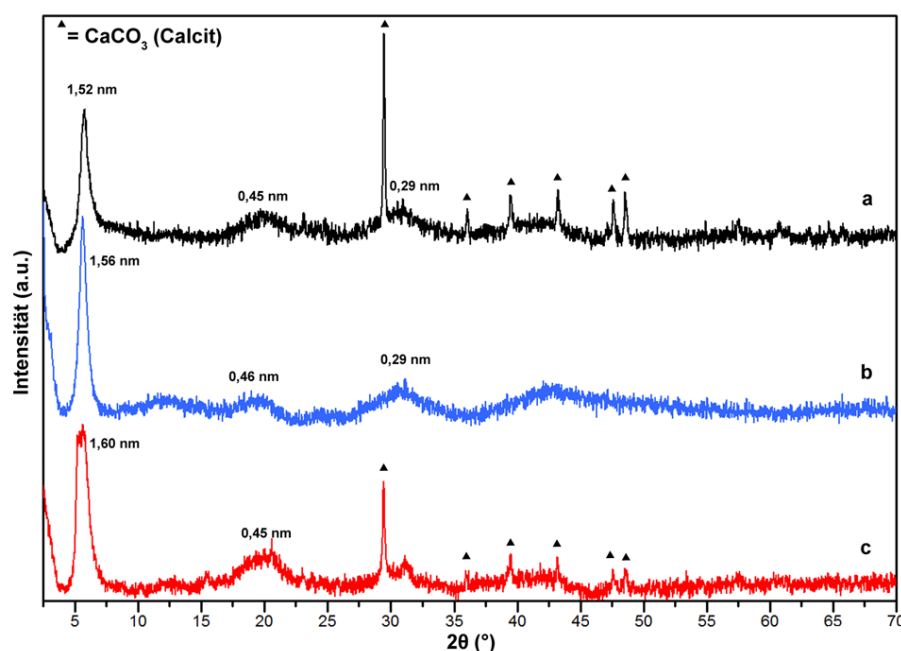


Abbildung 5-9: Röntgendiffraktogramme von Ca-Organohybriden unter Verwendung von BTESBP als Si-Quelle; a:  $C/S_0 = 0,25$ ; b:  $C/S_0 = 0,5$ ; c:  $C/S_0 = 0,83$ ; Fremdphase: Calcit (PDF-2 72-1937).

Die Proben mit einem C/S-Verhältnis von 0,25 bzw. 0,83 weisen Verunreinigungen von  $\text{CaCO}_3$  (Calcit) auf, die Probe mit  $\text{C/S}_0 = 0,5$  dagegen erscheint im Diffraktogramm phasenrein und weist, gemessen an Intensität und Breite des Basalreflexes, die höchste Kristallinität auf. Anhand der gemessenen Infrarotspektren lässt sich allerdings auch in dieser Probe  $\text{CO}_3^{2-}$  nachweisen (vgl. markierte Banden in Abbildung 5-10 b).

Die aufgenommenen Spektren unterscheiden sich in ihrer Bandenlage und Intensität nur minimal, daher wird die Zuordnung anhand der in Abbildung 5-10 c markierten Banden erläutert. Eine mögliche Zuordnung der übrigen Banden wurde anhand von Literaturdaten mesoporöser Materialien unter Verwendung von BTESBP als Si-Precursor und eigenen Überlegungen erarbeitet.[18][128][129][131][132] Die sehr schwachen Banden bei  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 1635 \text{ cm}^{-1}$  werden durch Schwingungen von Wassermolekülen in der Probe hervorgerufen (O-H-Streckschwingung bzw. H-O-H-Deformationsschwingung). Die sehr schwachen Banden bei  $3064 \text{ cm}^{-1}$  und  $3020 \text{ cm}^{-1}$  lassen sich den C-H-Streckschwingungen der aromatischen Ringe von BTESBP zuordnen. Die C-C-Streckschwingungen der Ringe sind anhand der Bande bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen, des Weiteren lassen sich die Banden bei  $1387$  und  $804 \text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_{19}$ - bzw.  $\nu_4$ -Ringschwingung in Benzol-Silica-Materialien zuordnen.[131]

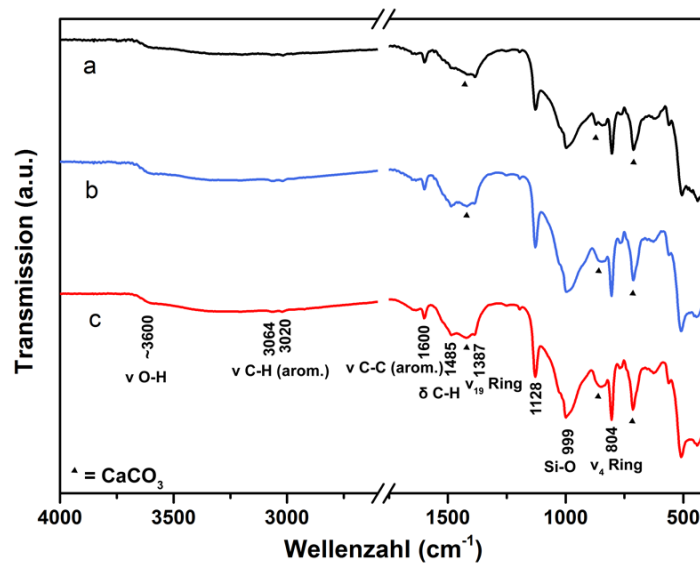


Abbildung 5-10: Infrarotspektren von Ca-Organohybriden unter Verwendung von BTESBP als Si-Quelle; a:  $\text{C/S}_0 = 0,25$ ; b:  $\text{C/S}_0 = 0,5$ ; c:  $\text{C/S}_0 = 0,83$ .

Die schwache Bande bei  $1485 \text{ cm}^{-1}$  kann schließlich durch die C-H-Deformationsschwingung (in-plane) des Rings erklärt werden.[129] Problematisch ist, wie schon bei den in vorherigen Kapiteln gezeigten Spektren von Ca-Organohybriden, die Zuordnung der Bande bei  $1128 \text{ cm}^{-1}$ , welche nach Cho et al. durch eine asymmetrische Si-O-Si-Streckschwingung von kondensierten Biphenylsilan-Einheiten verursacht werden könnte.[132] Die Lage der Bande entspricht der bereits bei Synthese mit PTES

erhaltenen Bande (vgl. Abbildung 5-7 b), die von Minet et al. einer R-SiO-Schwingung zugeordnet wird.[18]

Die in Abbildung 5-11 gezeigten TEM-Aufnahmen der Ca-Organohybride mit BTESBP ( $C/S_0 = 0,25$ ) zeigen, ähnlich wie bei den Proben unter Verwendung von OTES als Si-Quelle, einen partikulären Aufbau von 20-30 nm Größe. Die in Abbildung 5-11 a dargestellte Aufnahme zeigt die typische folienartige Morphologie der Hybridverbindung. Zudem konnten die einzelnen Schichten der Struktur abgebildet und anhand des Elektronendichteprofiles (Abbildung 5-11 c) vermessen werden. Über den dargestellten Bereich ergibt sich ein gemittelter Schichtabstand von 1,56 nm, welcher sich in guter Übereinstimmung mit dem durch XRD-Messungen bestimmten basalen Abstand von 1,60 nm für die untersuchte Probe befindet.

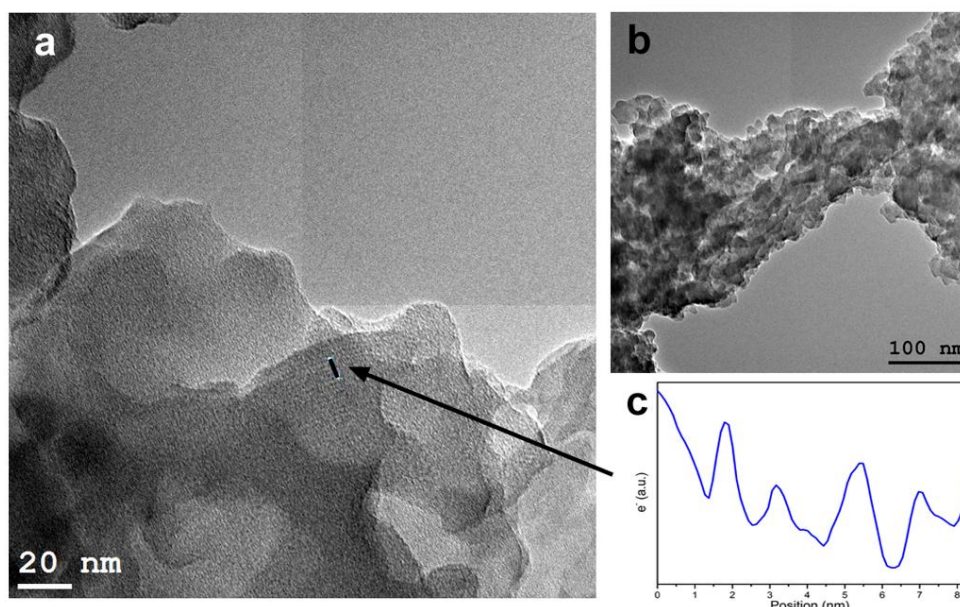


Abbildung 5-11: TEM-Aufnahmen vom Produkt der Hybridsynthese mittels direkter Methode mit 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl und  $CaCl_2$  und  $C/S_0 = 0,25$ ; a, b: Partikel der Probe; c: Elektronendichteprofil von markiertem Bereich in a (Schichten der Hybridstruktur; geglättet).

EDX-Messungen an der phasenreinen Probe mit  $C/S_0 = 0,5$  ergaben über drei Messstellen ein gemittelt, real in der Probe vorliegendes C/S-Verhältnis von 0,69. Die Ca-Organohybridstruktur mit BTESBP weist damit einen geringfügig kleineren C/S-Wert als die Struktur mit n-OTES ( $C/S = 0,72$ ) auf.

## 5.2 Hybridmaterialien aus solvothermaler Synthese

Hybridmaterialien aus Calcium- und Organosilan-Precursoren wurden zusätzlich zu den bereits dargestellten Methoden durch eine solvothermale Synthese im Heizblock hergestellt. Als Lösemittel wurde demineralisiertes  $H_2O$  verwendet. Dadurch läuft die Hydrolyse der Silane deutlich langsamer ab als in ethanolischen Gemischen unter saurer Katalyse (vgl. Hybride mittels direkter Methode, Kapitel 3.3.2). Der Einfluss dieser



langsamen Hydrolyse auf die Kristallinität der sich ausbildenden Ca-Organohybrid-Phasen wurde evaluiert. Dazu wurden verschiedene Calcium-Quellen ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) und verschiedene Organosilane (OTES, PTES, BTESB, BTESBP) verwendet (vgl. Kapitel 3.3.4). In Anlehnung an die sogenannte „Fluorid-Route“ in der Synthese von Zeolithen (vgl. z. B. [100][133][134]) wurden außerdem Ansätze unter Zusatz von Kaliumfluorid (KF) als Mineralisator durchgeführt. Da die hydrothermale Zeolith-Synthese, ähnlich wie die hier bearbeitete Hybridsynthese, meist in alkalischem Medium stattfindet, erfolgt die Mineralisation des Netzwerks normalerweise durch Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ). Diese Rolle kann allerdings auch durch Fluorid-Ionen ( $\text{F}^-$ ) übernommen werden, was zu einer Erniedrigung des pH-Werts und damit zu einer besseren Löslichkeit der Silica-Spezies in Gegenwart von  $\text{F}^-$  (durch Ausbildung von Hexafluorokomplexen) führt.[134] Die Hydrolyse dieser Fluorosilica-Anionen bildet wiederum Spezies mit Hydroxygruppen, welche anschließend durch Polykondensation zur Ausbildung des zeolithischen Netzwerks führen.[134]

### 5.2.1 Solvothermale Synthese mit n-Octyltriethoxysilan bzw. Phenyltriethoxysilan

Solvothermale Syntheseversuche mit n-Octyltriethoxysilan und Phenyltriethoxysilan wurden mit Calciumchlorid unter Verwendung von Kaliumfluorid als Mineralisator sowie mit je zwei verschiedenen C/S-Verhältnissen durchgeführt (vgl. Synthesevorschrift Kapitel 3.3.4). Syntheseversuche mit OTES führten unter diesen Bedingungen nicht zur Ausbildung eines Feststoffs und wurden daher nicht weiter charakterisiert. Ohne den Zusatz einer Calciumquelle ist dieses Verhalten zu erwarten, da Alkoxysilane mit langen Alkylketten (Octyl-Rest bei OTES) zwar hydrolysieren und auch polymerisieren, die Reaktion bleibt jedoch aufgrund der sterischen Abschirmung der Alkylketten auf der Stufe von Oligomeren stehen, wodurch keine Gelierung stattfindet.[137][138] Eine Ausbildung einer Hybridverbindung aus hydrolysiertem Octyltriethoxysilan und Ca-Ionen war unter den gegebenen Bedingungen somit nicht möglich.

Abbildung 5-12 zeigt Diffraktogramme der Syntheseprodukte unter Verwendung von PTES als Si-Quelle. In allen Ansätzen ist deutlich die Bildung von Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) zu beobachten, wobei die Intensität der zu  $\text{CaF}_2$  zugeordneten Reflexe unter Verwendung geringerer Anteile an Kaliumfluorid ( $\text{F} : \text{Si} = 0,05$  (Abbildung 5-12 c, d) anstatt 0,5 (Abbildung 5-12 a, b)) deutlich abnimmt. In allen Diffraktogrammen ist ein breiter Reflex im Bereich von  $2,6\text{-}3,0^\circ 2\theta$  zu beobachten sowie weitere breite Reflexe bei  $7,5\text{-}7,9^\circ 2\theta$  und  $\sim 20^\circ 2\theta$ . Die Reflexlagen sind damit für die jeweils eingesetzten C/S<sub>0</sub> Verhältnisse ähnlich, eine Zuordnung zu einer einfachen lamellaren Schichtstruktur, vergleichbar mit den Syntheseprodukten der Hybridsynthese mittels direkter Methode (vgl. Kapitel 5.1.2), ist hier allerdings nicht möglich. Der sehr breite Reflex bei  $\sim 20^\circ 2\theta$  kann wahrscheinlich amorphem  $\text{SiO}_2$  sehr geringer Partikelgröße („nano silica“) zugeordnet werden (vgl. z. B. [139]).

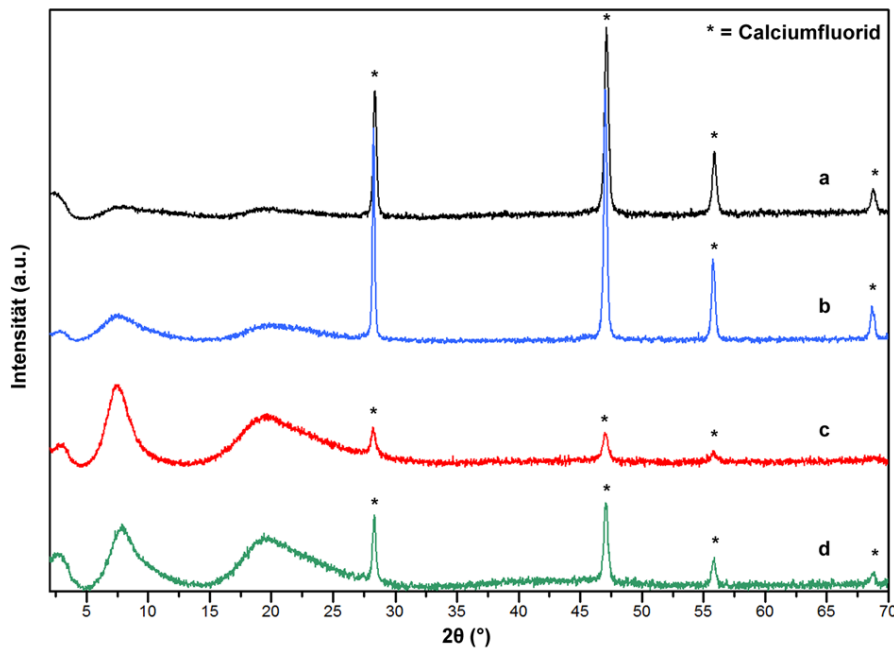


Abbildung 5-12: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der solvothermalen Hybridsynthese mit PTES + CaCl<sub>2</sub> (KF als Mineralisator); a: C/S<sub>0</sub> = 3, F : Si = 0,5; b: C/S<sub>0</sub> = 1, F : Si = 0,5; c: C/S<sub>0</sub> = 3, F : Si = 0,05; d: C/S<sub>0</sub> = 1, F : Si = 0,05; Fremdphase: CaF<sub>2</sub> (PDF-2 4-864).

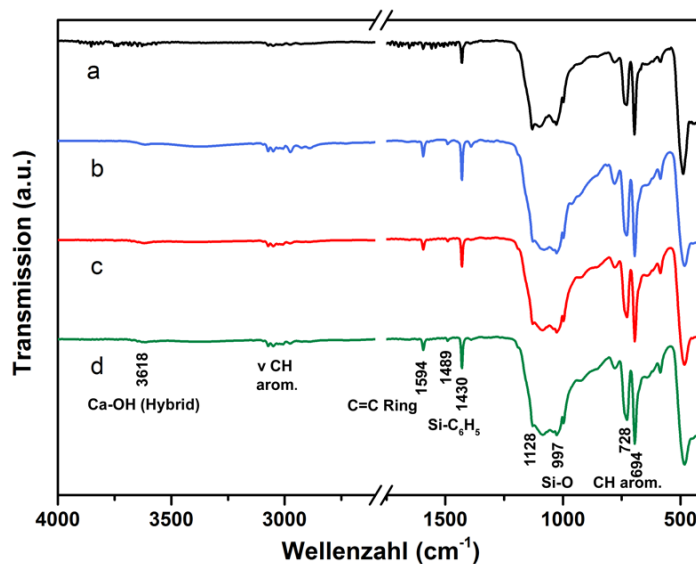


Abbildung 5-13: Infrarotspektren von Syntheseprodukten der solvothermalen Hybridsynthese mit PTES + CaCl<sub>2</sub> (KF als Mineralisator); a: C/S<sub>0</sub> = 3, F : Si = 0,5; b: C/S<sub>0</sub> = 1, F : Si = 0,5; c: C/S<sub>0</sub> = 3, F : Si = 0,05; d: C/S<sub>0</sub> = 1, F : Si = 0,05.

Die in Abbildung 5-13 gezeigten Infrarotspektren der Syntheseprodukte mit Phenyltriethoxysilan weisen die typischen Banden aromatischer Silicium-Verbindungen auf. Die Zuordnung der Banden erfolgte nach bekannten Literaturdaten und eigenen Überlegungen.[18][129][131][132] Die relativ schwachen Banden um 3000 cm<sup>-1</sup> können C-H-

Streckschwingungen des aromatischen Gerüsts zugeordnet werden, ebenso wie die Bande bei  $694\text{ cm}^{-1}$ . Die C=C-Ringschwingung des Benzolgerüsts wird durch die scharfe Bande bei  $1594\text{ cm}^{-1}$  repräsentiert. Die schwache Bande bei  $1489\text{ cm}^{-1}$  sowie die Bande bei  $728\text{ cm}^{-1}$  lassen sich C-H-Deformationsschwingungen des Phenylrests zuordnen („in-plane mode“ bzw. „wagging mode“). Die scharfe Bande bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  wird nach Onida et al. von der  $\nu_{19}$ -Schwingung der Si-Benzol-Bindung hervorgerufen.[131] Die bereits in Kapitel 5.1.2 diskutierte Zuordnung der Bande bei  $1128\text{ cm}^{-1}$  kann auch hier nicht eindeutig erfolgen. Die Lage der Bande entspricht der bereits bei der Synthese mittels direkter Methode mit PTES erhaltenen Bande (vgl. Abbildung 5-7 b), die von Minet et al. einer R-SiO-Schwingung zugeordnet wird.[18]

Die Si-O-Streckschwingung der Hybridstruktur ist durch eine charakteristische, starke Bande bei  $997\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet. Die sehr schwache Bande bei  $3618\text{ cm}^{-1}$  lässt sich einer CaO-H-Schwingung in der Hybridstruktur zuordnen. Das während der Synthese entstandene Calciumfluorid (vgl. XRD Abbildung 5-12) ist in den IR-Spektren nicht detektierbar, da  $\text{CaF}_2$  infrarottransparent ist.

TEM-Aufnahmen einer solvothermal synthetisierten Probe unter Verwendung von PTES mit KF als Mineralisator ( $\text{C/S}_0 = 3$ ;  $\text{F : Si} = 0,05$ ) sind in Abbildung 5-14 dargestellt. Die Probe zeigt, ähnlich wie die Hybridmaterialien der direkten Methode, einen folienartigen Aufbau aus kleinen agglomerierten Partikeln (vgl. z. B. Abbildung 5-11). EDX-Messungen an verschiedenen Stellen der Probe zeigen ein sehr geringes C/S-Verhältnis im Produkt (0,03-0,07). Teilweise liegen auch Partikel vor, welche keinen Ca-Anteil aufweisen. Bei dem amorphen Material handelt es sich vermutlich um sich bei der Reaktion bildendes  $\text{SiO}_2$ , wobei sich diese Beobachtung mit den bereits gezeigten XRD-Daten der Proben deckt, welche einen sehr breiten Reflex von amorphem  $\text{SiO}_2$  bei  $\sim 20^\circ 2\theta$  aufweisen (Abbildung 5-12).

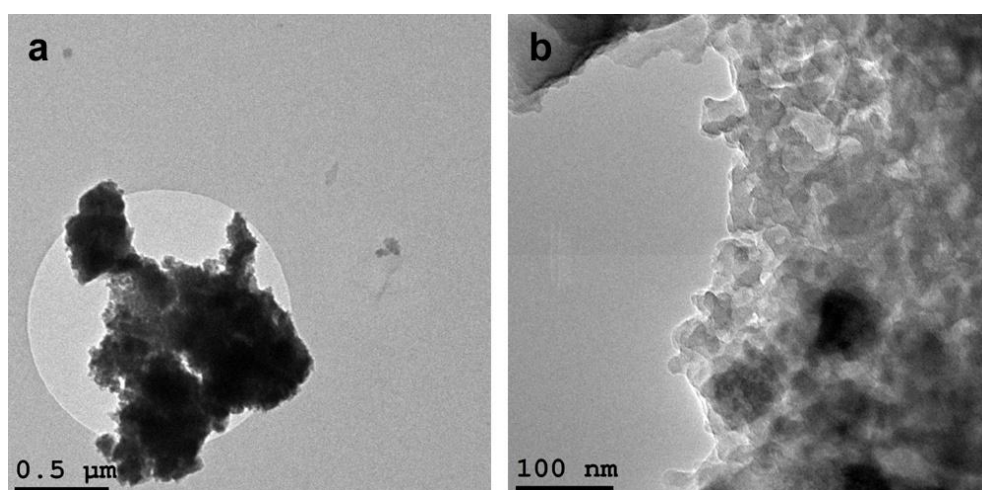


Abbildung 5-14: TEM-Aufnahmen vom Produkt der Hybridsynthese mittels solvothermaler Route mit Phenyltriethoxysilan und  $\text{CaCl}_2$  und KF als Mineralisator ( $\text{C/S}_0 = 3$ ;  $\text{F : Si} = 0,05$ ); a, b: Partikel der Probe.

## 5.2.2 Solvothermale Synthese mit 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol bzw. 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl

Die solvothermale Synthese mit BTESB und BTESBP unter Verwendung von Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) als Ca-Quelle und Kaliumfluorid (KF) als Mineralisator zeigte keine Ausbildung einer geordneten Struktur. Die Röntgendiffraktogramme (siehe Anhang, Abbildung A-3) zeigen lediglich die Ausbildung von kristallinem Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ). Bei Ansätzen mit geringem Anteil an Kaliumfluorid ( $\text{Si} : \text{F} = 1 : 0,05$ ; vgl. Kapitel 3.3.4) konnte keine Bildung von verwertbaren Mengen an Feststoff beobachtet werden. Bei Verwendung von Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) zeigt sich unter den Bedingungen der solvothermalen Synthese keine Bildung einer neuen, geordneten Phase. In röntgendiffraktometrischen Untersuchungen sind lediglich Reflexe des Edukts ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) zu finden (vgl. Anhang, Abbildung A-4). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von  $\text{Ca(OH)}_2$ , die bei steigender Temperatur zusätzlich abnimmt, ist die Bildung einer Ca-Hybridstruktur hier nicht möglich.

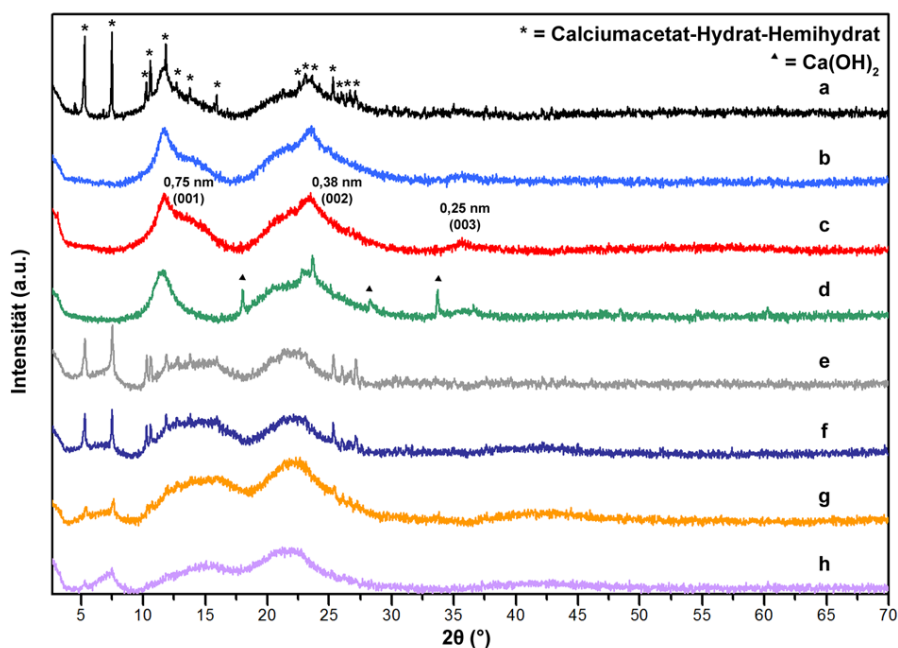


Abbildung 5-15: Röntgendiffraktogramme von solvothermalen Syntheseprodukten der Hybrid-synthese mit  $\text{Ca(OAc)}_2$ ; a: BTESB,  $\text{C/S}_0 = 3$ ; b: BTESB,  $\text{C/S}_0 = 4$ ; c: BTESB,  $\text{C/S}_0 = 2$ ; d: BTESB,  $\text{C/S}_0 = 1$ ; e: BTESBP,  $\text{C/S}_0 = 3$ ; f: BTESBP,  $\text{C/S}_0 = 4$ ; g: BTESBP,  $\text{C/S}_0 = 2$ ; h: BTESBP,  $\text{C/S}_0 = 1$ ; Fremdphasen:  $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (PDF-2 19-199),  $\text{Ca(OH)}_2$  (PDF-2 84-1276).

Synthesen mit BTESB und BTESBP unter Verwendung von Calciumacetat ( $\text{Ca(OAc)}_2$ ) und Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) ohne den Zusatz von Kaliumfluorid zeigen teilweise eine Ausbildung von schlecht geordneten Hybridstrukturen. Abbildung 5-15 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Synthesereihe mit Calciumacetat und jeweils  $\text{C/S}_0$ -Verhältnissen zwischen 4 und 1. Die Proben mit eingesetztem  $\text{C/S}$ -Verhältnis von 3 zeigen dabei sowohl bei BTESB als auch bei BTESBP die Ausbildung von kristalli-

nem Calciumacetat-Hemihydrat ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). Während bei Verwendung von BTESBP als Si-Quelle bei allen eingesetzten C/S-Verhältnissen die Ausbildung des Calciumacetat-Hydrats beobachtet werden konnte, blieb diese bei BTESB und C/S<sub>0</sub>-Verhältnissen von 4, 2 und 1 aus (Abbildung 5-15 b, c, d). Bei C/S<sub>0</sub> = 1 sind Reflexe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu beobachten, dessen Bildung auf die Protonierung der in Lösung vorliegenden Acetat-Ionen und die sich damit bildenden Hydroxid-Ionen zurückzuführen ist.

Alle Diffraktogramme von Ansätzen mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  und BTESB weisen sehr breite Reflexe bei  $11,5\text{-}11,8^\circ 2\theta$  sowie bei  $\sim 23,3^\circ 2\theta$  auf. Geht man von einer lamellaren Struktur der Verbindung aus (vgl. Syntheseprodukte mittels direkter Methode in Kapitel 5.1), so entsprechen diese Reflexe den (001)- und (002)-Ebenen der Struktur. Die Breite der Reflexe lässt auf eine schlecht geordnete Phase schließen, die d-Werte der zugehörigen Reflexe allerdings sprechen für die Ausbildung von Schichten ( $d_{001}$ :  $0,77\text{-}0,75\text{ nm}$ ;  $d_{002}$ :  $\sim 0,38\text{ nm}$ ). Geht man bei den bereits vorgestellten Hybridverbindungen mit PTES nach Minet et al. von der Ausbildung einer interdigitierten bzw. gestauchten Doppelschicht aus ( $d_{001}$ :  $1,48\text{ nm}$ , vgl. Kapitel 5.1.2;  $d_{001}$ :  $1,45\text{ nm}$  aus [18]), so sollte bei Verwendung eines beidseitig mit Si-Gruppen funktionalisierten Aromaten der Schichtabstand, aufgrund der Einbindung beider Si-Gruppen in die Struktur, deutlich kleiner ausfallen.[18] Der Wert von  $\sim 0,75\text{ nm}$  korreliert mit dem Basalabstand einer mesoporösen Silicaverbindung mit BTESB als Precursor, welche von Okamoto et al. simuliert wurde (vgl. Abbildung 5-16).[140] Die beobachteten (001)- und (002)-Reflexe sprechen somit für die Ausbildung einer lamellaren, phenylverbrückten Ca-Organohybridverbindung unter Verwendung von BTESB als Si-Precursor. Weitere Reflexe der lamellaren Struktur sind aufgrund der schlechten Ordnung der Phasen, außer bei der Probe in Abbildung 5-15 c, nicht zu beobachten. Der dort gezeigte sehr schwache Reflex bei  $\sim 0,25\text{ nm}$  kann als (003)-Reflex einer lamellaren Struktur indiziert werden.

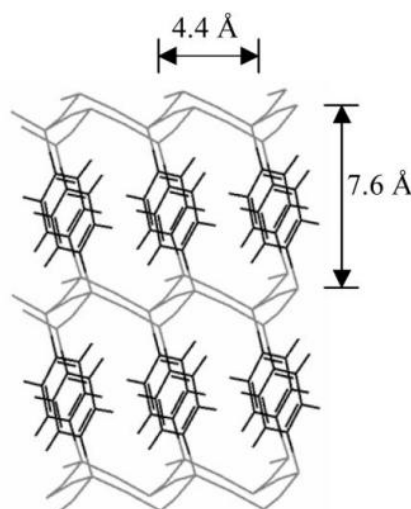


Abbildung 5-16: Simulierte Struktur einer phenylverbrückten mesoporösen Silicaverbindung von Okamoto et al. [140]

Die sehr breiten Reflexe der Syntheseprodukte mit BTESBP bei  $\sim 14,7^\circ 2\theta$  und  $\sim 22^\circ 2\theta$  können keiner lamellaren Struktur zugeordnet werden. Letzterer zeigt vermutlich die Ausbildung von amorphem  $\text{SiO}_2$ . Diese Beobachtung deckt sich wiederum mit durchgeführten EDX-Messungen der Probe aus Abbildung 5-15 h, bei denen praktisch kein Calcium im Endprodukt nachgewiesen werden konnte. Eine Ausbildung einer Ca-Organohybridstruktur konnte damit für die Proben unter Verwendung von BTESBP mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  nicht beobachtet werden.

EDX-Messungen an der Probe aus Abbildung 5-15 c mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  als Ca- bzw. BTESB als Si-Quelle zeigen ebenfalls kein Calcium im Produkt. Aus infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Proben (siehe Abbildung 5-18 a, b) lässt sich allerdings, aufgrund der typischen Banden für aromatische Verbindungen, auf die Ausbildung einer polykondensierten Organo-Silicium-Verbindung (Polysilsesquioxane, vgl. z. B. [141]-[143]) schließen.

Proben die unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Quelle synthetisiert wurden (vgl. Abbildung 5-17) zeigen dagegen in EDX-Untersuchungen Ca im Produkt. Aufgrund der Ausbildung von  $\text{CaCO}_3$  (Calcit) während der Synthese sind C/S-Verhältnisse aus EDX-Messungen hinsichtlich der Ausbildung einer Ca-Organohybridstruktur allerdings nicht aussagekräftig.

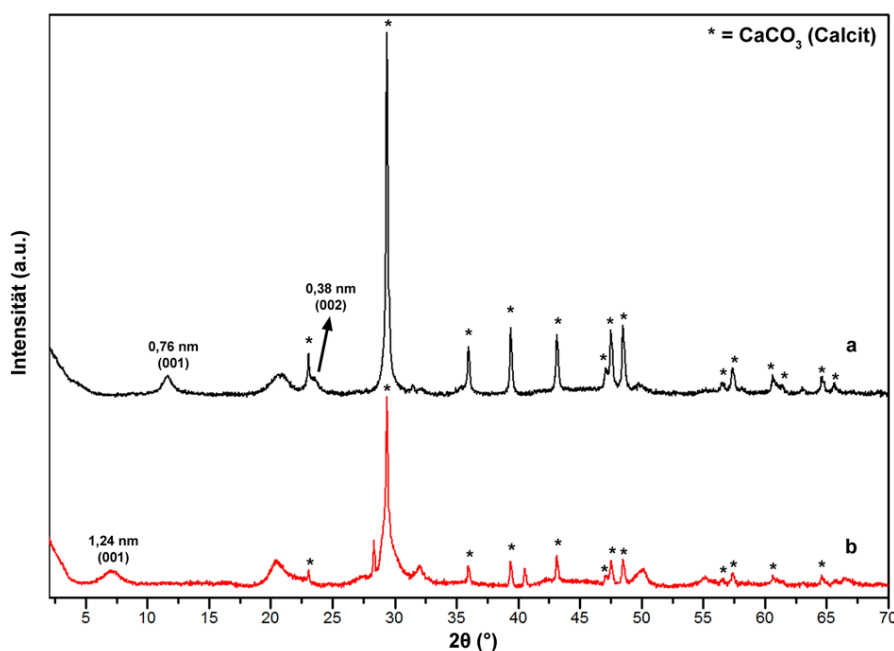


Abbildung 5-17: Röntgendiffraktogramme von solvothermalen Hybridsyntheseversuchen mit  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{KOH}$ ; a: BTESB,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ ; b: BTESBP,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ ; Fremdphase: Calcit (PDF-2 72-1937).

Die in Abbildung 5-17 gezeigten Diffraktogramme der Synthese-Produkte unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Precursor weisen charakteristische Reflexe von Calciumcarbonat (Calcit) auf. Neben der Ausbildung dieser Phase sind einige weitere schwache und breite Reflexe vorhanden. Der Reflex bei  $\sim 21^\circ 2\theta$  lässt auf die Bildung von

amorphem  $\text{SiO}_2$  schließen. Die Probe unter Verwendung von BTESB als Si-Quelle weist einen schwachen Reflex bei  $11,7^\circ 2\theta$  (0,76 nm) sowie eine Schulter des  $\text{CaCO}_3$ -Reflexes bei  $23,6^\circ 2\theta$  (0,38 nm) auf (Abbildung 5-17 a). Die Lage dieser Reflexe entspricht der unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  synthetisierten Proben mit BTESB (vgl. Abbildung 5-15 a-d). Damit können diese Reflexe bei Annahme einer lamellaren Struktur der Hybridverbindung den Ebenen (001) bzw. (002) zugeordnet werden.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen der Proben sind in Abbildung 5-18 dargestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand von Literaturdaten und eigenen Überlegungen.[18][129][131] Während die Syntheseprodukte unter Verwendung der aromatischen Silane mit Calciumacetat deutliche Banden der aromatischen Ringe aufweisen (aromatische C-H-Streckschwingungen im Bereich zwischen  $\sim 3070$ - $3060\text{ cm}^{-1}$  sowie Ringschwingungen bei  $\sim 1388\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{19}$ ) und  $808\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) bei BTESB und BTESBP, vgl. Ref. [131]; Abbildung 5-18 a, b; C=C-Streckschwingung der aromatischen Ringe bei  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , für BTESBP, Abbildung 5-18 b), sind diese Banden in den Spektren der Syntheseprodukte unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Precursor nur teilweise vorhanden. Die Proben unter Verwendung von Calciumacetat weisen außerdem noch Banden zwischen  $2975$ - $2880\text{ cm}^{-1}$  auf, welche  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Streckschwingungen zuzuordnen sind. Diese Banden weisen auf eine unvollständige Hydrolyse der Bistriethoxy-substituierten Aromaten während der Synthese hin. Die in sämtlichen Infrarotspektren vorhandene starke Bande bei  $\sim 1050$ - $1070\text{ cm}^{-1}$  kann der asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung der kondensierten Silane zugeordnet werden und ist typisch für lineare Alkylpolysiloxane.[144]

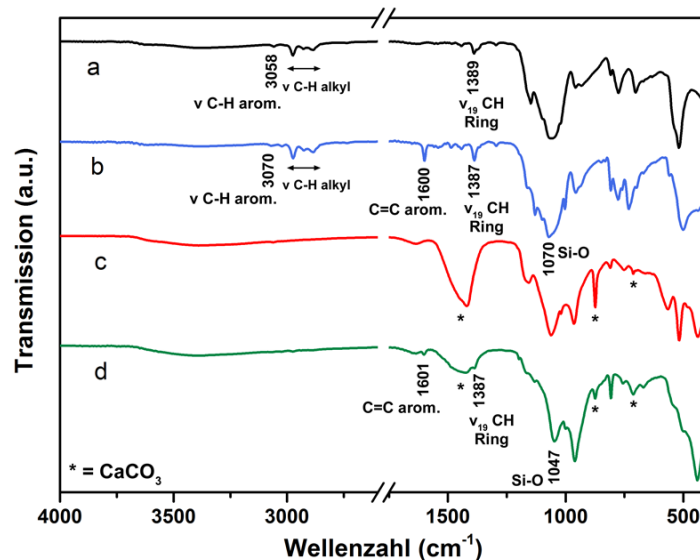


Abbildung 5-18: Infrarotspektren von solvothermalen Syntheseprodukten der Hybridsynthese mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  bzw.  $\text{CaCl}_2 + \text{KOH}$ ; a: BTESB +  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{C}/\text{S}_0 = 2$ ; b: BTESBP +  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ ; c: BTESB +  $\text{CaCl}_2 + \text{KOH}$ ,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ ; d: BTESBP +  $\text{CaCl}_2 + \text{KOH}$ ,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ .

Wie schon in den Diffraktogrammen der Proben mit  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Precursor ersichtlich (vgl. Abbildung 5-17), enthalten die Proben kristallines Calciumcarbonat (Calcit). Die typischen Banden dieser Phase treten auch in den gemessenen Infrarotspektren dieser Proben auf (siehe Abbildung 5-18 c, d). Die Banden bei  $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$  können somit der asymmetrischen Streckschwingung von C-O zugeordnet werden ( $\nu_3$ ), weitere Schwingungen des Carbonat-Anions treten bei  $874 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3$ -Out-of-plane-Deformationschwingung,  $\nu_2$ ) und  $712 \text{ cm}^{-1}$  (O-C-O-In-plane-Deformationsschwingung,  $\nu_4$ ) auf.[128]

Abbildung 5-19 zeigt TEM-Aufnahmen der untersuchten Syntheseprodukte mit BTESB und BTESBP. Die Morphologie der Phasen kann auch hier als „Crumpled foil“ beschrieben werden. Während unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  eher dünne Schichten dieser Phase vorliegen (Abbildung 5-19 a-d), kann unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  eine stärkere Agglomeration zu Partikeln beobachtet werden (Abbildung 5-19 e-f).

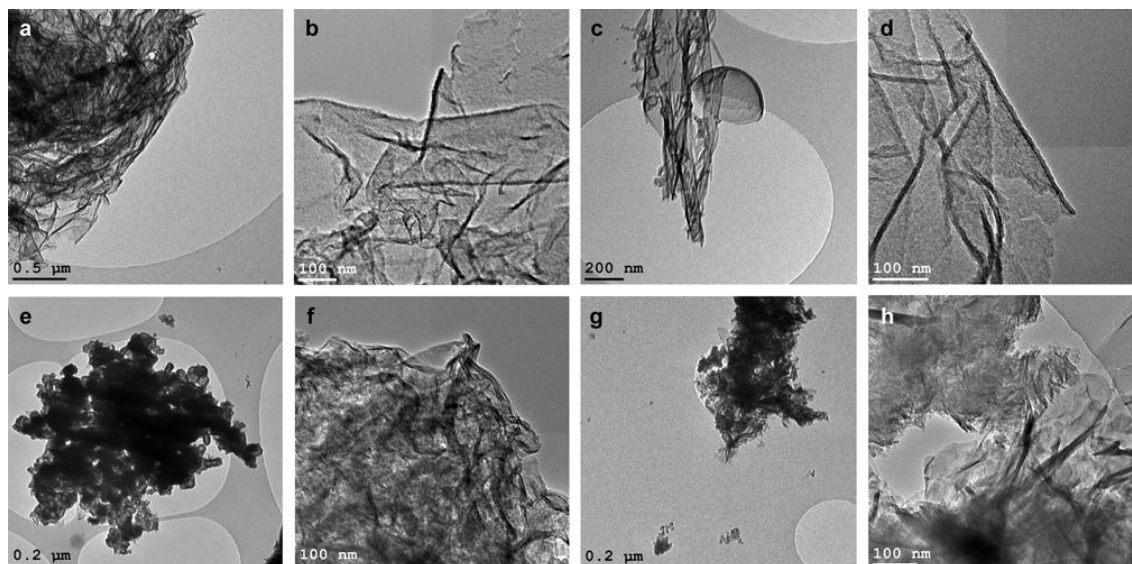


Abbildung 5-19: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Hybridsyntheseversuchen mit a, b:  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  + BTESB,  $\text{C}/\text{S}_0 = 2$ ; c, d:  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  + BTESBP,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ ; e, f:  $\text{CaCl}_2$  + BTESB + KOH,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ ; g, h:  $\text{CaCl}_2$  + BTESBP + KOH,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ .

EDX-Messungen der Proben weisen für die in Abbildung 5-19 e-h gezeigten Proben zwar einen Ca-Anteil auf, allerdings handelt es sich hierbei vermutlich um bereits durch XRD- und IR-Messungen nachgewiesenes  $\text{CaCO}_3$  als Fremdphase in der Probe (vgl. Abbildung 5-17 bzw. Abbildung 5-18 c, d). Hinsichtlich der Ausbildung einer Ca-Organohybridverbindung sind die Werte somit nicht aussagekräftig. Verbindungen mit  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Quelle weisen im Vergleich zu Proben mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  als Ca-Quelle ähnliche Reflexlagen in XRD-Untersuchungen auf (vgl. Abbildung 5-15 und Abbildung 5-17). Da in Proben ohne Ausbildung von Ca-Fremdphasen, mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  als Ca-Quelle, durch EDX-Untersuchungen kein Calcium-Anteil festgestellt werden konnte, ist auch für Proben mit  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Quelle keine Ausbildung von Ca-Hybridverbindungen zu erwarten.



## 5.3 Hybridmaterialien mittels Mikrowellensynthese

Um die Kristallinität der Hybrid-Materialien zu erhöhen wurden Synthesen von Ca-Organohybridverbindungen unter hydrothermalen Bedingungen mittels Mikrowellensynthese hergestellt. Dabei wurden Ansätze mit und ohne vorheriger Hydrolyse des eingesetzten Alkoxysilyl-Precursors durchgeführt. Wie schon bei den solvothermalen Syntheseversuchen (vgl. Kapitel 5.2) wurden verschiedene Ca-Quellen ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ) eingesetzt. Ansätze mit Kaliumfluorid als Mineralisator wurden mit  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Precursor ebenfalls durchgeführt, allerdings führte die Verwendung von KF, wie schon bei den Versuchen unter solvothermalen Bedingungen, ausnahmslos zur Ausbildung von  $\text{CaF}_2$  im Syntheseprodukt (vgl. Kapitel 5.2). Im Gegensatz zu den dort gewählten Bedingungen konnten mittels Mikrowellensynthese allerdings auch Hinweise auf die Ausbildung einer Ca-Organohybridphase gefunden werden.

### 5.3.1 Hybride mit aromatischen Silanen als Si-Precursor

Syntheseversuche von Ca-Organohybridverbindungen wurden mit drei verschiedenen aromatischen Triethoxysilyl-substituierten Verbindungen als Si-Quelle durchgeführt (vgl. Synthesevorschrift Kapitel 3.3.3). Als Ca-Quelle kamen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  zum Einsatz. Abbildung 5-20 zeigt Röntgendiffraktogramme der Synthesereihe mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Ca-Quelle und BTESB bzw. BTESBP als Si-Precursor.

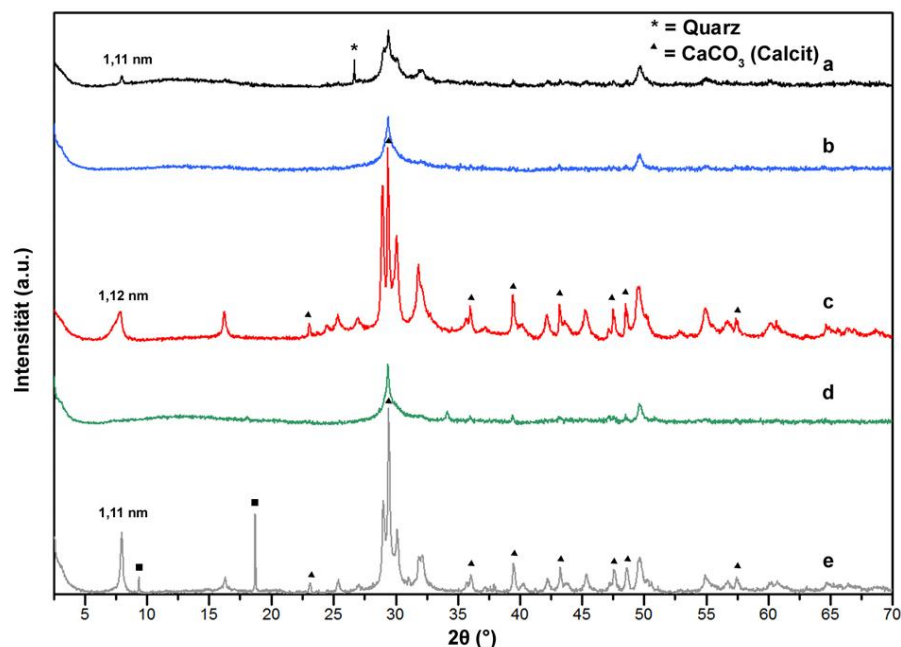


Abbildung 5-20: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Ca-Quelle; a: BTESB,  $C/S_0 = 1,33$ ; b: BTESB (vorhydrolysiert mit HCl),  $C/S_0 = 1,33$ ; c: BTESB (vorhydrolysiert mit HCl) + KOH,  $C/S_0 = 0,83$ ; d: BTESBP,  $C/S_0 = 1,33$ ; e: BTESBP (vorhydrolysiert mit HCl) + KOH,  $C/S_0 = 0,83$ ; Fremdphasen: Quarz (PDF-2 85-796), Calcit (PDF-2 72-1937).

Keines der in Abbildung 5-20 gezeigten Diffraktogramme weist die Ausbildung einer lamellaren Hybridstruktur auf. Unter Verwendung eines C/S-Verhältnisses von 0,83 (Abbildung 5-20 c und e) bildet sich unter den Bedingungen der Mikrowellensynthese (200 °C, 8 h Reaktionszeit) 11 Å-Tobermorit aus. Aufgrund der Reflexlage des Basalreflexes ist allerdings kein Hinweis auf einen Einbau der organischen Reste in die Tobermoritstruktur gegeben (11,2 Å bei Verwendung von BTESB; 11,1 Å bei Verwendung von BTESBP; 11,2 Å aus Strukturaufklärung Merlino et al. [51]). Bei allen Proben ist die Ausbildung einer Ca-O-Polyederschicht zu beobachten, welche durch die Reflexe bei  $\sim 50^\circ 2\theta$  und  $\sim 30^\circ 2\theta$  repräsentiert wird (Wiederholungsabstände der Ca-O-Schicht).[31] Diese Schicht ähnelt der in nanokristallinen C-S-H-Phasen vorhandenen Ca-O-Polyederschicht. Teilweise ist außerdem die Bildung von  $\text{CaCO}_3$  (Calcit) sowie Quarz anhand der Diffraktogramme zu sehen.

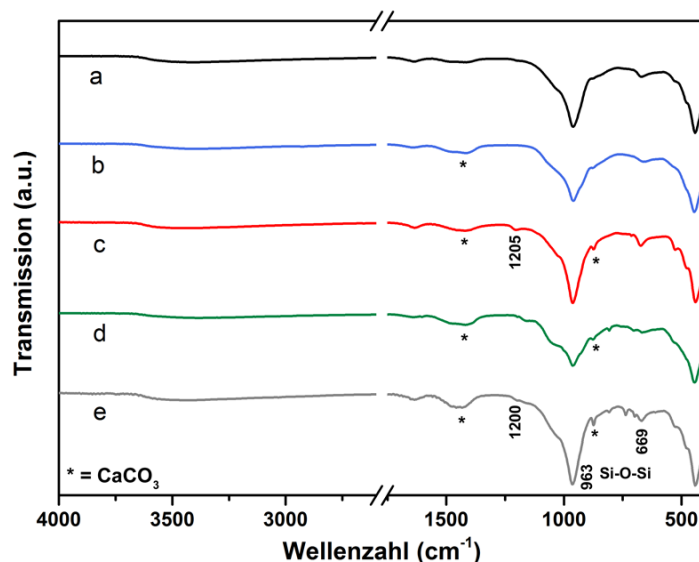


Abbildung 5-21: Infrarotspektren von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Ca-Quelle; a: BTESB,  $C/S_0 = 1,33$ ; b: BTESB (vorhydrolysiert mit HCl),  $C/S_0 = 1,33$ ; c: BTESB (vorhydrolysiert mit HCl) + KOH,  $C/S_0 = 0,83$ ; d: BTESBP,  $C/S_0 = 1,33$ ; e: BTESBP (vorhydrolysiert mit HCl) + KOH,  $C/S_0 = 0,83$ .

Die Bildung der  $\text{CaCO}_3$ -Phase kann auch anhand der in Abbildung 5-21 gezeigten Infrarotspektren der Syntheseriehe nachvollzogen werden. Hier sind breite Banden im Bereich von  $\sim 1410\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, welche der  $\nu_3$ -Schwingung der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen zugeordnet werden können.[111] Des Weiteren ist eine schwache Bande bei  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, welche durch  $\nu_2$ -Schwingungen des Carbonat-Anions hervorgerufen wird (Abbildung 5-21 c, d, e).[111] Die weiteren IR-Banden der Proben lassen sich C-S-H-Phasen zuordnen (vgl. Kapitel 4). So wird die starke Bande bei  $\sim 963\text{ cm}^{-1}$  sowie die schwache Bande bei  $\sim 669\text{ cm}^{-1}$  von Si-O-Si-Schwingungen hervorgerufen. Banden der eingesetzten aromatischen Si-Precursoren sind in den Spektren nicht zu finden, demnach kann ein Einbau der organischen Reste der Silane in das Netzwerk der Pro-

dukte auch durch IR-Messungen ausgeschlossen werden. Entsprechend der sich ausbildenden Tobermoritstruktur, sind in den Infrarotspektren der beiden Proben mit  $C/S_0 = 0,83$  Banden der  $Q^3$ -Tetraedereinheiten bei  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  vorhanden.

Die Synthese mit PTES als Si-Precursor mit  $C/S_0 = 0,83$  zeigt ebenfalls die Ausbildung von 11 Å-Tobermorit, wobei die Kristallinität unter Verwendung von PTES deutlich höher ausfällt. Lediglich geringe Mengen des Ca-Precursors ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) und  $\text{CaCO}_3$  (Calcit) sind im Röntgendiffraktogramm als Fremdphasen zu identifizieren. Abbildung 5-22 zeigt das Diffraktogramm des Produkts sowie zum Vergleich eine Messung eines kristallinen Produkts der Synthese von Tobermorit via Hydrothermal-Reaktion im Ofen (vgl. Kapitel 4.2.1).

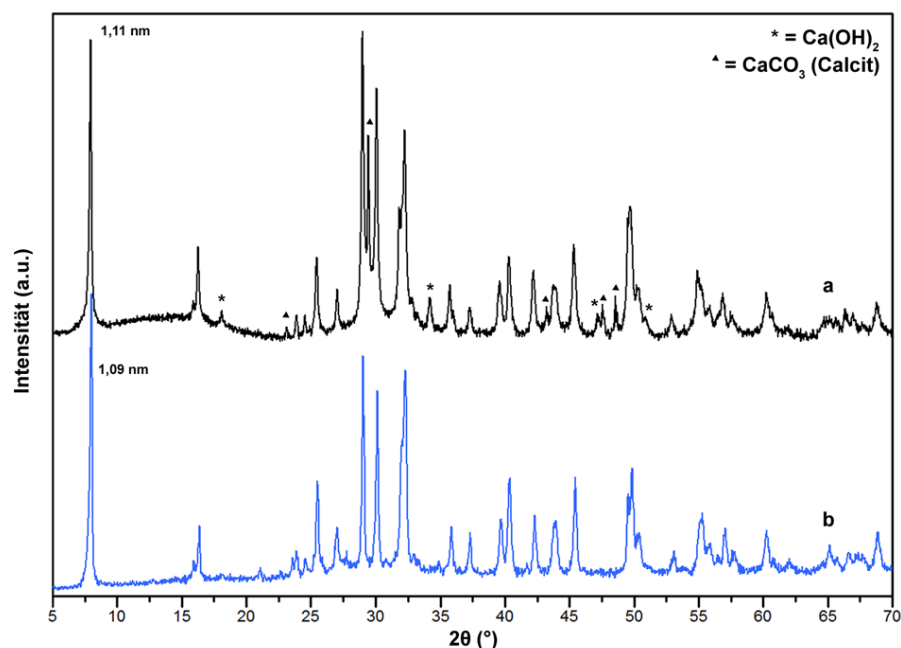


Abbildung 5-22: Röntgendiffraktogramme von a: Produkt des Hybridsyntheseversuchs mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{Ca(OH)}_2$  als Ca-Quelle + PTES (vorhydrolysiert mit HCl),  $C/S_0 = 0,83$ ; b: kristalline 11 Å-Tobermorit Probe aus konventioneller hydrothormaler Synthese im Ofen mit Borosilicatglas,  $C/S_0 = 0,36$ ; Fremdphasen:  $\text{Ca(OH)}_2$  (PDF-2 70-5492), Calcit (PDF-2 72-1937).

Die hohe Kristallinität der Probe lässt sich auch anhand des Infrarotspektrums in Abbildung 5-23 nachvollziehen. Die Bande bei  $1202\text{ cm}^{-1}$  ist den Si-O-Tetraedereinheiten mit  $Q^3$ -Verknüpfung der Silicatkeite der Tobermorit-Struktur zuzuordnen. Diese Bande ist unter Verwendung von PTES als Si-Precursor deutlich stärker ausgeprägt als bei Proben mit BTESB oder BTESBP als Si-Precursor (vgl. Abbildung 5-21 c, e), was für eine höhere Anzahl an  $Q^3$ -Struktureinheiten und damit für eine höhere Ordnung der Struktur spricht. Die restlichen Banden des Spektrums sind ebenfalls charakteristisch für die 11 Å-Tobermorit Struktur (vgl. Kapitel 4.2).

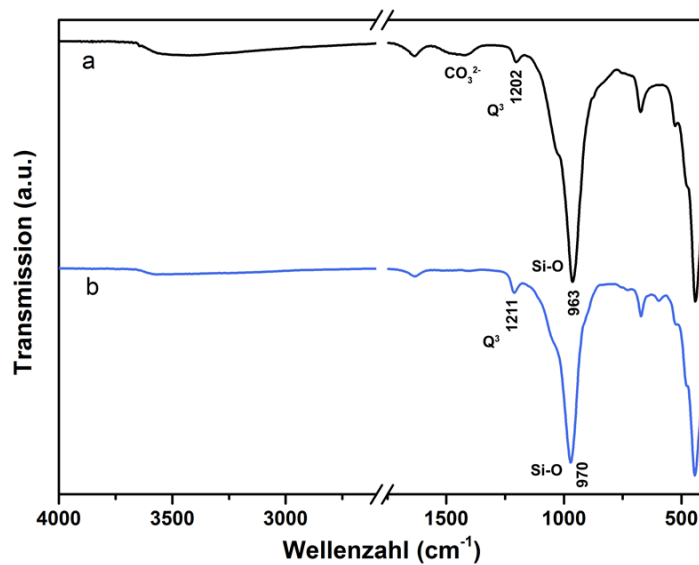


Abbildung 5-23: Infrarotspektren von a: Produkt des Hybridsyntheseversuchs mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Ca-Quelle + PTES (vorhydrolysiert mit HCl),  $C/S_0 = 0,83$ ; b: kristalline 11 Å-Tobermorit Probe aus konventioneller hydrothormaler Synthese im Ofen mit Borosilicatglas,  $C/S_0 = 0,36$ .

Da die Synthese mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Ca-Quelle nicht zur Ausbildung der gewünschten Hybridstruktur führte, wurden anschließend Synthesen mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  (vgl. Vorschrift Kapitel 3.3.3.1) durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme der Synthesereihe mit PTES, BTESB und BTESBP (jeweils  $C/S_0 = 1$ ) sind in Abbildung 5-24 gezeigt.

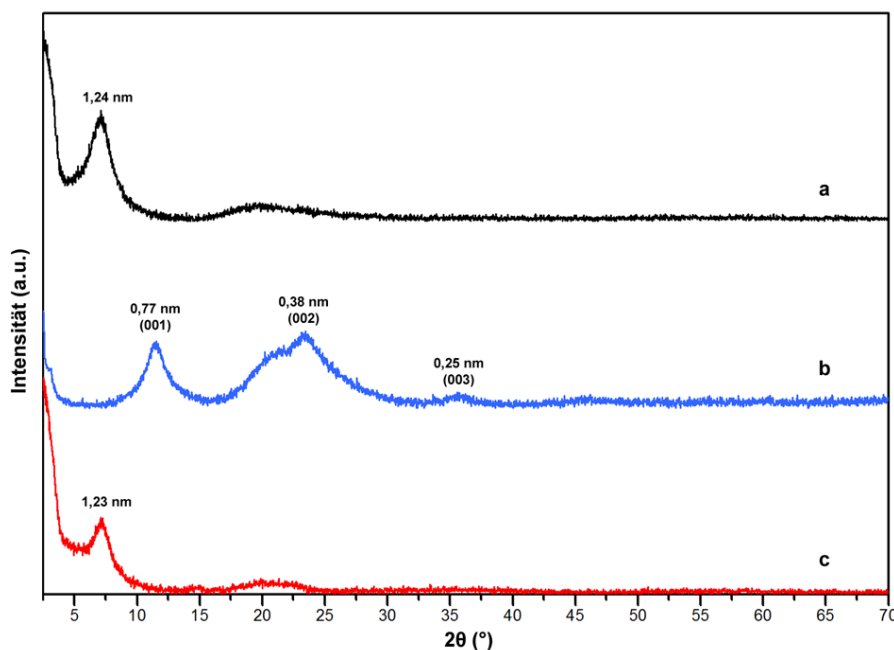


Abbildung 5-24: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  als Ca-Quelle; a: PTES,  $C/S_0 = 1$ ; b: BTESB,  $C/S_0 = 1$ ; c: BTESBP,  $C/S_0 = 1$ .

Alle Diffraktogramme der Reihe weisen breite Reflexe einer schlecht geordneten Phase auf. Im Fall von BTESB als Si-Quelle können die drei vorhandenen breiten Reflexe den Wiederholungseinheiten ((001)-, (002)-, (003)-Ebene) einer lamellaren Hybridstruktur zugeordnet werden (Abbildung 5-24 b). Die Lage der Reflexe entspricht hierbei denen des Ansatzes mittels solvothermaler Synthese im Heizblock mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  bzw.  $\text{CaCl}_2$  mit entsprechend eingesetztem C/S-Verhältnis (Abbildung 5-15 d, Abbildung 5-17 a). Auch die Reflexlagen des Produkts unter Verwendung von BTESBP entsprechen denen der solvothermalen Synthese mit  $\text{CaCl}_2$  und analogem C/S<sub>0</sub>-Verhältnis. Hier kann damit keine Zuordnung zu einer lamellaren Struktur erfolgen (vgl. Kapitel 5.2.2, Abbildung 5-17 b). Das Diffraktogramm des Produkts mit PTES weist im Vergleich zur Probe unter Verwendung von BTESBP ähnliche Reflexlagen auf (breiter Reflex bei ~1,23 nm).

Eine Unterscheidung der Proben wird erst über infrarotspektroskopische Messungen möglich. Hier weisen alle Proben der Syntheseriehe charakteristische Banden der aromatischen Reste der jeweils eingesetzten Precursor-Moleküle auf (Abbildung 5-25). Die Spektren und deren Bandenlage sind nahezu identisch mit den bereits gezeigten Spektren der solvothermalen Syntheseveruche der jeweiligen Si-Precursoren (vgl. Abbildung 5-13 für Proben unter Verwendung von PTES bzw. Abbildung 5-18 für Proben unter Verwendung von BTESB oder BTESBP). Für eine detaillierte Zuordnung der einzelnen Banden wird auf Kapitel 5.2.1 (Synthese mit PTES) bzw. 5.2.2 (Synthese mit BTESB bzw. BTESBP) verwiesen.

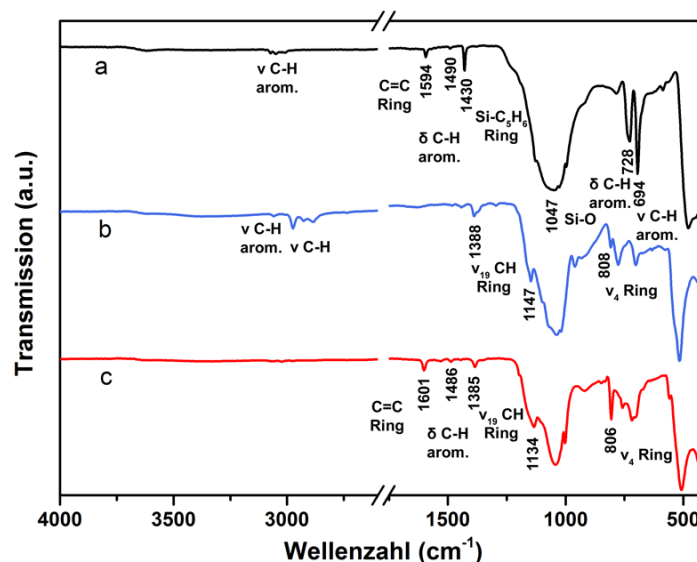


Abbildung 5-25: Infrarotspektren von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  als Ca-Quelle; a: PTES, C/S<sub>0</sub> = 1; b: BTESB, C/S<sub>0</sub> = 1; c: BTESBP, C/S<sub>0</sub> = 1.

Syntheseversuche mit  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Precursor führen zur Ausbildung identischer Phasen wie unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ . Die Diffraktogramme weisen gleiche Reflexlagen für die drei verwendeten aromatischen Si-Precursoren auf, wobei die Produkte teilweise nicht phasenrein vorliegen (siehe Anhang, Abbildung A-5). Ebenso entspricht die Lage und Intensität der Banden in durchgeführten infrarotspektroskopischen Untersuchungen an den Proben denen der Produkte mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  als Ca-Quelle (siehe Anhang, Abbildung A-6). Die Diffraktogramme und Spektren werden daher an dieser Stelle nicht gezeigt.

Morphologische Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop zeigen die Ausbildung von Agglomeraten aus schichtartigen Partikeln. Eine Auswahl an Aufnahmen mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  als Ca-Quelle ist in Abbildung 5-26 dargestellt.

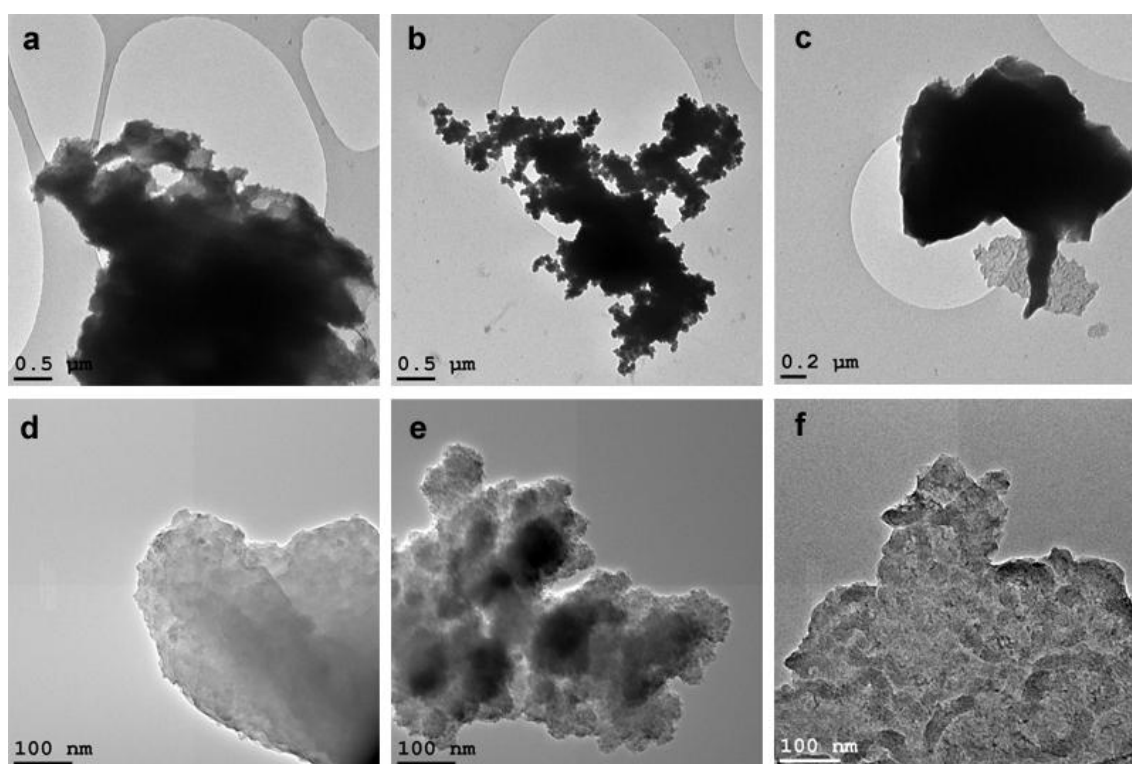


Abbildung 5-26: TEM-Aufnahmen von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  als Ca-Quelle; a, d: PTES,  $C/S_0 = 1$ ; b, e: BTESB,  $C/S_0 = 1$ ; c, f: BTESBP,  $C/S_0 = 1$ .

Durch Messungen der Elementzusammensetzung via EDX konnte kein Calcium-Anteil in den untersuchten Produkten der Synthese mit  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  bzw.  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Quelle und den eingesetzten aromatischen Silanen nachgewiesen werden. Die Ausbildung von Ca-Organohybridphasen mit Hilfe dieser Ca-Precursoren in der Mikrowellensynthese ist somit unter den gewählten Bedingungen nicht möglich. Aufgrund der gemessenen breiten Reflexe in XRD-Untersuchungen sowie den in IR-Messungen vorhandenen Banden der aromatischen Reste kann auf die Ausbildung einer schlecht geordneten Silica-Organoverbindung geschlossen werden. Die Reflexe n-ter Ordnung im Dif-

fraktogramm des Syntheseprodukts mit BTESB können außerdem einer lamellaren Struktur zugeordnet werden.

Wie bereits anhand der XRD-Messungen gezeigt, bildet sich 11 Å-Tobermorit unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und aromatischen Silanen bei Vorhydrolyse im sauren Milieu und eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,83 aus. EDX-Untersuchungen an drei Stellen des Produkts der Synthese mit PTES ergeben ein gemitteltes C/S-Verhältnis von 0,73 (theoretisches C/S-Verhältnis in anomalen 11 Å-Tobermorit = 0,67 [51]).

Abbildung 5-27 zeigt TEM-Aufnahmen dieses Produkts auf welchen deutlich die typische nadelartige Kristallstruktur von 11 Å-Tobermorit zu erkennen ist (vgl. z. B. Kapitel 4.2.1). Anhand des Elektronendichteprofiles in Abbildung 5-27 c lässt sich außerdem der Schichtabstand der in Abbildung 5-27 a gezeigten Kristallnadel bestimmen. Aus den abgebildeten Schichten ergibt sich ein gemittelter basaler Abstand der Struktur von 1,19 nm (1,12 nm laut Kristallstruktur von anomalem 11 Å-Tobermorit [51]).

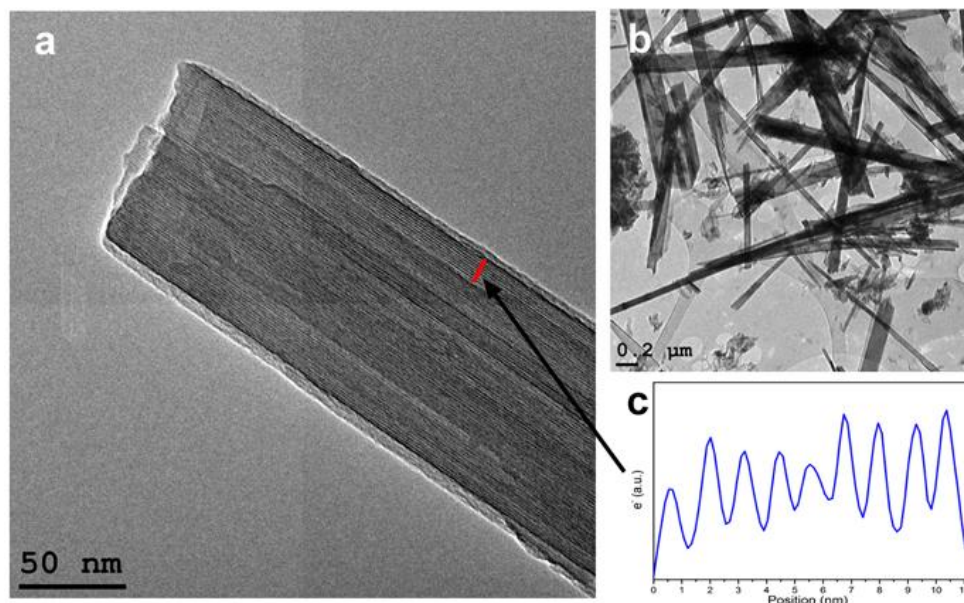


Abbildung 5-27: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen vom Mikrowellensynthese-Produkt mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  + PTES (vorhydrolysiert in HCl),  $\text{C}/\text{S}_0 = 0,83$ ; a: 11 Å-Tobermorit-Nadel; b: Übersichtsaufnahme; c: Elektronendichteprofil aus a (geglättet).

### 5.3.2 Hybride mit n-Octyltriethoxysilan

Syntheseversuche unter Verwendung von n-Octyltriethoxysilan (OTES) in der Mikrowelle ergaben mit keiner der untersuchten Ca-Quellen ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ) einen pulverförmigen Feststoff als Produkt. Während unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  generell keine feste Phase beobachtet werden konnte, führte die Synthese mit Hilfe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder  $\text{CaCl}_2$  zur Ausbildung einer harzartigen Masse.

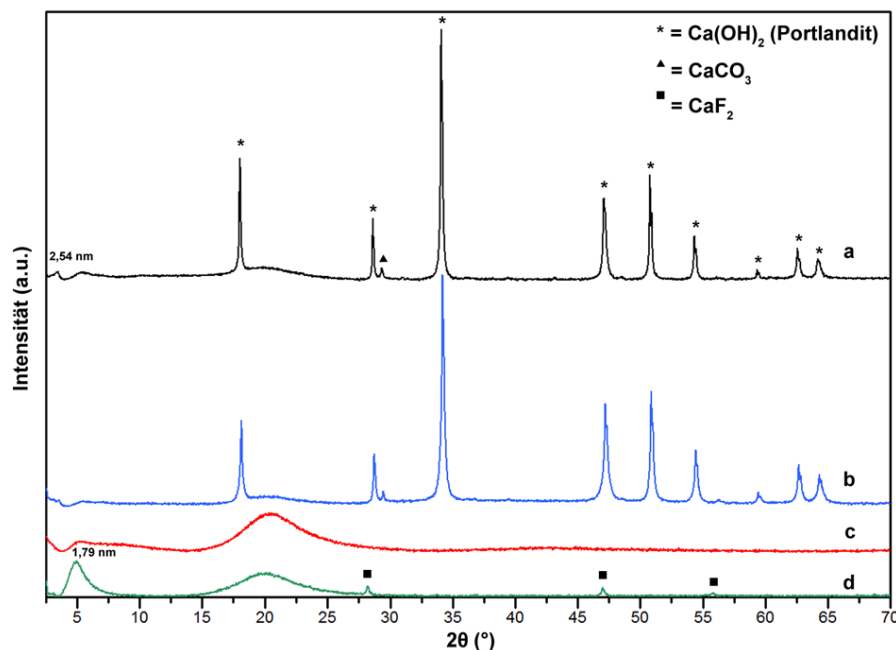


Abbildung 5-28: Röntgendiffraktogramme von Syntheserversuchen mit OTES mittels Mikrowelle; a:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$ ,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,33$ ; b:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$  (Silan vorhydrolysiert in HCl),  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,33$ ; c:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ ; d:  $\text{CaCl}_2 + \text{KF}$  ( $\text{KF} : \text{Si} = 0,05$ ),  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ ; Fremdphasen: Portlandit (PDF-2 76-571),  $\text{CaCO}_3$  (PDF-2 86-2341),  $\text{CaF}_2$  (PDF-2 4-864).

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an den Proben unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Quelle zeigen die Ausbildung einer schlecht geordneten Phase, allerdings ist hier keine Zuordnung zu einer lamellaren Struktur möglich (Abbildung 5-28). Ein Einfluss auf die gebildete Phase durch Hydrolyse des Silans in HCl vor der Synthese in der Mikrowelle konnte nicht beobachtet werden (vgl. Abbildung 5-28 a (nicht vorhydrolysiert) mit Abbildung 5-28 b (vorhydrolysiert)). Neben dieser schlecht geordneten Phase liegt in den Proben unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Ca-Quelle noch nicht umgesetztes Edukt vor. Unter Verwendung von KF als Mineralisator bei Syntheserversuchen mit  $\text{CaCl}_2$  entsteht, wie schon in den vorherigen Kapiteln erläutert, stets kristallines  $\text{CaF}_2$ . Die gebildete schlecht geordnete Phase weist hier im Vergleich zur Probe ohne Verwendung von KF allerdings einen intensiveren Reflex bei 1,79 nm auf (Abbildung 5-28 d).

Anhand der durchgeführten infrarotspektroskopischen Untersuchungen lässt sich jeweils die Alkylkette mittels der charakteristischen Banden der C-H-Schwingungen der eingesetzten Siliciumquelle (n-OTES) im Produkt nachweisen (Abbildung 5-29). Wie schon aus den XRD-Untersuchungen ersichtlich, ist bei den beiden Proben mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Ca-Precursor nicht umgesetztes Edukt in der Probe vorhanden. Im Infrarotspektrum ist die scharfe Bande bei  $\sim 3640 \text{ cm}^{-1}$  daher der O-H-Schwingung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zuzuordnen. Die Si-O-Schwingungen der Produkte liegen zwischen  $\sim 1100\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$  und sind damit charakteristisch für die asymmetrische Si-O-Si-Streckschwingung in linearen Alkylpolysiloxanen.[144] Die Aufteilung in zwei Banden (z. B.  $1110 \text{ cm}^{-1}$  und  $1028 \text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 5-29 a) ist dabei typisch für lineare Alkylpolysiloxane mit Kettenlänge  $> 2$ .[144]



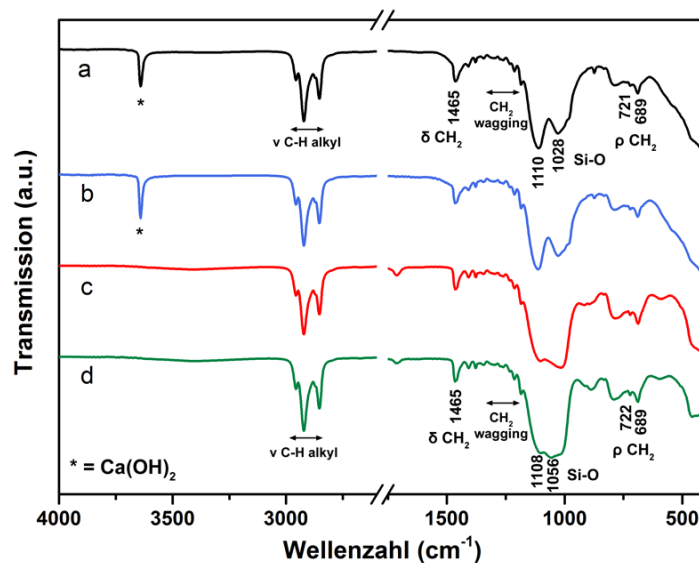


Abbildung 5-29: Infrarotspektren von Syntheseversuchen mit OTES und verschiedenen Ca-Quellen mittels Mikrowelle; a:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$ ,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,33$ ; b:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$  (Silan vorhydrolysiert in  $\text{HCl}$ ),  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,33$ ; c:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ ; d:  $\text{CaCl}_2 + \text{KF}$  ( $\text{KF} : \text{Si} = 0,05$ ),  $\text{C}/\text{S}_0 = 1$ .

## 5.4 Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Ziel der durchgeführten Studien war die Darstellung möglichst geordneter Phasen aus Organotrialkoxysilanen und Calciumverbindungen. Bei erfolgreicher Synthese weisen diese Phasen strukturelle Ähnlichkeiten zu den C-S-H-Phasen im zementären System auf. Der schichtartige Aufbau in Verbindung mit organischen Resten in den Zwischenschichten ist hierbei von Interesse. Eine Zusammenfassung der evaluierten Parameter und deren Einfluss auf die Ausbildung von Ca-Organohybridphasen ist in Tabelle 5-1 gezeigt.

Die Synthese von Calcium-Organohybriden unter Verwendung von organischen Silanen wurde mit Hilfe dreier verschiedener Syntheserouten und unterschiedlichen C/S-Verhältnissen der eingesetzten Ca- und Si-Quellen durchgeführt (mikrowellengestützte Hydrothermalsynthese in wässrigem Milieu bei 200 °C, solvothermale Synthese in wässrigem Milieu im Heizblock bei 90 °C und „direkte Methode“ in ethanolischer Lösung bei RT).

Die Mikrowellensynthese im wässrigen Milieu resultierte nicht in den gewünschten Calcium-Hybridverbindungen. Letztlich konnte mit den verwendeten Syntheseparametern lediglich eine schichtartige Verbindung aus Kondensationsprodukten der organischen Silane hergestellt werden (vgl. Tabelle 5-1; Kapitel 5.3.1 und 5.3.2).

Tabelle 5-1: Zusammenfassung der evaluierten Parameter der Hybridsyntheseversuche mittels direkter Methode, solvothermal und mikrowellengestützter Synthese<sup>11</sup>

	<i>Si-Quelle</i>	<i>Ca-Quelle</i>	<i>C/S<sub>0</sub></i>	<i>Kommentar</i>	<i>Ausbildung Hybridphase</i>	<i>Kristallinität</i>	<i>Fremdphasen</i>
<b>Direkte Methode</b>	OTES	CaCl <sub>2</sub>	0,83	geringes V <sub>LM</sub>	++	+	o
		CaCl <sub>2</sub>	0,83		++	++	+
		CaCl <sub>2</sub>	3,75		++	o	-
		CaCl <sub>2</sub>	7,5		++	-	-
	PTES	CaCl <sub>2</sub>	1,0	geringes V <sub>LM</sub>	+	-	+
	BTESB	CaCl <sub>2</sub>	0,83	geringes V <sub>LM</sub>	-		+
	BTESBP	CaCl <sub>2</sub>	0,25	geringes V <sub>LM</sub>	++	+	-
CaCl <sub>2</sub>		0,5	geringes V <sub>LM</sub>	++	++	+	
CaCl <sub>2</sub>		0,83	geringes V <sub>LM</sub>	++	+	-	
<b>Solvothermal</b>	PTES	CaCl <sub>2</sub>	1,0	KF (F : Si = 0,5)	-*	-	-
		CaCl <sub>2</sub>	3,0	KF (F : Si = 0,5)	-*	-	-
		CaCl <sub>2</sub>	1,0	KF (F : Si = 0,05)	-*	o	o
		CaCl <sub>2</sub>	3,0	KF (F : Si = 0,05)	-*	o	o
	BTESB	Ca(OAc) <sub>2</sub>	4,0	KOH	-*	o	+
		Ca(OAc) <sub>2</sub>	3,0		-*	o	-
		Ca(OAc) <sub>2</sub>	2,0		-*	o	+
		Ca(OAc) <sub>2</sub>	1,0		-*	o	o
		CaCl <sub>2</sub>	1,0		-*	-	-
	BTESBP	Ca(OAc) <sub>2</sub>	4,0		-	x	-
		Ca(OAc) <sub>2</sub>	3,0		-	x	-
		Ca(OAc) <sub>2</sub>	2,0		-	x	-
		Ca(OAc) <sub>2</sub>	1,0		-	x	o
		CaCl <sub>2</sub>	1,0		-*	-	-
<b>Mikrowelle</b>	OTES	Ca(OH) <sub>2</sub>	1,33	KOH	-	x	-
		CaCl <sub>2</sub>	1,0		-*	-	+
		CaCl <sub>2</sub>	1,0		KF (F : Si = 0,05)	-*	-
	PTES	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,83	Ausbildung hochkristalliner 11 A Tobermorit Phase	-	x	-
		Ca(OAc) <sub>2</sub>	1,0		-*	o	+
	BTESB	Ca(OH) <sub>2</sub>	1,33		-	x	-
		Ca(OH) <sub>2</sub>	0,83		-	x	-
		Ca(OAc) <sub>2</sub>	1,0		-*	o	+
	BTESBP	Ca(OH) <sub>2</sub>	1,33		-	x	-
		Ca(OH) <sub>2</sub>	0,83		-	x	-
Ca(OAc) <sub>2</sub>		1,0	-*		o	+	

<sup>11</sup> Jeweils relative Einordnung zueinander: o = Referenz, + = relativ bessere Bewertung, ++ = relativ beste Bewertung, - = relativ schlechtere Bewertung, -- = relativ schlechteste Bewertung; Fremdphasen: + = keine Fremdphasen im Produkt; \* = keine Ausbildung einer Ca-Organohybridphase, allerdings teilweise Bildung einer Polysilsesquioxan-Struktur; x = keine Beurteilung der Kristallinität, da keine Hybridphase gebildet.

Mit Ausnahme von Fremdphasen mit Ca-Anteil ( $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{Ca(OH)}_2$  bzw.  $\text{CaF}_2$ ) konnte in den Produkten durch EDX-Messungen kein signifikanter Anteil an Calcium nachgewiesen werden. Andererseits konnte mit Hilfe der mikrowellengestützten Synthese mit aromatischen Silanen als Si-Precursor (PTES, BTESB, BTESBP;  $C/S_0 = 0,83$ ) eine kristalline 11 Å-Tobermorit Phase hergestellt werden (vgl. Kapitel 5.3.1). Das entstandene Produkt weist dabei keine mittels IR-Messungen identifizierbaren Rückstände der aromatischen Reste der Ausgangsverbindung auf. Grund hierfür scheint die Spaltung der Si-C Bindung aromatischer Alkoxysilane unter basischen Bedingungen zu sein. Von Yoshina-Isshii et al. konnte zum Beispiel unter wässrigen, basischen Bedingungen (pH ~ 12; 80 °C) bei der Synthese periodischer mesoporöser Organosilica-Verbindungen (PMOs) aus BTESB mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR beobachtet werden, dass nahezu alle Si-C Bindungen gespalten wurden.[135] Für reine Alkyltriethoxysilane (z. B. Bis(triethoxysilyl)ethen) konnte unter basischen Bedingungen von der gleichen Gruppe keine Spaltung der Si-C Bindung festgestellt werden.[136] Unter den Bedingungen der in dieser Arbeit vorgestellten Synthese (pH = 13; 200 °C hydrothermal) ist damit ebenfalls eine Spaltung der Si-C Bindungen des eingesetzten aromatischen Silans (PTES) möglich, was die Ausbildung einer reinen Tobermorit-Phase ermöglicht. Hinsichtlich der Ausbildung einer Ca-Organohybridverbindung scheint die mikrowellengestützte Synthese allerdings, anhand der in dieser Arbeit systematisch evaluierten Parameter, nicht geeignet.

Solvothermale Ansätze zur Synthese von Ca-Organohybridverbindungen im Heizblock wurden ebenfalls durchgeführt (vgl. Tabelle 5-1 und Kapitel 5.2), führten allerdings nicht zur Ausbildung von Ca-Organohybridverbindungen. Durch die Wahl des Lösemittels sollte eine langsame Hydrolyse der eingesetzten Silane erreicht werden, um damit die Ausbildung einer möglichst kristallinen Verbindung zu begünstigen. Außerdem wurden Versuche in Anlehnung an die in der Zeolith-Synthese gängige „Fluorid-Route“ mittels Fluorid-Ionen als Mineralisator der gebildeten Phase realisiert. Durch die Ausbildung der sehr schwer löslichen  $\text{CaF}_2$  Phase ist dieser Ansatz allerdings für die Synthese Ca-haltiger Hybridverbindungen nicht zielführend. Ebenso ist  $\text{Ca(OH)}_2$  als Ca-Quelle unter den Bedingungen der solvothermalen Synthese ungeeignet, da das Edukt in wässriger Lösung eine schlechte Löslichkeit aufweist, welche bei steigender Temperatur zusätzlich abnimmt.

Der Einsatz von n-OTES als Si-Quelle bei solvothermalen Hybridsyntheseversuchen führte nicht zur Ausbildung eines Feststoffs. Unter den gegebenen Hydrolysebedingungen bilden sich hier weder Hybridverbindungen mit Ca-Anteil noch langkettige Polykondensate der hydrolysierten OTES Spezies. Grund hierfür ist vermutlich die sterische Abschirmung der Alkylketten, wodurch die Kondensation auf der Stufe von Oligomeren stehen bleibt.[137][138] Diese Oligomere sind, wie das Edukt selbst, unter Normalbedingungen im flüssigen Aggregatzustand.

Versuche mit PTES, BTESB und BTESBP führten unter Verwendung von  $\text{Ca(OAc)}_2$  bzw.  $\text{CaCl}_2$  zur Ausbildung von schlecht geordneten Polysilsesquioxanen, wobei auch hier durch EDX-Messungen keine signifikante Menge an Ca in den Proben beobachtet

werden konnte. Die Variation des eingesetzten C/S-Verhältnisses führte ebenfalls nicht zur Ausbildung von Ca-Organohybridverbindungen, sondern hat lediglich einen Einfluss auf die Bildung von Fremdphasen wie  $\text{CaCO}_3$  bzw.  $\text{Ca(OH)}_2$  und dem Vorliegen von Edukt im Produkt ( $\text{Ca(OAc)}_2$ ). Bei geringeren C/S<sub>0</sub>-Verhältnissen konnte hierbei eine geringere Ausbildung von Fremdphasen beobachtet werden.

Erfolgreiche Synthesen von Ca-Organohybridverbindungen konnten hingegen mit der direkten Methode (vgl. vgl. Tabelle 5-1 und Kapitel 3.3.2) in ethanolischer Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Silane wurden hierzu in salzsaurer Lösung vorhydrolysiert.

Versuche mit n-OTES wurden unter Verwendung dieser Syntheseroute mit verschiedenen C/S<sub>0</sub>-Verhältnissen und unterschiedlichen Lösemittelvolumina durchgeführt, wobei auch hier eine Abhängigkeit der Ausbildung von Fremdphasen ( $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Ca(OH)}_2$ ) vom eingesetzten C/S-Verhältnis zu beobachten ist. Die besten Ergebnisse konnten mit einem C/S<sub>0</sub>-Verhältnis von 0,83 erreicht werden, wobei eine phasenreine Synthese nur in Ansätzen mit geringem Lösemittelanteil möglich war. Das dadurch verringerte Volumen an Salzsäure führt zu einer geringeren Menge an eingesetzter Base (NaOH) zur Einstellung des pH-Werts. Dadurch wird vermutlich die Ausbildung von  $\text{Ca(OH)}_2$  verhindert. Weiterhin liegt der C/S<sub>0</sub>-Wert mit 0,83 dem tatsächlich in der phasenreinen Ca-Organohybrid Probe gemessenen Wert von 0,72 (siehe Kapitel 5.1.1) am nächsten. Dies führt zu einem möglichst geringen Überschuss an Ca, welcher zur Bildung von Fremdphasen zur Verfügung stehen könnte. Das erhaltene Material weist in röntgendiffraktometrischen Untersuchungen einen scharfen (001)-Basalreflex sowie weitere Reflexe n-ter Ordnung auf, welche einer lamellaren Doppelketten-Struktur entsprechen, die bereits von Minet et al. postuliert wurde (vgl. Abbildung 5-2).[18] Der so ermittelte Schichtabstand der Struktur von ~2,6 nm konnte auch in transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen direkt visualisiert und gemessen werden. Infrarotspektroskopische Untersuchungen zeigen Banden der Alkylketten der postulierten Hybridstruktur, was auf den Einbau der substituierten Silane hinweist. Charakteristische Banden von O-H-Gruppen der Ca-O-Schicht sowie Si-O-Schwingungen lassen sich ebenfalls der Hybridstruktur zuordnen.

Syntheseversuche mit den aromatischen Silanen PTES und BTESB führten nicht zur Bildung von geordneten Ca-Organohybridverbindungen (vgl. Tabelle 5-1). Während Proben mit BTESB als Si-Quelle in XRD-Untersuchungen amorphes Verhalten zeigen, ist mit PTES ein einzelner, sehr breiter Reflex bei 1,48 nm zu beobachten. Der in der Arbeit von Minet et al. beobachtete Basalreflex bei Synthese mit PTES von 1,45 nm liegt dem in dieser Arbeit ermittelten Abstand sehr nahe, allerdings konnten in der vorliegenden Arbeit keine weiteren Reflexe n-ter Ordnung einer lamellaren Schichtverbindung identifiziert werden.[18] Anhand der infrarotspektroskopisch nachgewiesenen Präsenz der aromatischen Reste in der Probe kann allerdings auf einen Einbau dieser Reste in die Struktur geschlossen werden. Aufgrund der schlechten Ordnung der Struktur konnte der Basalabstand der Struktur anhand von TEM-Aufnahmen nicht visualisiert werden. Durchgeführte EDX-Messungen ergeben für das Produkt mit PTES

ein gemittelttes C/S-Verhältnis in der Probe von  $\sim 1,88$ , wobei der von Minet et al. für ihre Hybridverbindung mit PTES ermittelte Wert deutlich niedriger liegt ( $C/S = 1,18$ ).[18] Aufgrund der nicht beobachteten Ausbildung der von Minet et al. gezeigten Hybridstruktur ist diese Abweichung allerdings nicht aussagekräftig, sondern die Bestätigung der Ausbildung einer anderen Phase. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Produkten der direkten Hybridsynthese mit BTESB zeigen keine Banden der aromatischen Reste, damit ist hier nicht von einem Einbau des aromatischen Silans in eine Hybridstruktur auszugehen.

Hybridsynthesen mittels direkter Methode und BTESBP als Si-Precursor konnten wiederum erfolgreich durchgeführt werden (vgl. Tabelle 5-1). Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigen einen scharfen Basalreflex bei  $\sim 1,5-1,6$  nm. Damit liegt hier eine zu der mit n-OTES beobachteten Struktur unterschiedliche Anordnung der organischen Moleküle vor. Während die Schichtabstände der OTES-Hybride für die Ausbildung einer Doppelschicht von Alkylketten sprechen, kann im Fall von BTESBP nicht von dieser Anordnung ausgegangen werden. Die Länge des BTESBP-Moleküls in einer kristallinen Polysilsesquioxane-Struktur aus BTESBP wurde von Kapoor et al. zu 1,19 nm bestimmt.[130] Geht man von der Ausbildung einer durch beidseitig an BTESBP kondensierten Ca-O-Schicht, ähnlich der von Minet et al. postulierten Struktur der einfach substituierten Silane, aus (vgl. Abbildung 5-2), so kann der ermittelte Wert für den Schichtabstand der Hybridstruktur mit einer niedrig geordneten Struktur, eben dieser durch BTESBP verbrückten Ca-O-Schichtstruktur, erklärt werden.[18] Eine phasenreine Synthese der Struktur ohne Fremdphasen (vor allem  $\text{CaCO}_3$ ) war hier bei einem eingesetzten C/S-Verhältnis von 0,5 möglich. Der Einbau des aromatischen Silans konnte via IR-Messungen anhand der charakteristischen Schwingungs-Banden des aromatischen Rests nachgewiesen werden, ebenso konnte in transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der mittels XRD bestimmte Basalabstand visualisiert werden. Während dieser Messungen durchgeführte EDX-Untersuchungen weisen für die Probe ein tatsächlich vorliegendes C/S-Verhältnis von 0,69 auf.

Durch die systematische Evaluierung der Syntheseparameter konnten somit anhand der direkten Methode erfolgreich die gewünschten, schichtartigen Ca-Organohybridverbindungen hergestellt werden. Während die Synthese mittels OTES bereits in der Literatur bekannt ist, stellen die Hybride unter Verwendung von BTESBP als Si-Precursor neue Phasen dar.[18]



## 6 Charakterisierung von Interkalationsversuchen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung von Syntheseprodukten der verschiedenen Interkalationsversuche dargestellt. Ziel der Versuche war hierbei die Einbringung von organischen Resten in die Schichtstruktur von C-S-H-Phasen (vgl. Kapitel 2.2).

Als eines der größten Probleme bei der Einbringung organischer Moleküle in die Zwischenschichten von C-S-H-Phasen wurde von Merlin et al. nach Syntheseversuchen mit verschiedenen kationischen und anionischen Molekülen die hohe und stark lokalisierte Ladungsdichte an der Oberfläche der C-S-H-Phasen identifiziert.[17] Diese führt dazu, dass die Schichten nur schwer von Polymeren penetriert werden können und die Schichten auch nicht, wie im Fall von Smectit-Mineralien wie Montmorillonit (vgl. Kapitel 6.1), delaminieren bzw. schwellen können.[17]

Aufgrund dieser Theorie wurden im Folgenden, neben Versuchen mit reinen Polymeren als Interkalate (vgl. Kapitel 6.2.1), vor allem Versuche mit organischen Silanen durchgeführt, um eine kovalente Bindung der organischen Einheiten an die Silicatketten zu ermöglichen und die oben genannten Probleme bei der Einbringung organischer Moleküle in die Zwischenschichten von C-S-H-Phasen zu umgehen. Der Einbau der organischen Reste würde somit kovalent und direkt durch die Bindung der Reste an die Si-Precursoren der C-S-H-Phase erfolgen (vgl. Hybridmaterialien Kapitel 5).

Der Nachweis einer möglichen Interkalation wurde in einem ersten Schritt mit Hilfe von XRD-Untersuchungen geführt. Aufgrund der Struktur der Phasen ist in den Diffraktogrammen ein mit dem Schichtabstand korrelierender Röntgenreflex zu beobachten, welcher sich bei Einlagerung von organischen Molekülen durch Aufweitung der Schichten zu niedrigeren  $2\theta$ -Werten verschieben sollte. Weiterhin wurden an den Proben IR-Untersuchungen durchgeführt, welche ebenfalls einen Rückschluss über das Vorliegen von organischen Bestandteilen in den synthetisierten Proben zulassen. Die Anwendung von XRD- bzw. IR-Untersuchungen für die Charakterisierung von Interkalationsversuchen ist eine in der Literatur gängige Methode und wurde in Voruntersuchungen an einem literaturbekanntem System (Interkalationsversuche an Montmorillonit) evaluiert (vgl. Kapitel 6.1).[33]-[40] Anhand ausgewählter Proben wurden weiterführende Charakterisierungen durchgeführt (HRTEM, EDX, TG-MS).

## 6.1 Voruntersuchungen an Montmorillonit

Um die vorhandenen Untersuchungsmethoden hinsichtlich ihrer Eignung zur Charakterisierung von Interkalationsprodukten zu testen, wurden Voruntersuchungen an einem einfachen, literaturbekannten System durchgeführt. Hierfür wurde eine Probe des natürlich vorkommenden Minerals Montmorillonit (theoretische Summenformel  $M^+_y(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ,  $M = Na/K$ ) zu Natrium-Montmorillonit umgesetzt und anschließend mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) mit zwei verschiedenen Konzentrationen (0,5 x cec bzw. 1,5 x cec; cec = cation exchange capacity von Na-Montmorillonit) interkaliert (vgl. Kapitel 3.4.2).

Abbildung 6-1 zeigt Röntgendiffraktogramme des Ausgangsmaterials (a) sowie der beiden Interkalationsprodukte mit CTAB (b, c). Das Diffraktogramm von Na-Montmorillonit weist bei ca.  $9,1^\circ 2\theta$  einen breiten Reflex auf. Dieser Reflex kann dem Schichtabstand der Struktur zugeordnet werden und gibt durch seine Verschiebung bei erfolgreicher Interkalation direkt Auskunft über den Einbau des Interkalats. Das Edukt besitzt einen Schichtabstand von ca. 0,97 nm. Durch Interkalation mit CTAB verschiebt sich dieser Basalreflex deutlich zu kleineren  $^\circ 2\theta$ -Werten, was einer Aufweitung, verursacht durch die Einbringung der CTAB-Moleküle in die Zwischenschichten, entspricht. Bei Verwendung von 0,5 x cec an CTAB verschiebt sich der Basalreflex zu einem Wert von  $6,4^\circ 2\theta$  (1,38 nm). Bei Zugabe von 1,5 x cec an CTAB wird der Schichtabstand noch weiter vergrößert. Der Basalreflex liegt bei dieser Konzentration an Interkalat bei etwa  $5,0^\circ 2\theta$  (1,77 nm). Die Lage der restlichen Reflexe des Montmorillonits bleibt davon weitgehend unberührt.

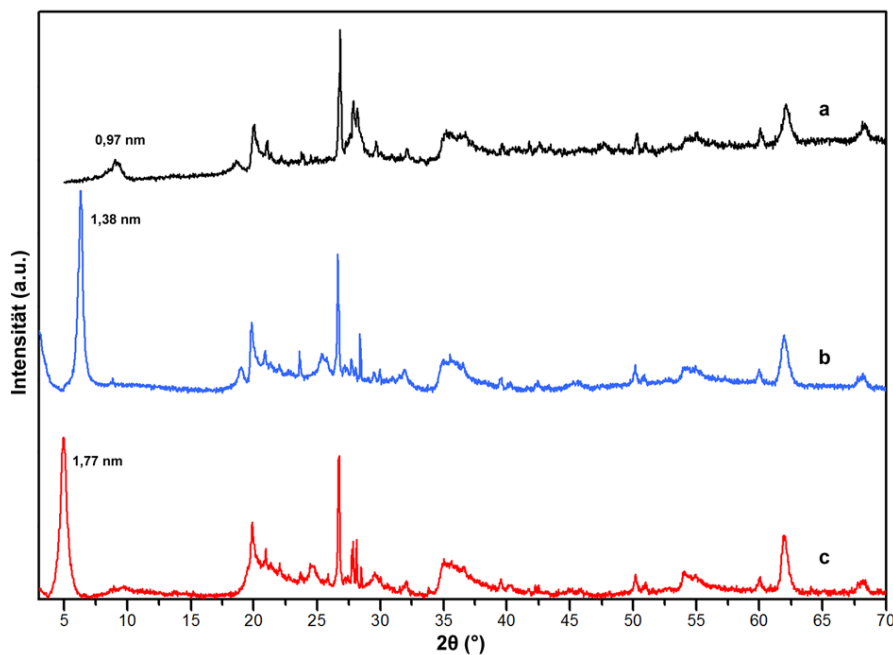


Abbildung 6-1: Röntgendiffraktogramme von Na-Montmorillonit bzw. der Interkalationsversuche von CTAB in Na-Montmorillonit; a: Na-Montmorillonit; b: Interkalationsversuch mit 0,5 x cec an CTAB; c : Interkalationsversuch mit 1,5 x cec an CTAB.



Abbildung 6-2 zeigt Infrarotspektren der Interkalationsversuche bzw. des reinen Na-Montmorillonits. Die Banden des reinen Na-Montmorillonits wurden anhand von vorhandenen Literaturdaten zugeordnet (Abbildung 6-2 a).[145] Die schwache Bande bei  $3623\text{ cm}^{-1}$  lässt sich somit der O-H-Streckschwingung der Montmorillonit-Struktur zuweisen. Die ebenfalls schwache Bande bei  $1631\text{ cm}^{-1}$  beschreibt die H-O-H-Deformationsschwingung der in den Zwischenschichten der Struktur befindlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle. Die starke Bande bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  beruht auf der Si-O-Streckschwingung der Struktur. Weitere charakteristische Schwingungen werden durch die starken Banden bei  $519\text{ cm}^{-1}$  und  $445\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet, welche sich Al-O-Streckschwingungen bzw. Si-O-Deformationsschwingungen zuordnen lassen.

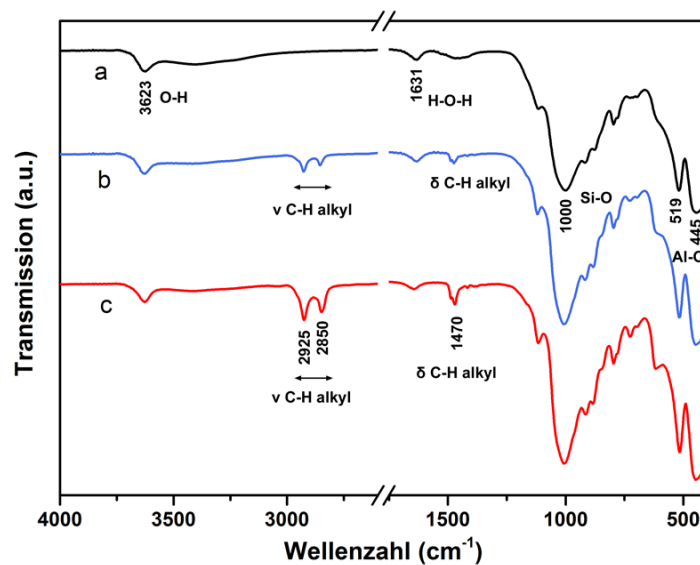


Abbildung 6-2: Infrarotspektren von Na-Montmorillonit bzw. der Interkalationsversuche von CTAB in Na-Montmorillonit; a: Na-Montmorillonit; b: Interkalationsversuch mit 0,5 x cec an CTAB; c : Interkalationsversuch mit 1,5 x cec an CTAB.

Der Einbau von CTAB-Molekülen in die Montmorillonitstruktur durch die oben beschriebenen Interkalationsversuche wird in den IR-Spektren durch die Schwingungen der Alkylketten der Moleküle deutlich (Abbildung 6-2 b, c). Die Banden bei  $\sim 2925\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$  repräsentieren die asymmetrische C-H-Streckschwingung bzw. die symmetrische C-H-Streckschwingung der Alkylketten. Bei  $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$  sind außerdem Banden der Deformationsschwingung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Alkylkette im Spektrum zu beobachten. Des Weiteren nimmt die Intensität dieser Banden bei Erhöhung der Konzentration an Interkalat (CTAB) zu, was für einen größeren Anteil an eingebautem CTAB spricht. Diese Beobachtung lässt sich mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen sowie mit den HRTEM-Untersuchungen (Aufweitung des Schichtabstands der Verbindung; Abbildung 6-3 bis Abbildung 6-5) korrelieren.

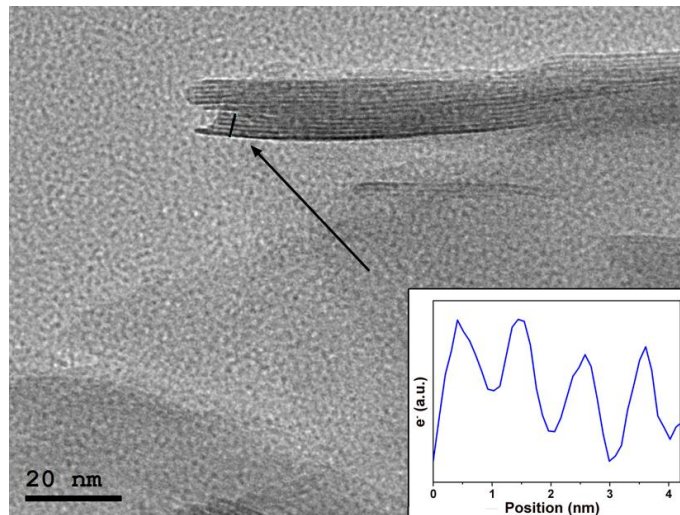


Abbildung 6-3: TEM-Aufnahme von Na-Montmorillonit; Inset: Elektronendichteprofil des markierten Bereichs.

Die in Abbildung 6-3 gezeigte TEM-Aufnahme von Na-Montmorillonit lässt den schichtartigen Aufbau der Struktur erkennen, wobei sich über das dargestellte Elektronendichteprofil des markierten Bereichs der Schichtabstand der Struktur direkt ausmessen lässt. Dieser ergibt sich, entsprechend den Untersuchungen via XRD, zu  $\sim 10 \text{ \AA}$ . Eine TEM-Aufnahme des Interkalationsversuchs mit 0,5 x cec an CTAB (Abbildung 6-4) zeigt ebenfalls den schichtartigen Aufbau der Struktur. Anhand des gezeigten Elektronendichteprofiles lässt sich auch hier der Schichtabstand bestimmen, welcher eine Aufweitung der Schichten durch Einbau von CTAB bestätigt. Der Schichtabstand beträgt für die Probe mit 0,5 x cec an CTAB  $\sim 13 \text{ \AA}$ .

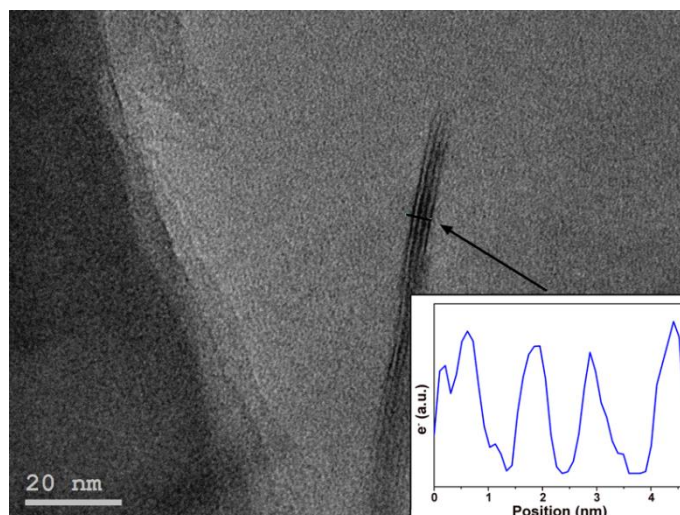


Abbildung 6-4: TEM-Aufnahme von Na-Montmorillonit mit 0,5 x cec CTAB interkaliert; Inset: Elektronendichteprofil des markierten Bereichs.

Abbildung 6-5 zeigt eine TEM-Aufnahme der Probe mit einer Konzentration von  $1,5 \times c_{ec}$  an CTAB. Wie bei den vorherigen Aufnahmen ist auch hier die Schichtstruktur zu sehen. Der Schichtabstand beträgt, gemessen an dem gezeigten Elektronendichteprofil,  $\sim 17 \text{ \AA}$ .

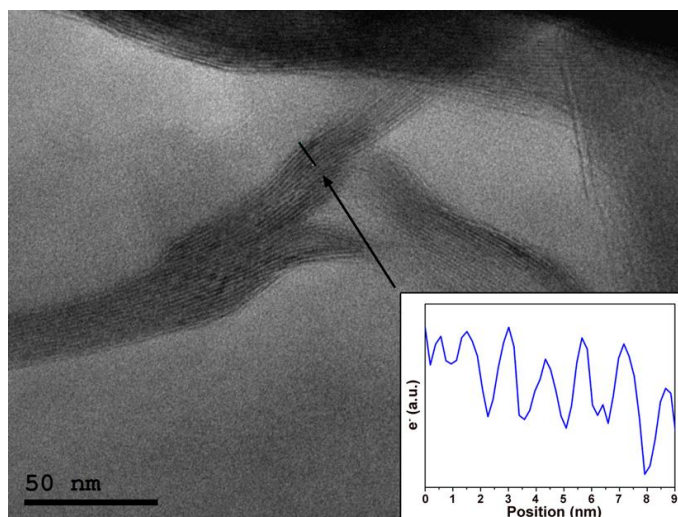


Abbildung 6-5: TEM-Aufnahme von Na-Montmorillonit mit  $1,5 \times c_{ec}$  CTAB interkaliert; Inset: Elektronendichteprofil des markierten Bereichs.

Anhand der drei ausgewählten Charakterisierungsmethoden kann eine Interkalation von CTAB in die Schichtstruktur von Na-Montmorillonit somit durch die Verschiebung des Basalreflexes in den Diffraktogrammen, unterstützt durch die Beobachtung von C-H-Streckschwingungsbanden in der Infrarotspektroskopie und letztendlich durch die direkte Visualisierung der Schichtaufweitung in TEM-Aufnahmen, nachgewiesen werden. Damit ist die prinzipielle Eignung der zur Verfügung stehenden strukturanalytischen Verfahren auf die nachfolgenden Untersuchungen belegt.

## 6.2 Interkalationsversuche mittels direkter Methode

Interkalationsversuche durch Synthesen der direkten Methode wurden mit verschiedenen Alkoxysilanen sowie Polymeren (Polyvinylalkohol, PVA; Polyacrylsäure; PAS) durchgeführt. Für Versuche mit Alkoxysilanen wurde jeweils ein bestimmter Anteil der Si-Quelle zur Synthese reiner C-S-H-Phasen (Tetraethylorthosilicat, TEOS) durch die entsprechende Menge an Alkoxysilan (n-Octyltriethoxysilan, OTES; 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol, BTESB; 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl, BTESBP; Bis(triethoxysilyl)ethan, BTESE; Bis(triethoxysilyl)octan, BTESO) ersetzt. Bei Alkoxysilanen mit zwei Alkoxysilyl-Gruppen pro Molekül (BTESB, BTESBP, BTESE, BTESO) wurde entsprechend nur die Hälfte des Silans (bezogen auf die Stoffmenge) eingesetzt, um vergleichbare C/S<sub>0</sub>-Verhältnisse zu erreichen. Für Versuche unter Verwendung von Polymeren als Interkalate wurde eine bestimmte Menge an Polymer während

der Synthese der C-S-H-Phase zugegeben. Neben der Charakterisierung mittels XRD- und IR-Untersuchungen wurden an geeigneten Proben thermogravimetrische Messungen unter Kopplung mit einem Massenspektrometer durchgeführt. Bei Proben, die eine mögliche Interkalation anhand der Voruntersuchungen zeigten, sollte so die Art des möglichen Einbaus der Interkalate in die Struktur untersucht werden.

### 6.2.1 Versuche mit Polymeren

Zur Synthese von Interkalationsprodukten mit den Polymeren Polyacrylsäure (PAS) und Polyvinylalkohol (PVA) wurde während der Synthese von nanokristallinem C-S-H ein bestimmter Anteil an Polymer zugemischt. Polyacrylsäure (Natriumsalz) lag als 45 Gew.%ige wässrige Lösung vor und wurde direkt eingesetzt, Polyvinylalkohol dagegen wurde vor der Synthese in Wasser gelöst (vgl. Kapitel 3.4.3.2 und 3.4.3.3).

Die Diffraktogramme der Syntheseprodukte mit PVA in zwei verschiedenen Konzentrationen (Verwendung einer 2 g/l PVA-Lösung bzw. einer 6 g/l PVA-Lösung) sind in Abbildung 6-6 b und c dargestellt. Der typische breite Basalreflex der entstehenden C-S-H-Phase liegt bei 1,21 nm, was dem einer Synthese ohne Zusatz von PVA (vgl. Kapitel 4.1) entspricht.

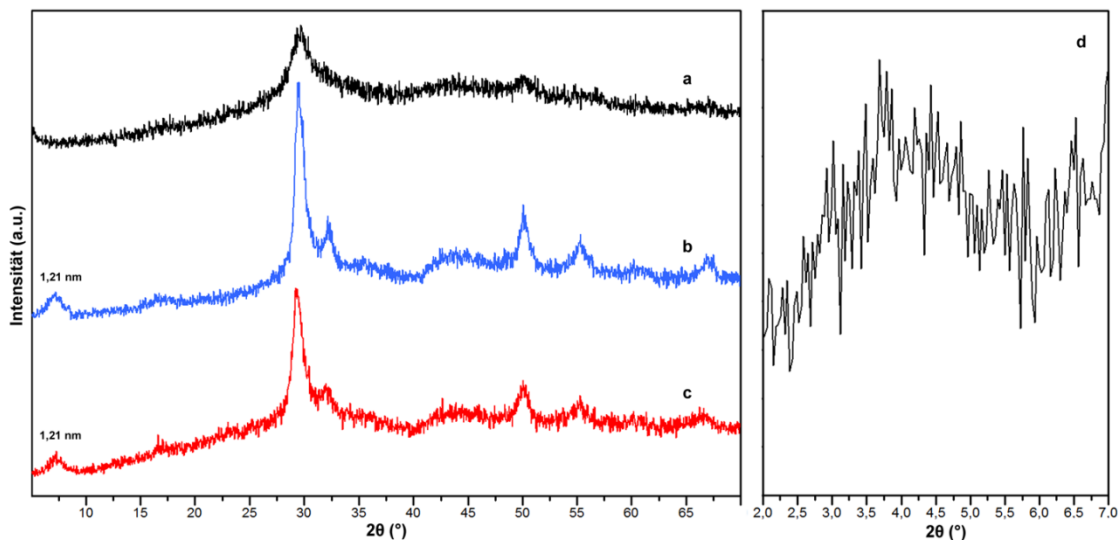


Abbildung 6-6: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit Polymeren,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: PAS (PAS : Si =  $\sim 1 : 5$ ) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 1200$  g/mol); b: PVA (PVA : Si =  $\sim 1 : 6500$ ) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13k-23k$  g/mol); c: PVA (PVA : Si =  $\sim 1 : 2100$ ) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13k-23k$  g/mol); d: Probe a mit PAS (Natriumsalz), Bereich von 2,0-7,0  $^{\circ}2\theta$ .

Syntheseveruche mit PAS führten zur Ausbildung einer deutlich schlechter kristallinen C-S-H-Phase, ohne Reflex im Bereich von 7-8  $^{\circ}2\theta$  (vgl. Abbildung 6-6 a). Ein sehr schwacher und breiter Reflex im Bereich von 4  $^{\circ}2\theta$  (2,2 nm) bildet sich aus, allerdings kann aus diesem Reflex noch keine Aussage über eine möglicherweise erfolgte Interkalation getroffen werden.

Das IR-Spektrum der Verbindung (Abbildung 6-7 a) weist Banden auf, welche Polyacrylsäure zugeordnet werden können. Die beiden Banden bei  $1544\text{ cm}^{-1}$  und  $1411\text{ cm}^{-1}$  werden von antisymmetrischen bzw. symmetrischen Schwingungen des Carboxylat-anions der Polyacrylsäure hervorgerufen.[146] Da keine Schwingungen von C=O-Gruppen im Bereich von  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind (in der Abbildung nicht gezeigt), kann von einer vollständig deprotonierten Spezies der Polycarbonsäure im Syntheseprodukt ausgegangen werden. Die Ausbildung einer interkalierten C-S-H-Verbindung kann damit allerdings nicht nachgewiesen werden.

Ebenfalls weisen die IR-Spektren der Ansätze unter Verwendung von PVA (Abbildung 6-7 a, b) keine charakteristischen Banden der eingesetzten organischen Moleküle auf. Allerdings wären hier, aufgrund der geringen eingesetzten Menge, auch Überlagerungen durch die vorhandenen Banden der entstehenden C-S-H-Phase möglich. Alle drei in Abbildung 6-7 gezeigten Spektren weisen die typischen Banden der C-S-H-Phase, vor allem der charakteristischen Si-O-Schwingungen auf. Die Si-O-Schwingung der  $Q^2$ -Tetraedereinheiten bei  $\sim 960\text{ cm}^{-1}$  liegt bei allen drei Proben etwa gleich, womit alle drei Proben einen ähnlichen Polymerisierungsgrad der Si-O-Tetraederketten aufweisen.[111]

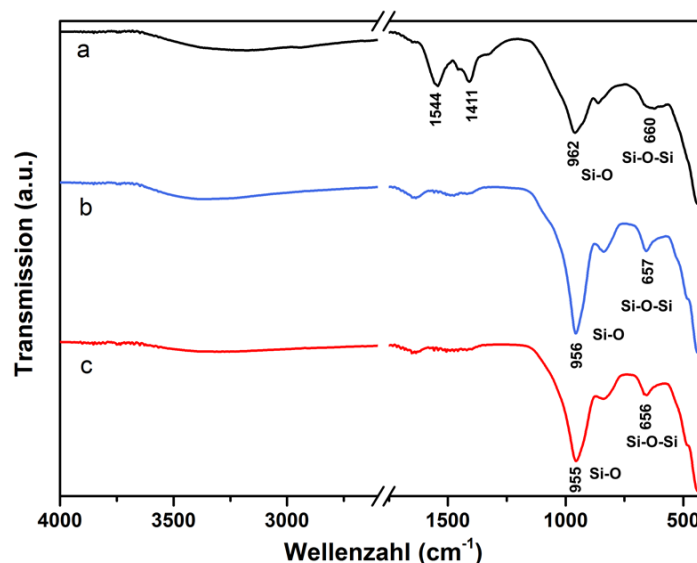


Abbildung 6-7: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit Polymeren,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: PAS (PAS : Si =  $\sim 1 : 5$ ) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 1200\text{ g/mol}$ ); b: PVA (PVA : Si =  $\sim 1 : 6500$ ) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13\text{k-}23\text{k g/mol}$ ); c: PVA (PVA : Si =  $\sim 1 : 2100$ ) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13\text{k-}23\text{k g/mol}$ ).

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den XRD-Messungen kann allerdings aufgrund der nicht vorhandenen Verschiebung des Basalreflexes keine Interkalation oder Ausbildung von Kompositen von PVA mit der C-S-H-Phase nachgewiesen werden.

Aufgrund der negativen Ergebnisse hinsichtlich der Interkalation von Polymeren in C-S-H-Phasen sowohl in der Literatur als auch in den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde die Verwendung von Polymeren als mögliche Interkalate in C-S-H-Phasen nicht weiter verfolgt.

### 6.2.2 Versuche mit aromatischen Silanen

Versuche mit aromatischen Silanen wurden unter Verwendung von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTESB) und 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTESBP) als Interkalat durchgeführt. Hierzu wurde ein bestimmter Anteil der verwendeten Si-Quelle der direkten Methode (Tetraethylorthosilicat, TEOS) durch das Interkalat in der Synthese ersetzt (bezogen auf Si; vgl. Kapitel 3.4.3.1). Die Syntheseprodukte wurden durch XRD- und IR-Untersuchungen sowie am Transmissionselektronenmikroskop charakterisiert. Eine Probe der direkten Methode mit 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol wurde zusätzlich anhand gekoppelter TG-MS-Messungen analysiert.

Röntgendiffraktogramme von Proben unter Verwendung von BTESBP als Interkalat mit einem Anteil der eingesetzten Edukte von 10 %, 20 % bzw. 40 % (bezogen auf die gesamte Stoffmenge an Si-Precursor) und einem C/S-Verhältnis von 1,5, unter Berücksichtigung des verwendeten Interkalats, sind in Abbildung 6-8 dargestellt. Im Bereich von  $5-70^\circ 2\theta$  treten die bekannten Reflexe von nanokristallinen C-S-H-Phasen auf (vgl. Abbildung 6-8 a-c). Die am stärksten ausgeprägten Reflexe sind dabei typischerweise die Reflexe, welche den Wiederholungsabständen der Ca-O-Schicht der Verbindung zugeordnet werden können (Reflexe bei  $\sim 30$  bzw.  $50^\circ 2\theta$ ).<sup>[31]</sup> Ein Basalreflex im Bereich zwischen  $7-8^\circ 2\theta$  einer reinen C-S-H-Phase (vgl. Kapitel 4.1) kann unter Verwendung von BTESBP als Interkalat in keinem der drei untersuchten eingesetzten Stoffmengenanteile beobachtet werden. Insgesamt kann in der Reihe von 10-40 % Si-Anteil des Interkalats anhand der Abnahme der Reflex-Intensität in den gemessenen Röntgendiffraktogrammen eine deutliche Abnahme der Kristallinität der Struktur festgestellt werden. Der in Abbildung 6-8 d-e gezeigte Bereich von  $1-10^\circ 2\theta$  zeigt schwache Reflexe im Bereich von  $3-6^\circ 2\theta$ , was aufgrund des nicht vorhandenen Basalreflexes der C-S-H-Struktur bei  $7-8^\circ 2\theta$  ein Hinweis auf eine mögliche Interkalation des organischen Silans in die Zwischenschichten der Struktur durch die Verschiebung des Basalreflexes, ähnlich dem in Kapitel 6.1 gezeigten Montmorillonit-System, darstellt. Die Probe mit einem ersetzten Anteil an BTESBP von 40 % zeigt dabei einen schwachen Reflex bei  $\sim 5,6^\circ 2\theta$  ( $\sim 1,57$  nm; Abbildung 6-8 f). Dieser Abstand entspricht dem der durchgeführten Hybridsynthesen mit BTESBP (vgl. Kapitel 5.1.3), was somit für die Ausbildung der Hybridstruktur neben einer schlecht kristallinen C-S-H-Phase spricht.

Im Gegensatz dazu sind die Reflexe der Proben mit 10 bzw. 20 % ersetzttem Anteil an BTESBP im Bereich von  $3-4^\circ 2\theta$  nicht mit der Ausbildung der Ca-Organohybridstruktur zu erklären (Abbildung 6-8 d, e). Hier ist bei der Probe mit 10 % ersetzttem Si-Anteil ein sehr schwacher Reflex bei  $\sim 3,9^\circ 2\theta$  ( $\sim 2,28$  nm) sowie für die Probe mit 20 % ersetzttem Si-Anteil ein sehr schwacher Reflex bei  $\sim 3,7^\circ 2\theta$  ( $\sim 2,38$  nm) zu beobachten.

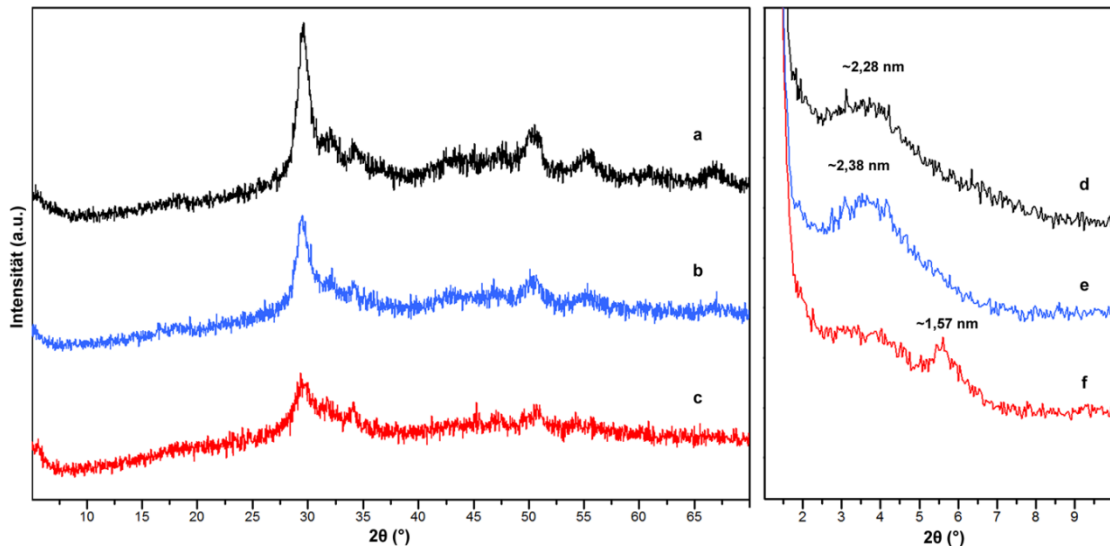


Abbildung 6-8: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit BTESBP,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: 10 % Si ersetzt durch BTESBP; b: 20 % Si ersetzt durch BTESBP; c: 40 % Si ersetzt durch BTESBP; d-f: Bereich von  $1-10^\circ 2\theta$  der Proben a-c.

Diese Werte entsprechen etwa dem doppelten Abstand einer Biphenylsilyl-Einheit in einer reinen, lamellaren Silsesquioxan-Struktur aus BTESBP, welcher von Kapoor et al. theoretisch zu 1,19 nm bestimmt wurde (vgl. Abbildung 6-9).[130] Geht man von einer Verbrückung der einzelnen C-S-H-Schichten über eine Doppelschicht aus Biphenyl-Einheiten aus, ähnlich wie in der in Abbildung 6-9 gezeigten Struktur, so korreliert der beobachtete Reflex mit dieser Struktur. Aufgrund der sehr schwachen Ausprägung des Reflexes und der Abwesenheit weiterer Reflexe der Wiederholungseinheit kann allerdings von einer sehr schlecht geordneten Phase ausgegangen werden. Ein Beweis einer Interkalation kann anhand des Reflexes nicht geführt werden, da nicht geklärt werden kann ob eine Verbrückung einzelner Schichten der C-S-H-Struktur stattfindet oder einzelne Kristallite von schlecht geordneter C-S-H-Phase durch die Biphenylsilyl-Einheiten kovalent verbunden werden.

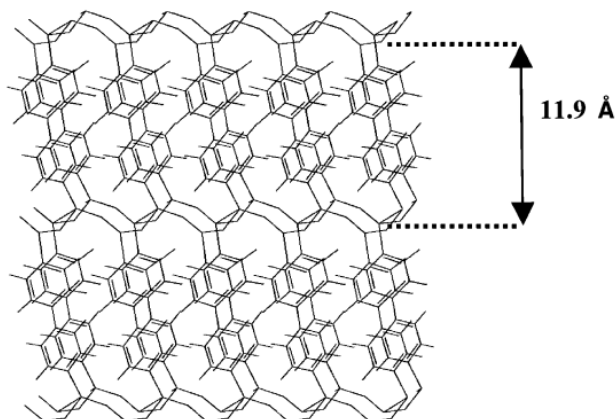


Abbildung 6-9: Strukturmodell eines mesoporösen Biphenyl-verbrückten Feststoffs.[130]

In durchgeführten infrarotspektroskopischen Untersuchungen sind in allen drei Proben der Reihe Banden des eingesetzten organischen Silans vorhanden (Abbildung 6-10 a-c). In allen Proben kann die  $\nu_4$ -Streckschwingung des aromatischen Rings bei  $806\text{--}811\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Ref. [131]) sowie die bereits in den Calciumorganohybridverbindungen beobachtete schwache Bande bei  $\sim 1127\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Diese Bande kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Nach Cho et al. wird sie durch eine asymmetrische Si-O-Si-Streckschwingung kondensierter BTESBP-Einheiten verursacht.[132] Diese Bande wurde auch bei Synthese von Ca-Organohybridverbindungen mit aromatischen Silanen beobachtet (vgl. Kapitel 5.1.2). Minet et al. ordnet die Bande einer R-SiO-Schwingung des organischen Rests zu, wobei die Zuordnung von Si-C-Bindungen in der Literatur umstritten ist.[18][129] So kamen Hoffmann et al. durch den Vergleich von DFT-Berechnungen für PMOs aus BTESB mit experimentellen IR-Daten zum Schluss, dass eine Zuordnung charakteristischer Banden für Si-C-Bindungen hier nicht möglich ist.[129] Die Schwingungsbande der C-C-Schwingung des aromatischen Rings kann nur bei Synthese mit 40 % ersetzttem Anteil an BTESBP (Abbildung 6-10 c) bei  $1598\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.

Die stärkste Bande der Probenreihe ( $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ ) kann der Si-O-Streckschwingung von  $\text{Q}^2$ -Si-O-Tetraedereinheiten der C-S-H-Phase zugeordnet werden. Die Bande liegt damit bei niedrigeren Wellenzahlen als die Bande von reinen C-S-H-Phasen ohne Zusatz aromatischer Silane ( $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ , vgl. Kapitel 4.1.1), was für einen geringeren Polymerisationsgrad der Silicatketten in den Proben mit BTESBP spricht.[111] Diese Beobachtung deckt sich mit den durchgeführten röntgendiffraktometrischen Untersuchungen, welche ebenfalls aufgrund der Breite und Intensität der Reflexe für geringe Kristallinität sprechen.

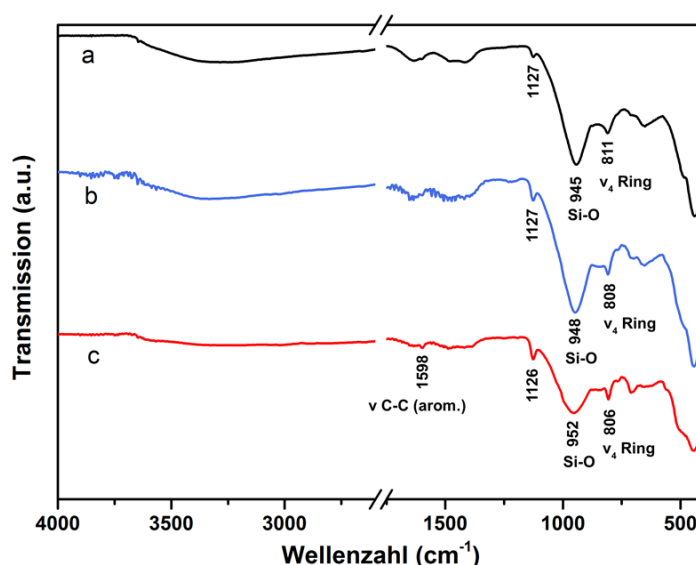


Abbildung 6-10: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit BTESBP,  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,5$ ; a: 10 % Si ersetzt durch BTESBP; b: 20 % Si ersetzt durch BTESBP; c: 40 % Si ersetzt durch BTESBP.



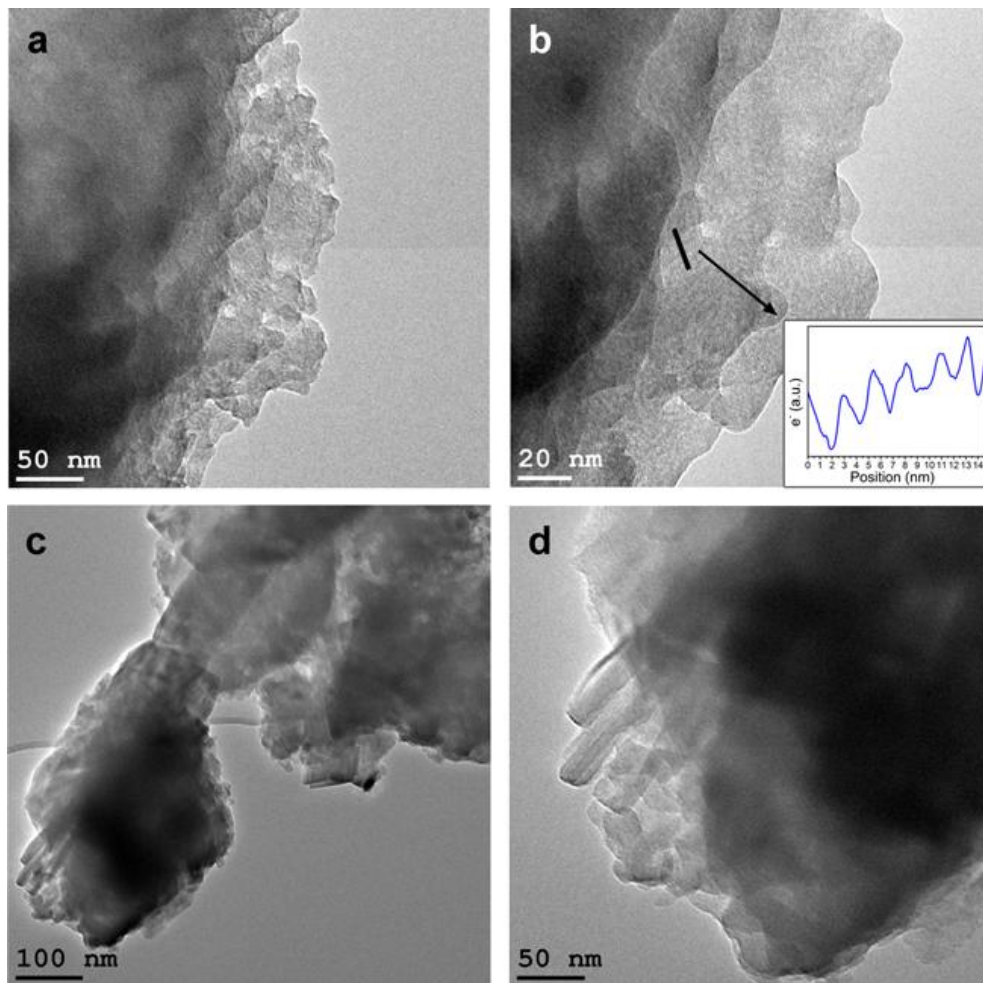


Abbildung 6-11: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Produkten der Interkalationsversuche mittels der direkten Methode unter Verwendung von BTESBP als Interkalat; a, b: 20 % Si ersetzt durch BTESBP; Inset in b: Elektronendichteprofil (geglättet) der markierten Stelle; c, d: 10 % Si ersetzt durch BTESBP.

Zur Untersuchung der Morphologie der synthetisierten Proben unter Verwendung von BTESBP als Interkalat wurden transmissionselektronenmikroskopische Messungen durchgeführt. Aufnahmen der Probe mit 20 % der Si-Quelle, sowie 10 % der Si-Quelle ersetzt durch BTESBP sind in Abbildung 6-11 a-d dargestellt. In beiden Fällen ist die typische Morphologie von nanokristallinen C-S-H-Phasen zu beobachten, welche sich durch einen schichtartigen Aufbau der Partikel auszeichnet. An den Rändern der gezeigten Partikel lässt sich diese Struktur nachvollziehen (Abbildung 6-11 b, d). In Abbildung 6-11 b der Probe mit 20 % BTESBP-Anteil bezogen auf Si sind weiterhin lamellare Strukturen schwach erkennbar. Das Inset in Abbildung 6-11 b zeigt das geglättete Elektronendichteprofil des markierten Bereichs. Der mittlere Schichtabstand der fünf gezeigten Schichten beträgt dabei  $\sim 2,4$  nm. Dieser Wert entspricht dem durch XRD-Untersuchungen bestimmten Reflex bei 2,38 nm der Probe (Abbildung 6-8 e).

EDX-Messungen an je drei verschiedenen Stellen der untersuchten Proben ergaben ein vorliegendes C/S-Verhältnis von 1,22 für die Probe mit 10 % BTESBP bzw. 1,13 für die Probe mit 20 % BTESBP. Diese Werte unterscheiden sich praktisch nicht von dem

typischen C/S-Verhältnis von Proben der direkten Methode ohne Zusatz von organischem Silan (1,16; vgl. Kapitel 4.1.1).

Neben BTESBP wurde die Synthese auch unter Verwendung von BTESB als Interkalat durchgeführt. Abbildung 6-12 b und d zeigt das Röntgendiffraktogramm der Synthese unter Substitution von 20 % des eingesetzten Si-Gehalts. Als Referenz ist in der Abbildung das Diffraktogramm der Synthese mit BTESBP unter Verwendung des gleichen Anteils an Silan (20 %) gezeigt. Im Bereich zwischen  $5-70^\circ 2\theta$  sind die beiden Diffraktogramme von den Reflexlagen identisch, lediglich die Reflexintensität/-breite ist bei der Probe mit BTESB etwas höher bzw. schärfer. Im Bereich zwischen  $1-10^\circ 2\theta$  ist in Abbildung 6-12 d ein sehr schwacher, breiter Reflex bei  $\sim 5,6^\circ 2\theta$  ( $1,61\text{ nm}$ ) zu erkennen. Dieser Wert liegt damit deutlich höher als der beobachtete Basalreflex für reine Ca-Organohybridphasen unter Verwendung von PTES als Si-Precursor (vgl. Kapitel 5.1.2;  $0,75-0,77\text{ nm}$ ) und kann auch nicht auf die Ausbildung einer einfachen phenylverbrückten Phase aus kondensierten BTESB Molekülen, ähnlich der Struktur aus Abbildung 5-16, zurückgeführt werden. Diese von Okamoto et al. simulierte Struktur weist einen Abstand der phenylverbrückten Schichten von  $7,6\text{ \AA}$  auf.[140] Geht man allerdings auch hier von der Ausbildung einer Doppelschicht aus phenylverbrückten Si-O-Schichten mit verknüpfter zentraler Ca-O-Schicht aus, ähnlich der Hybridstrukturen aus Kapitel 5 (vgl. Abbildung 5-2), so könnte damit der beobachtete Reflex bei  $\sim 1,61\text{ nm}$  erklärt werden.

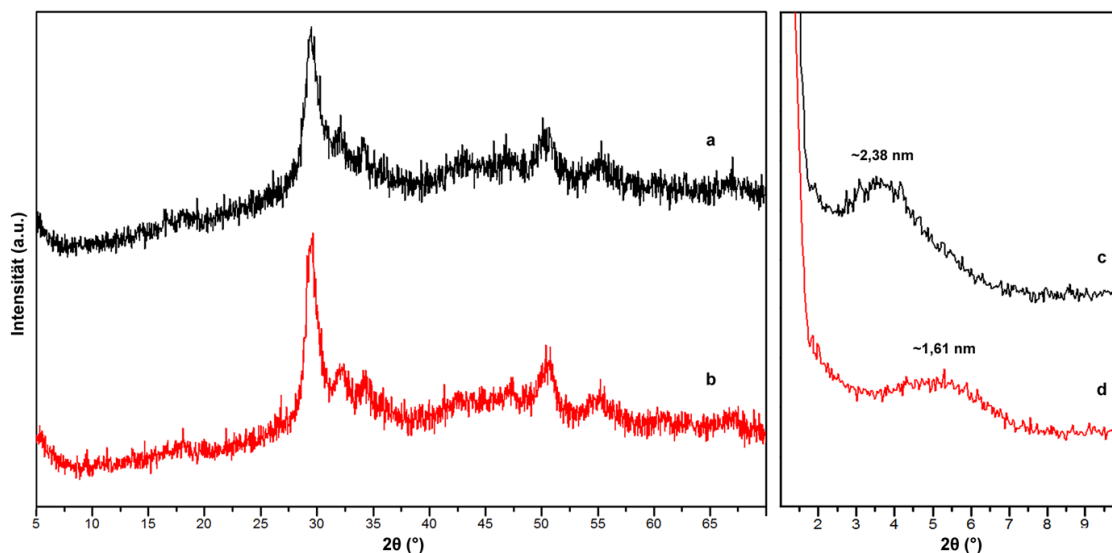


Abbildung 6-12: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit BTESB bzw. BTESBP,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: 20 % Si ersetzt durch BTESBP; b: 20 % Si ersetzt durch BTESB; c, d: Bereich von  $1-10^\circ 2\theta$  der Proben a, b.

Infrarotspektroskopische Aufnahmen des Syntheseprodukts mit 20 % ersetzttem Anteil an Si-Quelle sind in Abbildung 6-13 b gezeigt. Die Zuordnung erfolgte analog zu den bereits gezeigten Spektren über Literaturangaben und eigenen Überlegungen. Die sehr schwache, scharfe Bande bei  $3644\text{ cm}^{-1}$  kann dabei einer O-H-Schwingung von

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , welches als Verunreinigung in der Probe anfällt, zugeordnet werden. Die sehr breite Bande zwischen  $3700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  wird durch O-H-Schwingungen der C-S-H-Phase hervorgerufen. Die Bande bei  $1143\text{ cm}^{-1}$  entspricht der bereits für Ca-Organohybridverbindungen unter Verwendung von BTESB als reine Si-Quelle beobachteten Bande (vgl. Abbildung 5-7 c). Die Bande wird durch die Phenyl-SiO-Einheit von kondensierten BTESB-Molekülen hervorgerufen, wobei eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Nach Hoffmann et al. liegt die Schwingung im Bereich einer R-SiO-Schwingung (theoretisch bei  $1133\text{ cm}^{-1}$ ), wobei diese Bande in tatsächlichen Messungen nicht beobachtet werden konnte.[129] Cho et al. wiederum beobachteten bei Synthese von Organosilica-Verbindungen unter Verwendung von BTESBP als Si-Quelle eine Schwingung in diesem Bereich, welche der asymmetrischen Si-O-Si-Schwingung der kondensierten aromatischen Silan-Einheiten zugeordnet wurde.[132] Ebenso wurde durch Minet et al. unter Verwendung von PTES als Si-Quelle zur Synthese von Ca-Organohybriden eine Schwingung bei  $1127\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welche der Phenyl-SiO-Schwingung zugeordnet wurde.[18] Eine genaue Zuweisung der beobachteten Schwingung ist somit hier nicht möglich, wohl aber die Aussage, dass die Schwingung von kondensierten BTESB-Molekülen hervorgerufen wird.

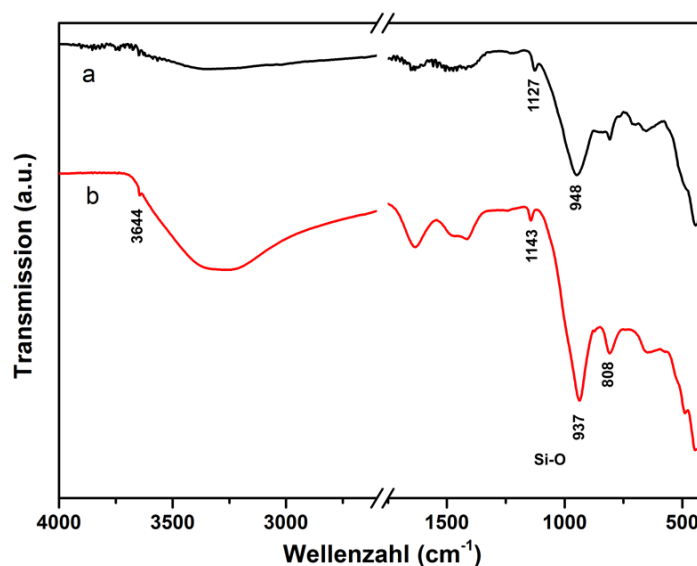


Abbildung 6-13: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit BTESB bzw. BTESBP;  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,5$ ; a: 20 % Si ersetzt durch BTESBP; b: 20 % Si ersetzt durch BTESB.

Morphologische Untersuchungen wurden am Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Die Aufnahmen sind in Abbildung 6-14 dargestellt und zeigen den partikulären Aufbau der Probe. Ähnlich wie bei den untersuchten reinen C-S-H-Phasen (vgl. Kapitel 4.1) ist ein folienartiger Aufbau mit mehreren Schichten vor allem an den Rändern der Partikel zu beobachten. Mit Hilfe des integrierten EDX-Systems des Mikroskops wurde das C/S-Verhältnis der Probe an drei verschiedenen Stellen bestimmt. Der gemittelte Wert beträgt für die Probe mit 20 % ersetzttem Si-Anteil durch BTESB

1,52. Dieser Wert liegt deutlich höher als der gemessene Wert für Proben mit 20 % ersetzttem Si-Anteil mit BTESBP ( $C/S = 1,13$ ) oder reinen C-S-H-Phasen ( $C/S = 1,16$ ) der direkten Methode mit  $C/S_0 = 1,5$ . Durch die Einteilung der C-S-H-Phasen in verschiedene C/S-Bereiche (vgl. Kapitel 2.2.4) kann die entstandene Phase, abgesehen von den via IR-Messungen nachgewiesenen organischen Komponenten, den C-S-H(II)-Phasen zugeordnet werden ( $C/S > 1,4$ ). Nach Taylor et al. weist sie damit im Gegensatz zu den C-S-H(I)-Phasen mit  $C/S < 1,4$  eine strukturelle Ähnlichkeit mit dem Mineral Jennit auf, welches selbst ein C/S-Verhältnis von 1,5 aufweist ( $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). [61][31] Morphologisch kann allerdings kein Unterschied zu den Proben unter Verwendung von BTESBP festgestellt werden (vgl. Abbildung 6-11). Mittels TEM-Untersuchungen konnte der in XRD-Messungen beobachtete Schichtabstand (sehr schwacher Basalreflex bei  $\sim 1,61$  nm; vgl. Abbildung 6-12) für die Syntheseprodukte mit BTESB nicht abgebildet werden.

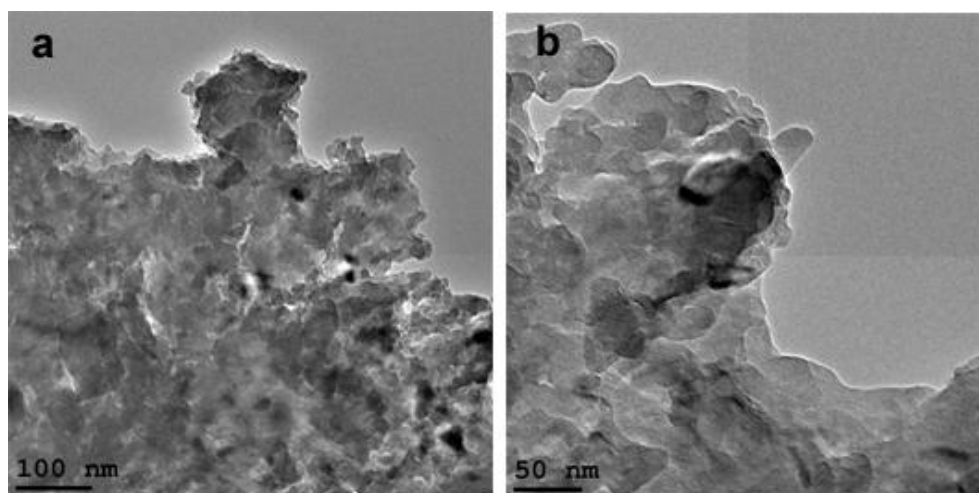


Abbildung 6-14: a, b: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen vom Syntheseprodukt der direkten Methode mit 20 % Si-Anteil ersetzt durch BTESB ( $C/S_0 = 1,5$ ).

Abschließend wurden an einer Probe der direkten Methode ( $C/S_0 = 1,25$ ; ersetzter Anteil an BTESB: 33 % an Si) von Herrn Dipl.-Chem. D. Jahn (Universität Ulm) TG-MS-Messungen durchgeführt (NETZSCH STA 409 C mit massenspektrometrischer Kopplung unter  $\text{N}_2$  von RT bis  $900$  °C). Als Referenz wurde reines BTESB vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-15 dargestellt. Anhand der Untersuchungen der reinen BTESB-Probe konnten die relevanten Massen zur Untersuchung des Interkalationsversuchs mit BTESB ermittelt werden. Detektiert wurden für die reine Probe die Massen  $m/z = 18$  (Wasser),  $m/z = 78$  (Benzolfragment),  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ),  $m/z = 154$  (Biphenylfragment) und  $m/z = 163$  (Triethoxysilyl-Fragment), welche in Abbildung 6-15 a dargestellt sind. Der Massenverlust verläuft in einer Stufe von  $\sim 90$ - $255$  °C.

In der Probe des Interkalationsversuchs mit BTESB konnte das Triethoxysilyl-Fragment mit  $m/z = 163$  nicht detektiert werden, was aufgrund der Hydrolyse des Silans im ersten Schritt der Synthese des Interkalationsversuchs und der damit verbundenen Abspaltung der Ethoxygruppe zu erwarten ist (vgl. Kapitel 3.4.3.1). In der ersten Stufe des

Massenverlusts der Probe ( $\sim 83\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ ) wird erwartungsgemäß hauptsächlich Wasser freigesetzt ( $m/z = 18$ ). In der zweiten Stufe ( $\sim 300\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ ) kann mit  $m/z = 78$  ein Benzolfragment nachgewiesen werden. Im Vergleich zur reinen BTESB-Probe (Abbildung 6-15 a) wird das aromatische Fragment bei deutlich höheren Temperaturen freigesetzt. Der Peak des Massensignals liegt für reines BTESB bei  $\sim 238\text{ }^\circ\text{C}$ , wohingegen für den Interkalationsversuch ein Peak bei  $\sim 422\text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt werden kann. Die spätere Freisetzung des aromatischen Fragments weist damit auf einen möglichen Einbau des BTESB-Moleküls in die rigide Struktur der C-S-H-Phase hin. In der dritten und vierten Stufe des Massenverlusts ( $\sim 500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$  und  $\sim 600\text{-}760\text{ }^\circ\text{C}$ ) wird schließlich hauptsächlich  $\text{CO}_2$  freigesetzt.

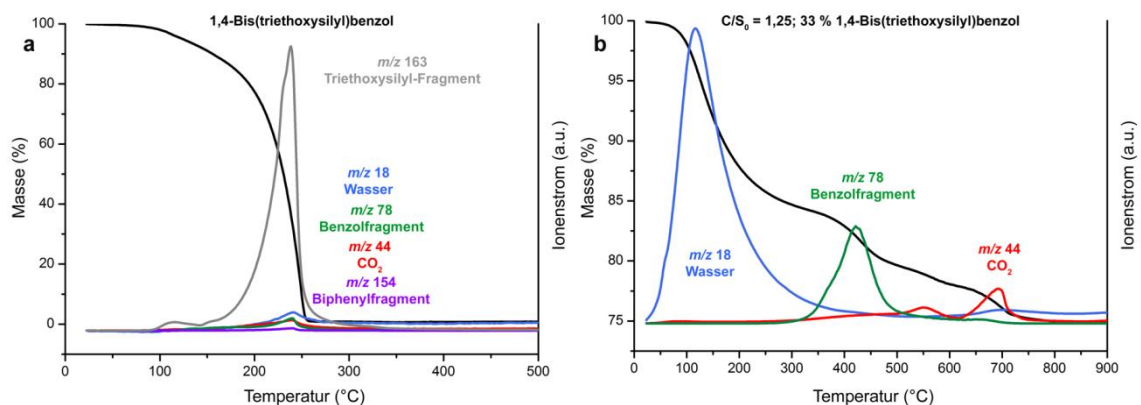


Abbildung 6-15: Gekoppelte thermogravimetrische/massenspektrometrische Messung von a: reinem 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol, aufgenommene Massen:  $m/z = 18$  (Wasser),  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ),  $m/z = 78$  (Benzolfragment),  $m/z = 154$  (Biphenylfragment),  $m/z = 163$  (Triethoxysilylfragment); b: Syntheseprodukt mit  $\text{C/S}_0 = 1,25$  und 33 % Si-Anteil ersetzt durch BTESB, aufgenommene Massen:  $m/z = 18$  (Wasser),  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ),  $m/z = 78$  (Benzolfragment).

### 6.2.3 Versuche mit n-Octyltriethoxysilan

Neben Versuchen mit aromatischen Silanen als Interkalate wurden auch Versuche mit n-Octyltriethoxysilan durchgeführt. Dieser Precursor konnte bereits für die Synthese reiner, schichtartiger Ca-Organohybridverbindungen mittels der direkten Methode erfolgreich eingesetzt werden (vgl. Kapitel 5.1.1).

Zur Synthese wurde auch hier ein Teil des Si-Precursors der direkten Methode zur Synthese reiner C-S-H-Phasen (TEOS) durch n-Octyltriethoxysilan ersetzt. Röntgendiffraktogramme der Syntheseprodukte mit 10 %, 20 % und 40 % ersetzten Si-Anteils sind in Abbildung 6-16 dargestellt. Im Bereich von  $5\text{-}70\text{ }^\circ 2\theta$  zeigen die Diffraktogramme die charakteristischen Reflexe einer nanokristallinen C-S-H-Phase mit einem Basalreflex bei  $\sim 7,5\text{ }^\circ 2\theta$  ( $\sim 1,20\text{ nm}$ ) (vgl. z. B. Abbildung 4-6). Zusätzlich ist allerdings ab einem ersetzten Si-Anteil von 20 % bei  $\sim 3,8\text{ }^\circ 2\theta$  ( $\sim 2,3\text{ nm}$ ) ein weiterer Reflex zu beobachten (Abbildung 6-16 e). Dieser Reflex liegt in etwa in dem Bereich des Basalreflexes einer Ca-Organohybridstruktur aus OTES mittels direkter Methode (vgl. Kapitel 5.1.1), der hier je nach eingesetztem C/S-Verhältnis zwischen  $3,66\text{-}3,45\text{ }^\circ 2\theta$

(2,4-2,6 nm) liegt. Zusätzlich ist bei eingesetztem OTES-Anteil von 40 % ein sehr schwacher Reflex bei  $20,7^\circ 2\theta$  (0,43 nm) sowie ein Reflex bei  $50,9^\circ 2\theta$  (0,179 nm) erkennbar.

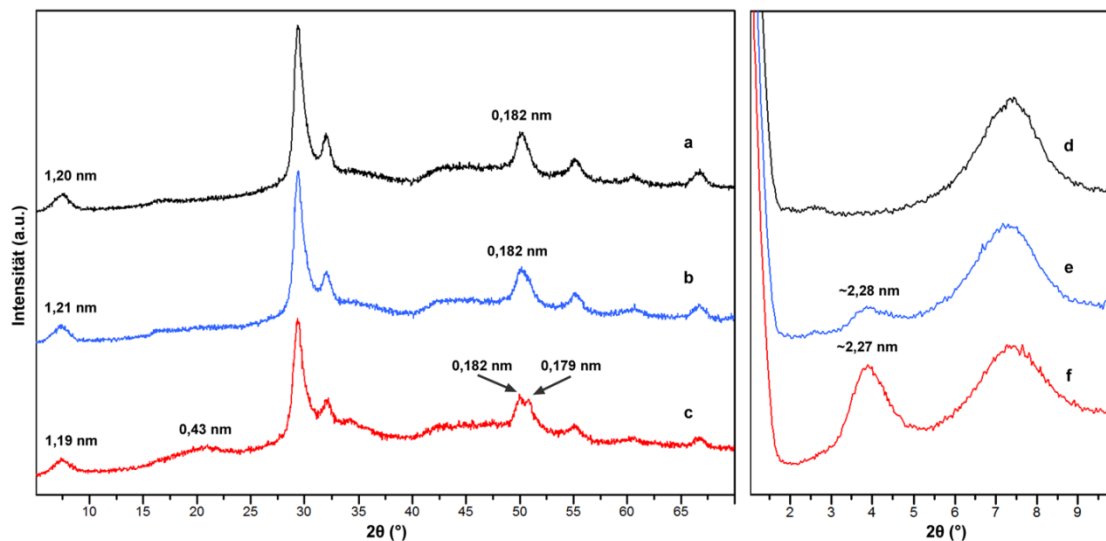


Abbildung 6-16: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit OTES,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: 10 % Si ersetzt durch OTES; b: 20 % Si ersetzt durch OTES; c: 40 % Si ersetzt durch OTES; d-f: Bereich von  $1-10^\circ 2\theta$  der Proben a-c.

Diese Reflexe konnten bereits für die reine Hybridstruktur beobachtet werden und können nach Minet et al. dem Abstand der Alkylketten zueinander in der Hybridstruktur ( $d = 0,43$  nm) bzw. der Ca-O-Schicht der Hybridverbindung ( $d = 0,179$  nm) zugeordnet werden.[18] Der in allen drei Diffraktogrammen vorhandene breite Reflex bei  $\sim 50^\circ 2\theta$  (0,182 nm) entspricht der Wiederholungseinheit der Ca-O-Schicht der nanokristallinen C-S-H-Phase. Aufgrund der Ausbildung der Reflexe der Ca-Organohybridverbindung zusätzlich zu den Reflexen einer nanokristallinen C-S-H-Struktur kann hier nicht auf eine Interkalation der OTES Moleküle in die C-S-H-Phase geschlossen werden. Diese Beobachtungen decken sich in der Kernaussage mit Untersuchungen von Minet et al. zu Untersuchungen an C-S-H-Phasen mit 20 bzw. 40 % ersetzttem Si-Anteil in der Synthese.[20] Auch hier wurden Reflexe von C-S-H-Phasen zusätzlich zu den Reflexen einer reinen Organohybridverbindung gefunden, allerdings mit weitaus schwächeren Reflexen und höheren  $d$ -Werten des Basalreflexes der Hybridverbindung ( $\sim 2,6-2,8$  nm in [20] verglichen mit  $\sim 2,3$  nm in dieser Arbeit). So ist beispielsweise der Reflex bei  $\sim 32^\circ 2\theta$  der C-S-H-Phasen in der Arbeit von Minet et al. in den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen nicht zu beobachten, was für eine geringere Kristallinität der dort untersuchten Proben spricht.[20]

Die in Abbildung 6-17 gezeigten Infrarotspektren der Syntheserieihe wurden, abweichend von den meisten anderen präsentierten Messungen, mittels KBr-Presslingen aufgenommen, um eine (semi-)quantitative Aussage über die Intensität der Banden in den Spektren treffen zu können. Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand von Lite-

raturdaten und eigenen Überlegungen.[18][128] Alle drei Produkte mit Anteilen an OTES des gesamt Si-Anteils von 10-40 % weisen charakteristische Banden des Alkylrests des Silans auf. Die scharfen Banden zwischen 3000-2500  $\text{cm}^{-1}$  treten aufgrund der C-H-Streckschwingung (asym. Streckschwingung  $\text{CH}_3$ ; antisym. und sym. Streck-schwingung  $\text{CH}_2$ ) der Alkylkette auf. Die Banden bei 1467 und 685  $\text{cm}^{-1}$  können den Deformationsschwingungen der C-H-Bindung („scissoring mode“ bzw. „rocking mode“) zugeordnet werden. Weitere Deformationsschwingungen (C-H: „wagging mode“) treten bei der Probe mit 40 % ersetzttem Si-Precursor im Bereich zwischen 1275-1175  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die schwache Bande bei 3647  $\text{cm}^{-1}$  wird von Ca-OH-Schwingungen verursacht, diese scharfe Bande tritt bei dieser Wellenzahl in  $\text{Ca(OH)}_2$  auf. Allerdings konnte durch XRD-Messungen kein kristallines  $\text{Ca(OH)}_2$  nachgewiesen werden. Die in der Probe mit 40 % OTES sichtbare sehr schwache Bande bei 3674  $\text{cm}^{-1}$  wiederum kann der Ca-OH-Schwingung der Ca-Organohybridstruktur mit OTES zugeordnet werden (vgl. Abbildung 5-3 d). In allen drei Proben ist zudem anhand der Banden zwischen 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$  die Ausbildung von amorphem Calciumcarbonat sowie anhand der Bande bei  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$  die Deformationsschwingung von H-O-H des in den Proben gebundenen Wassers zu beobachten.

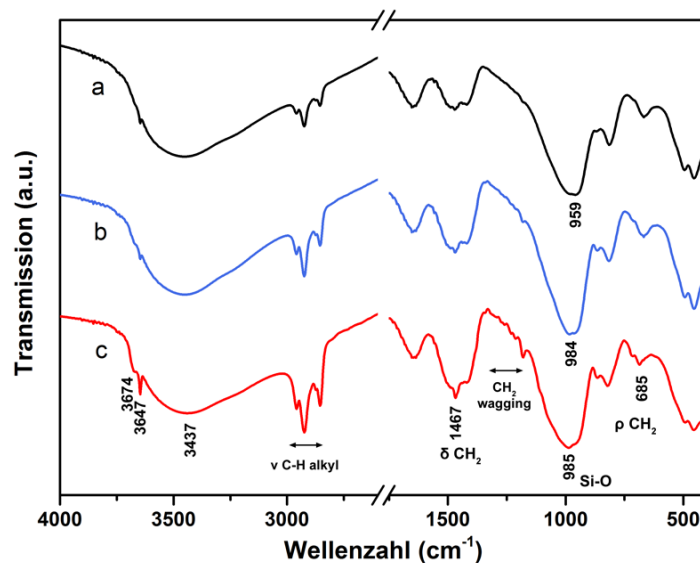


Abbildung 6-17: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit OTES,  $\text{C/S}_0 = 1,5$ , Messung mittels KBr-Pressling; a: 10 % Si ersetzt durch OTES; b: 20 % Si ersetzt durch OTES; c: 40 % Si ersetzt durch OTES.

Die Si-O-Schwingungen bei 985-960  $\text{cm}^{-1}$  geben ebenfalls einen Hinweis auf das Vorliegen von zwei verschiedenen Phasen im Produkt. So kann für die Proben mit hohem Gehalt an OTES (Abbildung 6-17 b, c) eine höhere Intensität der Bande bei 985 bzw. 984  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O der Hybridstruktur, vgl. Abbildung 5-3 d) festgestellt werden, während die Bande bei  $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O der C-S-H-Phasen) als breite Schulter daneben vorliegt. Die Probe mit niedrigerem Gehalt an OTES (Abbildung 6-17 a) dagegen weist eine

intensivere Bande bei  $959\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Intensität der der Alkylkette zuzuordnenden Banden nimmt ebenfalls analog mit dem zugegebenen Anteil an OTES in der jeweiligen Probe zu. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Zunahme der Intensität der Reflexe der Hybridstruktur innerhalb der Reihe in den durchgeführten XRD-Messungen (Abbildung 6-16).

Zur weiteren Charakterisierung der Syntheserieihe wurden TG-MS-Untersuchungen durchgeführt (TA Instruments Q500 TGA gekoppelt mit Hiden Analytical QIC-20 Massenspektrometer). Hierzu wurden vorab charakteristische Massen der bei der Aufheizung entstehenden und detektierbaren Alkylfragmente des Octyl-Rests von OTES durch GC-MS-Messungen von reinem n-OTES an einem Finnigan MAT ITS 40 ermittelt. Diese Massen ( $m/z = 55$  und  $m/z = 71$ ) wurden anschließend in den gekoppelten TG-MS-Messungen über den Verlauf der thermogravimetrischen Messungen verfolgt. Die Messungen erfolgten dabei unter Stickstoff-Gasfluss von Raumtemperatur bis  $800\text{ °C}$  mit einer Temperatur-Rampe von  $10\text{ °C/min}$ .

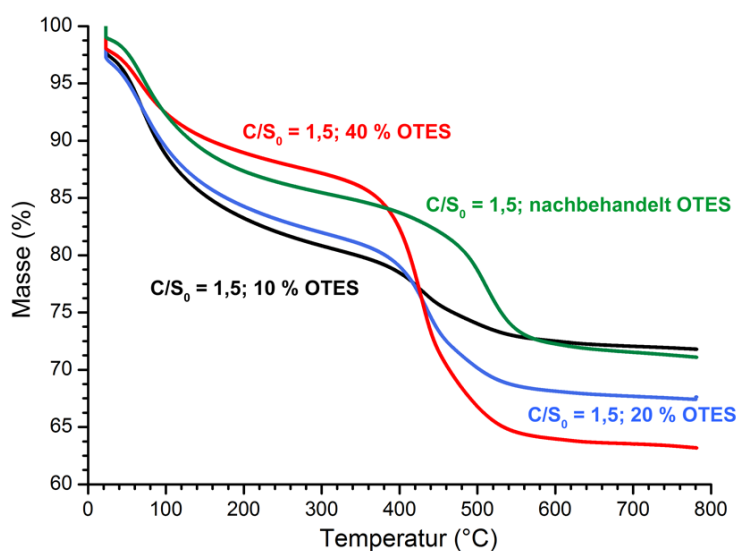


Abbildung 6-18: Thermogravimetrische Untersuchungen an Proben der direkten Methode ( $C/S_0 = 1,5$ ) mit verschiedenem Anteil an OTES in der Synthese (10, 20, 40 %) bzw. Nachbehandlung einer reinen Probe.

Abbildung 6-18 zeigt die reinen thermogravimetrischen Untersuchungen der Syntheserieihe mit 10-40 % Si-Anteil ersetzt durch OTES sowie einer reinen C-S-H-Probe der direkten Methode, welche nach der Synthese mit OTES nachbehandelt wurde (vgl. Kapitel 3.4.3.1). Es sind jeweils zwei Stufen an Massenverlust zu beobachten, wobei der Massenverlust in der zweiten Stufe, in der auch die organischen Alkylreste von OTES detektierbar sind (vgl. folgende Messungen), in der Reihe von 10-40 % OTES deutlich von 9,84 % auf 24,46 % zunimmt. In Tabelle 6-1 sind die Massenverluste der Proben der Syntheserieihe aufgeführt.



Tabelle 6-1: Massenverluste der Syntheseriehe mit 10-40 % OTES + mit OTES nachbehandel-ter Probe

Probe	Massenverlust [%]		
	Stufe 1	Stufe 2	Gesamt
10 % OTES	15,96	9,84	25,80
20 % OTES	14,44	15,30	29,74
40 % OTES	10,38	24,46	34,84
Nachbehandelt mit OTES	13,51	14,46	27,97

Im Folgenden ist in Abbildung 6-19 beispielhaft die gekoppelte TG-MS Messung der Probe mit 20 % OTES gezeigt. In der ersten Stufe (~16 % Massenverlust) konnten keine Alkylfragmente von OTES detektiert werden, der Massenverlust basiert hier hauptsächlich auf in der Probe vorhandenem Wasser ( $m/z = 18$ ). In der zweiten Stufe (~10 % Massenverlust) hingegen konnten die Alkylfragmente mit Masse  $m/z = 55$  und  $m/z = 71$  identifiziert werden.

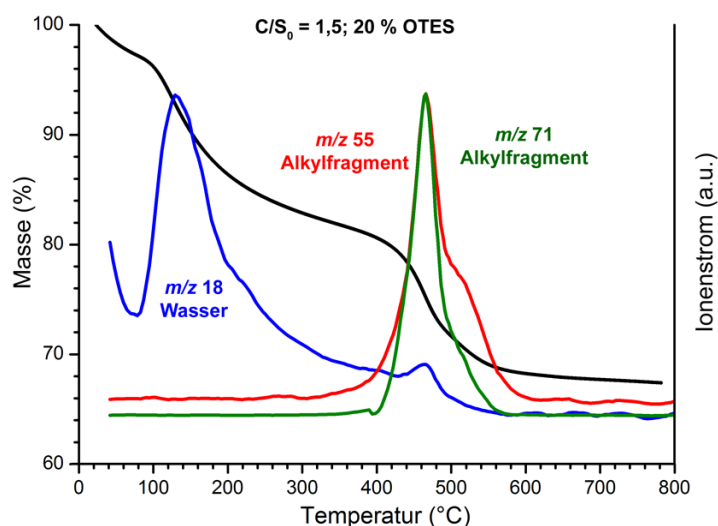


Abbildung 6-19: Gekoppelte thermogravimetrische/massenspektrometrische Messung vom Syntheseprodukt mit  $C/S_0 = 1,5$  und 20 % Si-Anteil ersetzt durch OTES; aufgenommene Massen:  $m/z = 18$  (Wasser),  $m/z = 55$  (Alkylfragment),  $m/z = 71$  (Alkylfragment); MS-Signale jeweils unskaliert.

In Abbildung 6-20 a-c sind jeweils die gekoppelten thermogravimetrischen/massenspektrometrischen Messungen der Messreihe aus Abbildung 6-18 mit den jeweiligen detektierten Massen dargestellt (a:  $m/z = 18$ , b:  $m/z = 55$ , c:  $m/z = 71$ ). Das Signal des in den Proben vorliegenden Wassers ( $m/z = 18$ ) tritt dabei für alle vier Proben bei der gleichen Temperatur (~110 °C) auf. Diese Beobachtung ändert sich bei den Signalen der massenspektrometrisch detektierten Alkylfragmente ( $m/z = 55$ ,  $m/z = 71$ , Abbildung 6-20 b, c) der Octylkette von OTES in der zweiten Stufe der TG-Messungen. Während bei den drei Proben unter direkter Synthese mit OTES in verschiedenen prozentualen Anteilen des Si-Anteils (10-40 %) sowohl bei  $m/z = 55$  als

auch bei  $m/z = 71$  die Signale bei nahezu identischer Temperatur auftreten ( $\sim 460^\circ\text{C}$ ), kann das Signal der Alkylfragmente bei der mit OTES nachbehandelten C-S-H-Probe jeweils bei höheren Temperaturen detektiert werden ( $\sim 520^\circ\text{C}$ ).

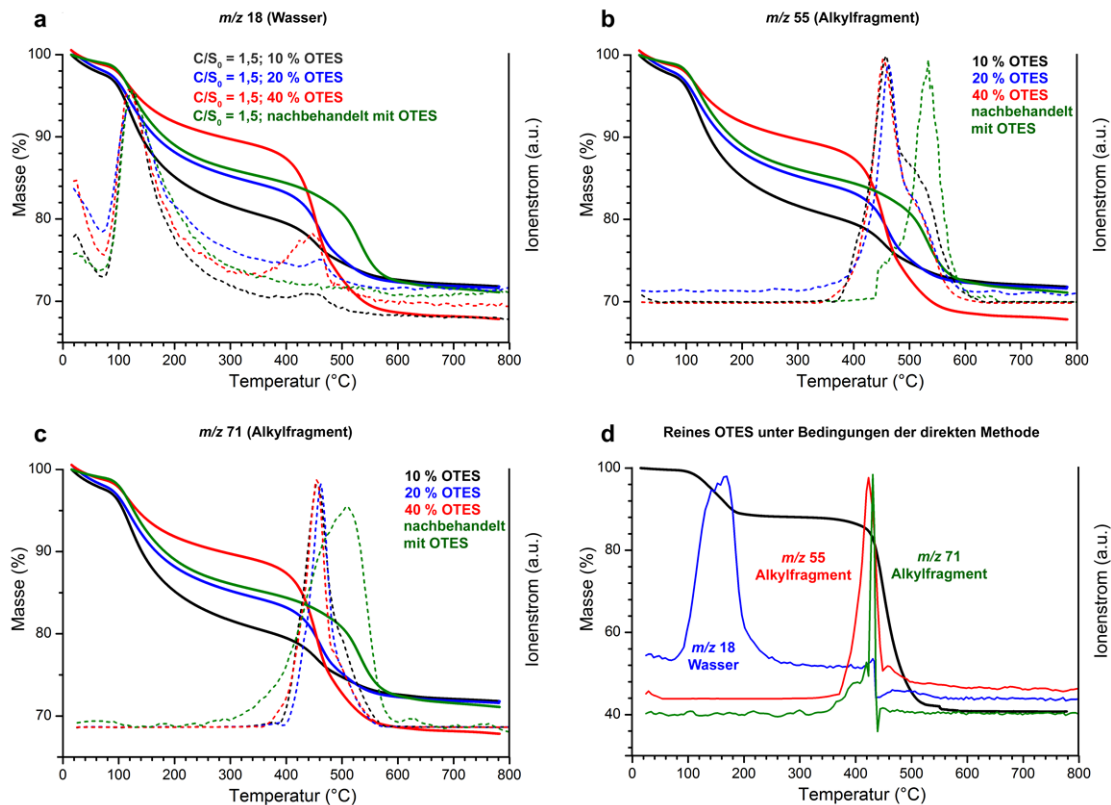


Abbildung 6-20: Gekoppelte thermogravimetrische/massenspektrometrische Messung von: a-c: Syntheseprodukt mit  $C/S_0 = 1,5$  und 10-40 % Si-Anteil ersetzt durch OTES bzw. Nachbehandlung mit OTES; aufgenommene Massen: a:  $m/z = 18$  (Wasser), b:  $m/z = 55$  (Alkylfragment), c:  $m/z = 71$  (Alkylfragment); d: reinem OTES unter Bedingungen der direkten Methode; aufgenommene Massen:  $m/z = 18$  (Wasser),  $m/z = 55$  (Alkylfragment),  $m/z = 71$  (Alkylfragment); MS-Signale jeweils unskaliert.

Bei  $m/z = 55$  weisen die drei Proben mit 10-40 % OTES allerdings in diesem Temperaturbereich eine Schulter im Massensignal auf (Abbildung 6-20 b). Aufgrund der verschiedenen Freisetzungstemperaturen der Alkylfragmente für die Proben mit OTES in der Synthese und der nachbehandelten Probe kann davon ausgegangen werden, dass die OTES-Moleküle nicht lediglich auf der Oberfläche der C-S-H-Partikel adsorbiert vorliegen, sondern in die Struktur der entstehenden Phase, zumindest teilweise, eingebaut werden. Eine Probe von reinem OTES welche unter den Bedingungen der direkten Methode behandelt wurde (vgl. Kapitel 3.4.3.1) zeigt ebenfalls die beiden bereits beobachteten Stufen (Abbildung 6-20 d, Massenverlust von 11,52 % in Stufe 1 bzw. 47,39 % in Stufe 2). Da sich hier aufgrund der Abwesenheit einer Ca-Quelle keine C-S-H-Phasen sondern lediglich kondensierte Polysilsesquioxane aus den OTES Molekülen bilden können, fällt der Gesamtmassenverlust mit 58,91 % hoch aus. Die massenspektrometrisch detektierten Massen  $m/z = 18$ ,  $m/z = 55$  und  $m/z = 71$  zeigen dabei

Signale bei nahezu identischen Temperaturen wie in den mit OTES substituierten C-S-H-Phasen ( $m/z = 18$ : 120-160 °C,  $m/z = 55$  bzw.  $m/z = 71$ : ~420 °C). Im Falle einer echten Interkalation der OTES-Moleküle in die Zwischenschichten der C-S-H-Phasen wäre hier mit einem Unterschied in der Temperatur der freigesetzten Alkylfragmente zu rechnen, da durch den Einbau in die rigide Struktur der C-S-H-Phasen die Temperatur der Freisetzung steigen sollte.

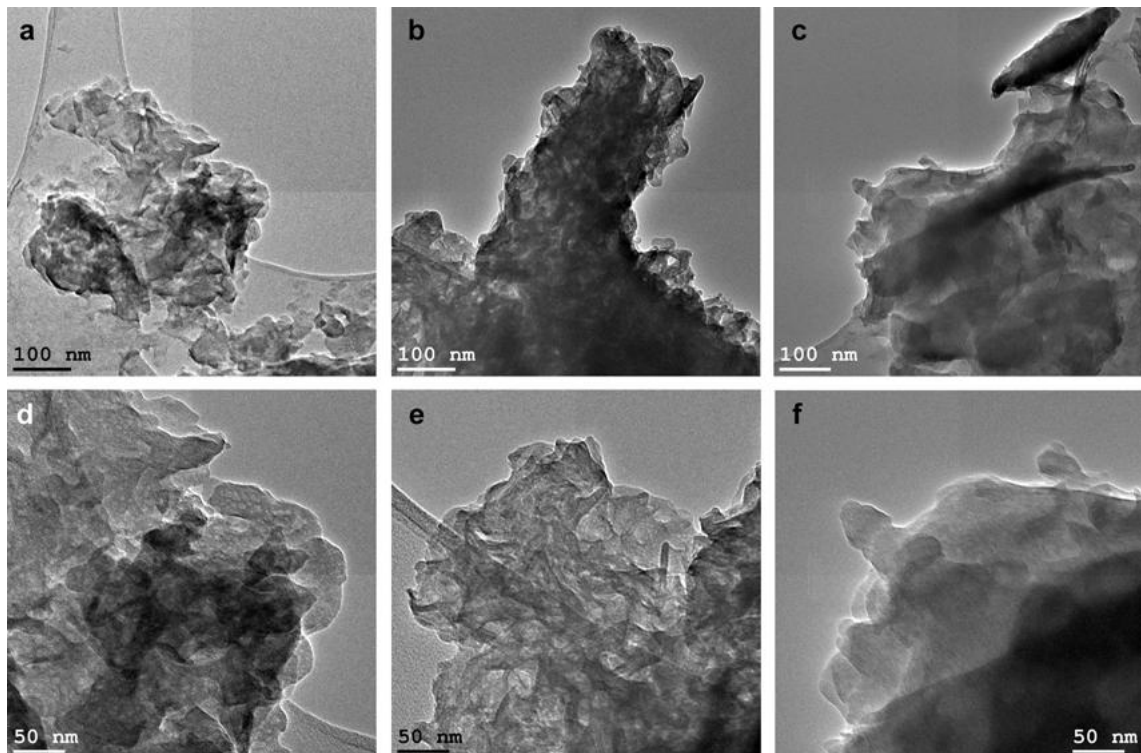


Abbildung 6-21: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit OTES,  $C/S_0 = 1,5$ ; a, d: 10 % Si-Anteil ersetzt; b, e: 20 % Si-Anteil ersetzt; c, f: 40 % Si-Anteil ersetzt.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Syntheseriehe von 10-40 % ersetzttem Si-Anteil durch OTES sind in Abbildung 6-21 dargestellt. Alle untersuchten Proben weisen dabei die typische „Crumpled foil“-Morphologie von nanokristallinen C-S-H-Phasen auf (vgl. Kapitel 4.1), welche teilweise auch an den synthetisierten Hybridverbindungen unter Verwendung von OTES als Si-Quelle beobachtet werden konnte (vgl. Kapitel 5.1.1). Charakteristische Unterschiede in der Morphologie, in Abhängigkeit der ersetzten Menge an Si in den untersuchten Proben, lassen sich von 10 % Anteil (Abbildung 6-21 a, d) über 20 % Anteil (Abbildung 6-21 b, e) bis 40 % Anteil (Abbildung 6-21 c, f) nicht erkennen. Der schichtartige Aufbau der Proben lässt sich an den Rändern der gezeigten Partikel erkennen, allerdings gelingt es hier nicht, die Schichtabstände der Verbindung direkt zu visualisieren. Aufgrund des durch XRD-Untersuchungen bereits beobachteten nanokristallinen Charakters ist dies allerdings zu erwarten. Wie an allen untersuchten C-S-H-Phasen dieser Arbeit ist auch hier eine

sehr schnelle Schädigung der Probe durch den Elektronenstrahl zu beobachten (vgl. Anhang; Abbildung A-2).

Die durch EDX-Messungen bestimmten C/S-Verhältnisse (Mittelwert aus jeweils drei Messungen) variieren über die Syntheseriehe von 10-40 % ersetzttem Si-Anteil nur geringfügig. So nimmt der Wert des C/S-Verhältnisses von 1,27 bei 10 % ersetzttem Si-Anteil, über 1,33 bei 20 %, zu 1,35 bei 40 % ersetzttem Si-Anteil in der Synthese zu. Diese Werte liegen damit sowohl etwas höher als die reiner C-S-H-Phasen aus der direkten Methode (1,16; vgl. Kapitel 4.1.1) als auch deutlich höher als die Werte von Ca-Organohybridverbindungen mit OTES (0,72 für die phasenreine Verbindung; vgl. Kapitel 5.1.1).

### 6.2.4 Bis(triethoxysilyl)alkane

Weitere Syntheseversuche mittels der direkten Methode wurden mit zwei kurzkettigen Bis(triethoxysilyl)alkanen (Bis(triethoxysilyl)ethan, BTESE; Bis(triethoxysilyl)octan, BTESO) und jeweils 20 % ersetzttem Si-Anteil in der Synthese durchgeführt. Die in Abbildung 6-22 b und c gezeigten Röntgendiffraktogramme der Syntheseprodukte weisen keine Reflexe auf, die auf die Ausbildung einer interkalierten C-S-H-Phase hinweisen.

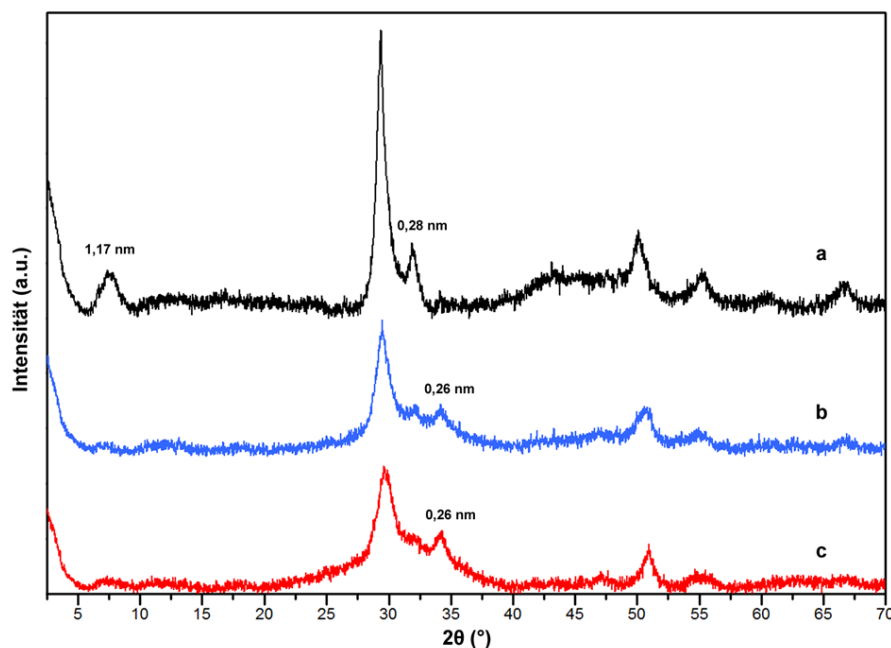


Abbildung 6-22: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit  $C/S_0 = 1,5$  und 20 % ersetzttem Si-Anteil; a: Referenz ohne Interkalat; b: 20 % BTESE; c: 20 % BTESO.

Zum Vergleich ist in Abbildung 6-22 a das Diffraktogramm einer reinen C-S-H-Phase der direkten Methode gezeigt. Der typische Reflex bei  $\sim 7-8^\circ 2\theta$  fehlt bei den Interkalationsversuchen fast vollständig, was auf die Ausbildung einer deutlich ungeordneteren Phase hindeutet. Auch die Intensität des Reflexes bei  $\sim 29,5^\circ 2\theta$  ist bei den beiden

Interkalationsversuchen deutlich schwächer ausgeprägt. Der Reflex bei  $\sim 34,3^\circ 2\theta$  (0,26 nm) in den Messungen der beiden Interkalationsversuche kann nicht eindeutig zugeordnet werden, vermutlich handelt es sich hier um die Ausbildung von schwach kristallinem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Diese Vermutung wird durch die aufgenommenen Infrarotspektren der Proben (vgl. Abbildung 6-23) gestützt. Hier sind schwache aber scharfe Banden bei  $3645\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, welche der O-H-Schwingung in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zugeordnet werden können.[111] Schwingungen von Alkylgruppen können nur im Fall der Verwendung von BTESO durch schwache Banden im Bereich zwischen  $2950\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (vgl. Abbildung 6-23 b). Die weiteren Banden der Spektren können einer nanokristallinen C-S-H-Struktur zugeordnet werden. Dabei ist vor allem die Lage der Banden der Si-O-Schwingung der  $\text{Q}^2$ -Tetraedereinheiten interessant, die bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen auftreten als bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten reinen nanokristallinen C-S-H-Phasen.

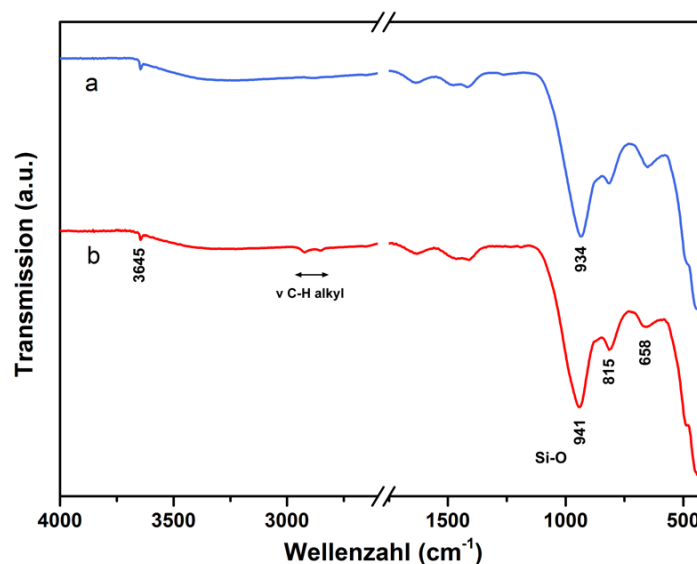


Abbildung 6-23: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit  $\text{C}/\text{S}_0 = 1,5$  und 20 % ersetzttem Si-Anteil; a: 20 % BTESE; b: 20 % BTESO.

So kann für die beiden Interkalationsversuche mit BTESE und BTESO eine Bande bei  $934$  bzw.  $941\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, während typischerweise bei eingesetztem C/S-Verhältnis von 1,5 eine Bande bei ca.  $960\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird. Diese Verschiebung zu niedrigerer Wellenzahl ist charakteristisch für einen geringeren Polymerisationsgrad der Tetraedereinheiten und damit gleichbedeutend mit einer geringeren Kristallinität der Proben im Vergleich zur reinen nanokristallinen Probe.[111] Die Bande bei  $\sim 815\text{ cm}^{-1}$  kann der Si-O-Schwingung der  $\text{Q}^1$ -Tetraedereinheiten zugeordnet werden und spricht, durch die relativ zu der bei reinen C-S-H-Phasen beobachteten geringen Intensität (vgl. Abbildung 4-2), ebenfalls für eine ungeordnete Phase. Die Bande zwi-

schen  $650\text{-}660\text{ cm}^{-1}$  schließlich wird der Si-O-Si-Deformationsschwingung zugeordnet.[111]

Weiterführende Untersuchungen wurden an den Proben nicht durchgeführt, da anhand der röntgendiffraktometrischen und infrarotspektroskopischen Messungen keine Hinweise auf Interkalation oder auf die Ausbildung einer Ca-Organohybridstruktur gefunden werden konnten.

### 6.3 Interkalationsversuche mittels Mikrowellensynthese

Analog zu den Interkalationsversuchen mittels der direkten Methode (vgl. Kapitel 6.2) wurden in der Mikrowellensynthese Ansätze unter teilweiser Substitution der Si-Quelle durch organische Silanverbindungen durchgeführt. Im Fall einer Interkalation der Organik in die Zwischenschichten der gebildeten C-S-H-Phasen würde hierbei der Vorteil in der Ausbildung kristalliner Phasen liegen, welche sowohl mittels XRD als auch durch elektronenmikroskopische Methoden einfacher bzw. eindeutiger zu charakterisieren wären. Die Versuche wurden unter Modifikation der Mikrowellensynthese reiner C-S-H-Phasen durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2.2 bzw. 3.4.5). Die Proben wurden unter Verwendung von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTESB), 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTESBP), Phenyltriethoxysilan (PTES) und n-Octyltriethoxysilan (OTES) als Interkalat synthetisiert, wobei substituierte Anteile des Si-Precursors zwischen 10-60 % gewählt wurden. Das C/S-Verhältnis wurde nach den Ergebnissen der Synthese der reinen C-S-H-Phasen (vgl. Kapitel 4.2.2) auf die beiden Werte mit der höchsten Kristallinität bzw. der geringsten Bildung von Fremdphasen eingestellt ( $C/S_0 = 0,83$  bzw.  $0,6$ ). Zur Charakterisierung der Proben kamen XRD-, IR-, EDX- und HRTEM-Untersuchungen zum Einsatz.

#### 6.3.1 Versuche mit Triethoxysilyl-substituierten Aromaten

Interkalationsversuche mit aromatischen Silanen wurden mit 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTESB), 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTESBP) und Phenyltriethoxysilan (PTES) durchgeführt.

Für Synthesen unter Verwendung von BTESB wurden C/S-Verhältnisse von  $0,83$  bzw.  $0,6$  eingesetzt. Bei diesen C/S-Verhältnissen konnten bei Synthese reiner C-S-H-Phasen die besten Ergebnisse hinsichtlich hoher Kristallinität und geringer Bildung von Fremdphasen erzielt werden. Da für die Mikrowellensynthese von reinem  $11\text{ \AA}$ -Tobermorit Si in Form von Quarz (kristallines  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{KG} < 0,063\text{ mm}$ ) und Kieselsäure ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) eingesetzt wird, wurden bei den Interkalationsversuchen sowohl Ansätze unter Substitution des Si-Anteils von der Kieselsäure als auch von Quarz durchgeführt. Des Weiteren wurde das organische Silan sowohl mit als auch ohne Vorhydrolyse mit  $0,1\text{ M HCl}$  in die Synthese eingesetzt. Röntgendiffraktometrische Messungen der Proben unter Verwendung von 10-60 % BTESB bei  $C/S_0 = 0,83$  sind in Abbildung 6-24 gezeigt.

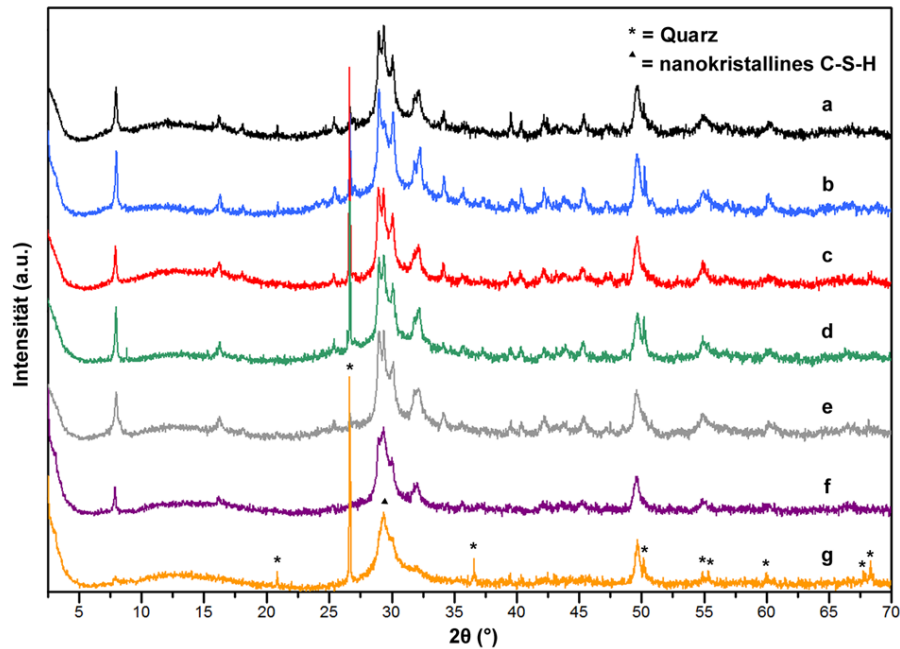


Abbildung 6-24: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese ( $C/S_0 = 0,83$ ) unter Verwendung von BTESB als Interkalat; a: 20 % BTESB von Quarz ersetzt; b: 20 % BTESB von Kieselsäure ersetzt; c: 20 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; d: 10 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; e: 40 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; f: 60 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; g: 20 % BTESB von Quarz (nur Quarz als Si-Quelle), vorhydrolysiert; Fremdphase: Quarz (PDF-2 85-796).

In allen Diffraktogrammen sind deutliche Reflexe von Quarz als Edukt zu beobachten, was sich mit den Untersuchungen an reinen C-S-H-Phasen dieser Syntheseroute deckt (vgl. Kapitel 4.2.2). In allen Fällen kann eine Bildung von 11 Å-Tobermorit beobachtet werden, wobei sich der Basalreflex bei  $\sim 8^\circ 2\theta$  (1,1 nm) durch die Substitution der Si-Quelle bei keinem der ersetzten Anteile verschiebt. Eine Interkalation in die Struktur des kristallinen Materials konnte somit für keines der Produkte beobachtet werden. Auch die Hydrolyse des Silans in 0,1 M HCl vor der Synthese in Anlehnung an die direkte Methode zeigt hinsichtlich der Ausbildung einer interkalierten Phase keinen Erfolg (vgl. z. B. Abbildung 6-24 a (20 % BTESB nicht vorhydrolysiert) mit Abbildung 6-24 c (20 % BTESB vorhydrolysiert)). Mit Ausnahme der Probe mit 20 % BTESB ersetzt von Kieselsäure, zeigen alle Proben einen Reflex bei  $\sim 29,5^\circ 2\theta$ , welcher auf die Ausbildung von nanokristallinen C-S-H-Phasen hinweist.[121][122]

Insgesamt kann kein Einfluss des organischen Silans auf die Ausbildung einer kristallinen Phase beobachtet werden. Ersichtlich ist lediglich eine geringere Kristallinität des Produkts bei höheren ersetzten Anteilen bei gleichzeitiger Abnahme der beobachteten Intensität der Reflexe von Quarz als Edukt in den Diffraktogrammen (vgl. Abbildung 6-24 c-f). Diese Beobachtung entspricht dem Effekt der Erhöhung des  $C/S_0$ -Verhältnisses bei Synthese reiner kristalliner Proben via Mikrowellenroute (Kapitel 4.2.2, Abbildung 4-33).

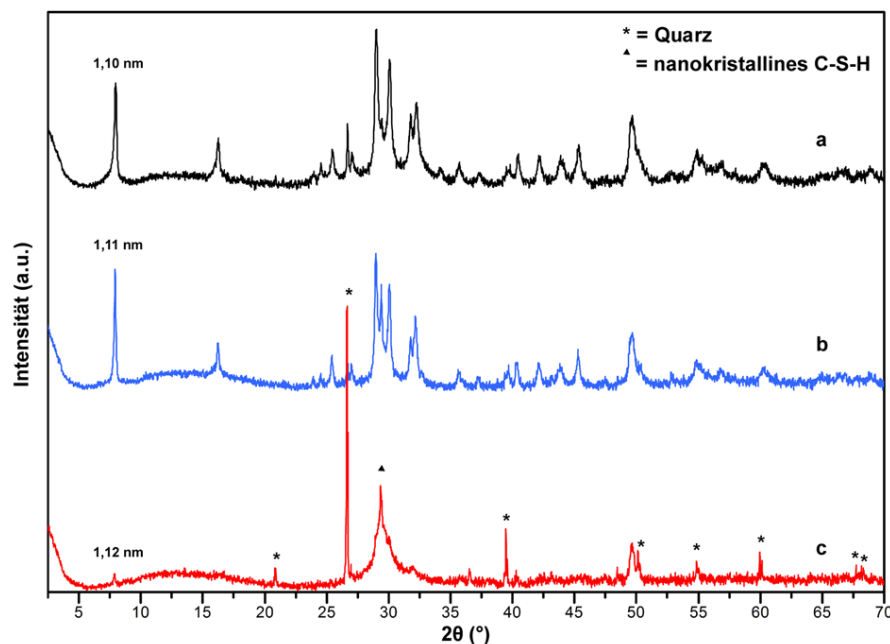


Abbildung 6-25: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese ( $C/S_0 = 0,6$ ) unter Verwendung von BTESB als Interkalat; a: 20 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; b: 40 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; c: 20 % BTESB von Quarz (nur Quarz als Si-Quelle), vorhydrolysiert; Fremdphase: Quarz (PDF-2 85-796).

Da bei der Synthese reiner kristalliner C-S-H-Phasen durch Mikrowellensynthese ein eingesetztes C/S-Verhältnis von 0,6 zur höchsten Kristallinität bei geringster Fremdphasenbildung führt (vgl. Kapitel 4.2.2), wurden die Interkalationsversuche mit BTESB ebenfalls bei diesem Verhältnis und verschiedenen ersetzten Si-Anteilen getestet. Abbildung 6-25 a-c zeigt Diffraktogramme mit 20 % bzw. 40 % BTESB ersetzt von Quarz als Si-Edukt, wobei in allen drei Fällen das Silan in Salzsäure vorhydrolysiert wurde (vgl. Synthesevorschrift Kapitel 3.4.5). Die Proben in Abbildung 6-25 a und b wurden unter Verwendung von Quarz und Kieselsäure als Si-Precursor (+BTESB) synthetisiert, im Gegensatz dazu diente bei der Probe in Abbildung 6-25 c nur Quarz (+BTESB) als Si-Quelle. Wie schon bei der Synthese reiner C-S-H-Phasen führt dies allerdings zur Ausbildung einer Phase mit deutlich geringerer Kristallinität, wobei größere Mengen an nicht umgesetztem, kristallinem Quarz in der Probe zurückbleiben.

Insgesamt lässt sich, analog zu den obigen Interkalationsversuchen mit  $C/S_0 = 0,83$ , auch hier keine Verschiebung der Basalreflexe der Verbindungen feststellen, was damit keinen Hinweis auf eine Interkalation liefert. Neben der Ausbildung von 11 Å-Tobermorit ist in den Diffraktogrammen, analog zu den Proben mit  $C/S_0 = 0,83$ , auch die Ausbildung eines Reflexes bei  $\sim 29,5^\circ 2\theta$  zu beobachten, was auf die Bildung nanokristalliner C-S-H-Phasen hinweist.[121][122] Die Intensität des Reflexes nimmt bei Einsatz höherer Mengen an BTESB zu (Abbildung 6-25 a, b).

Die aufgenommenen Infrarotspektren von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese geben, wie die Diffraktogramme, keine Hinweise auf die Bildung von Strukturen unter Einbau des eingesetzten organischen Silans, da keine charakteristischen



C-H-Schwingungen des aromatischen Rings in den Spektren auftauchen. Exemplarisch sind in Abbildung 6-26 die Spektren der Versuche mit je 20 % ersetzttem Si-Anteil unter Vorhydrolyse des Silans (BTESB) bei  $C/S_0 = 0,83$  bzw.  $0,6$  gezeigt.

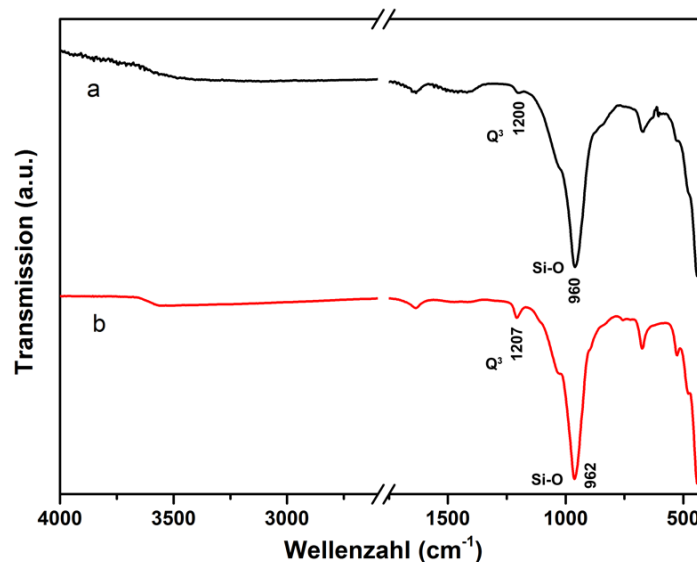


Abbildung 6-26: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese unter Verwendung von BTESB als Interkalat; a: 20 % BTESB von Quarz,  $C/S_0 = 0,83$ , vorhydrolysiert; b: 20 % BTESB von Quarz,  $C/S_0 = 0,6$ , vorhydrolysiert.

Beide Spektren weisen die für 11 Å-Tobermorit charakteristische Bande bei  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  der  $Q^3$ -Si-O-Tetraedereinheiten auf. Hierbei ist die Bande der Probe mit  $C/S_0 = 0,6$  stärker ausgeprägt als die Bande der Probe mit  $C/S_0 = 0,83$ , was hinsichtlich der höheren Kristallinität der Proben mit  $C/S_0 = 0,6$  im Einklang mit den bereits mittels XRD und anhand der Mikrowellensynthese reiner C-S-H-Phasen beobachteten Ergebnisse steht. Die Bande der  $Q^1$ -Schwingung der Si-O-Tetraedereinheiten liegt bei beiden Proben bei  $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$  und unterscheidet sich damit ebenfalls nicht von den beobachteten Banden von Produkten der Synthese reiner kristalliner C-S-H-Phasen.

Auch Proben unter Verwendung von PTES bzw. BTESBP als Interkalat in der Mikrowellensynthese zeigen hauptsächlich die Ausbildung von 11 Å-Tobermorit sowie Hinweise auf nanokristalline C-S-H-Phasen anhand der XRD-Daten. In Abbildung 6-27 sind die Diffraktogramme von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 20 % ersetzttem Si-Anteil durch PTES bzw. BTESBP bei  $C/S_0 = 0,83$  bzw.  $0,6$  gezeigt. Die Silane wurden vor der Synthese mit Salzsäure vorhydrolysiert, der ersetzte Anteil an Silicium wurde von Quarz substituiert. Ebenfalls zeigen die aufgenommenen Infrarotspektren der Proben keinen Hinweis auf einen Einbau der organischen, aromatischen Reste in die entstehende Struktur (Abbildung 6-28).

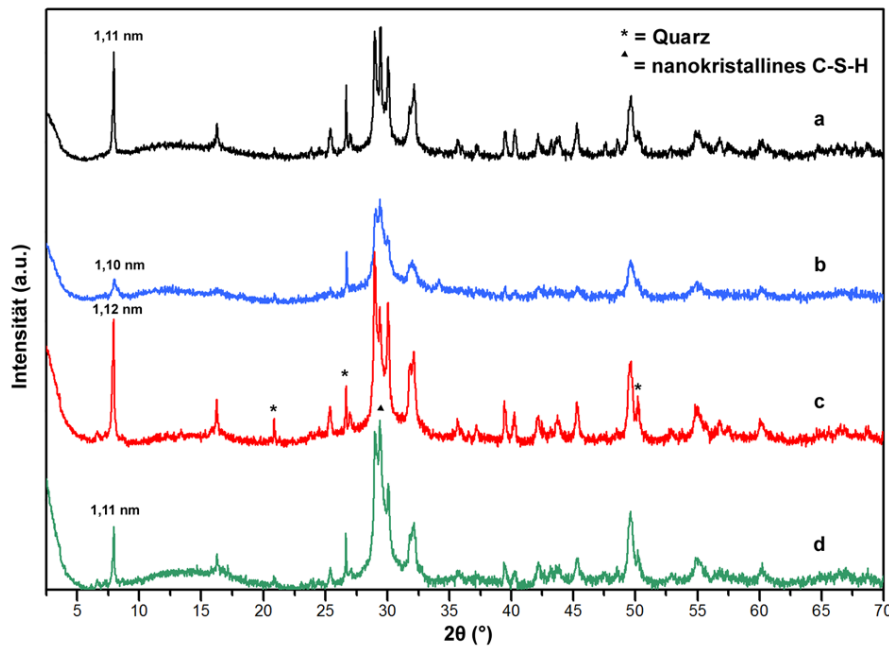


Abbildung 6-27: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese unter Verwendung von BTESBP bzw. PTES als Interkalat; a:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; b:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; c:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert; d:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert; Fremdphase: Quarz (PDF-2 85-796).

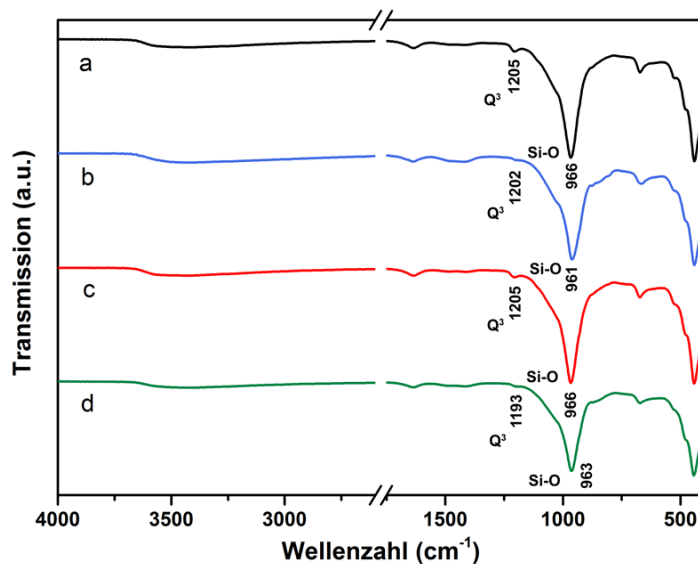


Abbildung 6-28: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese unter Verwendung von BTESBP bzw. PTES als Interkalat; a:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; b:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; c:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert; d:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert.

Die Spektren weisen lediglich die typischen Banden der entstehenden 11 Å-Tobermorit-Phase auf. Charakteristisch ist hierbei die bei allen vier Proben zu beobachtende Bande bei  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  der  $Q^3$ -Tetraedereinheiten (Si-O) der Silicatketten (vgl. Strukturmodell Kapitel 2.2.2.1). Analog zur Ausprägung der Reflexe in den Diffraktogrammen (Breite und Intensität) steigt auch die Intensität dieser Bande, was einen Rückschluss auf eine höhere Ordnung der Struktur und damit auf eine höhere Kristallinität zulässt. Die Bande der  $Q^2$ -Si-O-Tetraedereinheiten liegt bei allen Proben bei  $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert deckt sich mit der Bandenlage der untersuchten reinen 11 Å-Tobermorit Phasen der Mikrowellensynthese (vgl. Kapitel 4.2.2). Banden von C-H-Schwingungen organischer Reste der eingesetzten Silane können im gesamten Spektrum nicht beobachtet werden.

TEM-Untersuchungen (Abbildung 6-29 a-h) zeigen für alle vier Produkte der Versuchsreihe die typischen, nadelartigen Kristalle von 11 Å-Tobermorit sowie Bereiche mit der charakteristischen Morphologie nanokristalliner C-S-H-Phasen („Crumpled foil“; vgl. z. B. Abbildung 6-29 h). Durchgeführte EDX-Messungen an jeweils drei Stellen der Proben ergaben für die Produkte mit 20 % ersetzttem Si-Anteil an PTES ein tatsächliches C/S-Verhältnis von 0,66 ( $C/S_0 = 0,6$ ) bzw. 0,75 ( $C/S_0 = 0,83$ ). Für die Proben mit 20 % ersetzttem Si-Anteil durch BTESBP konnten durch EDX-Messungen tatsächlich vorliegende C/S-Verhältnisse von 0,68 ( $C/S_0 = 0,6$ ) bzw. 0,71 ( $C/S_0 = 0,83$ ) ermittelt werden. Die Werte liegen damit alle, wie anhand der XRD-Untersuchungen zu erwarten (vgl. Abbildung 6-27), im Bereich des C/S-Verhältnisses von anormalem 11 Å-Tobermorit (Summenformel  $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nach Merlino et al. [51];  $C/S = 0,67$ ).

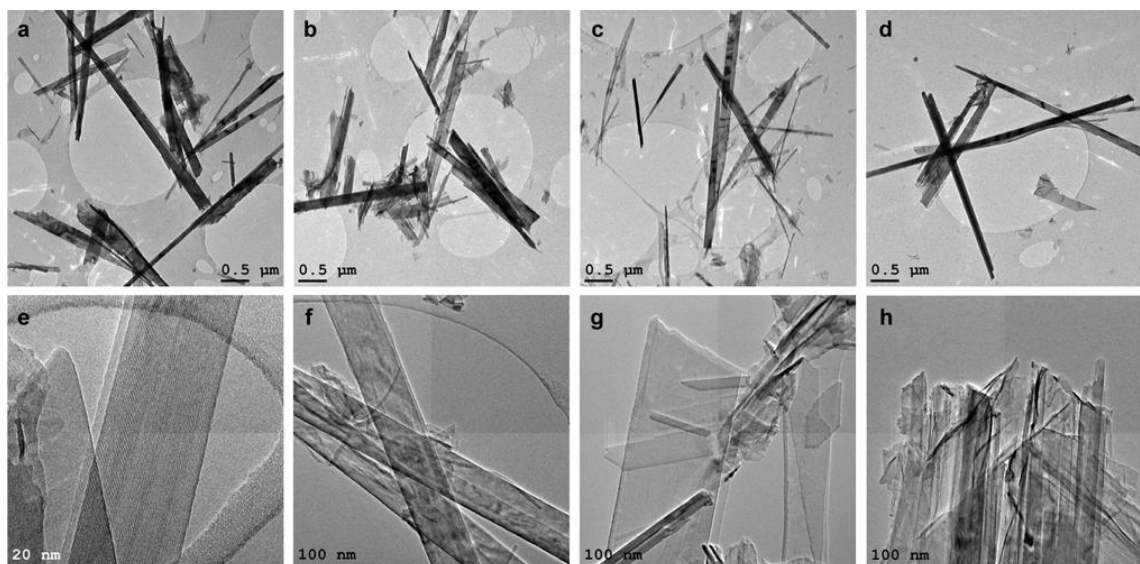


Abbildung 6-29: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese unter Verwendung von BTESBP bzw. PTES als Interkalat; a, e:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; b, f:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; c, g:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert; d, h:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert.

Abweichungen hin zu größeren Werten lassen sich durch die beobachtete Bildung von nanokristallinen C-S-H-Phasen erklären, welche typischerweise C/S-Verhältnisse zwischen 0,9-1,4 aufweisen (vgl. Kapitel 2.2.4; [61]). Eine Bildung von schlecht geordneten C-S-H-Phasen führt damit zwangsläufig zu einer Erhöhung des durchschnittlichen C/S-Verhältnisses der Probe. Allerdings liegen in allen Proben, wie aus den XRD-Untersuchungen ersichtlich ist (vgl. Abbildung 6-27), auch Reste des Si-Precursors in Form von kristallinem Quarz vor, was zu einer Erniedrigung des gesamten C/S-Verhältnisses der Proben führen müsste. Ein Rückschluss auf die vorliegende Struktur anhand der bestimmten C/S-Verhältnisse der Proben kann demnach nicht vorgenommen werden.

### 6.3.2 Versuche mit n-Octyltriethoxysilan

Neben Versuchen mit aromatischen Silanen wurden ebenfalls Interkalationsversuche mittels Mikrowellensynthese mit n-Octyltriethoxysilan (OTES) durchgeführt. Analog zu den in Kapitel 6.3.1 gezeigten Versuchen wurde auch hier ein bestimmter Anteil des eingesetzten Si-Precursors (meist von Quarz) durch die entsprechende Stoffmenge an Silan ersetzt.

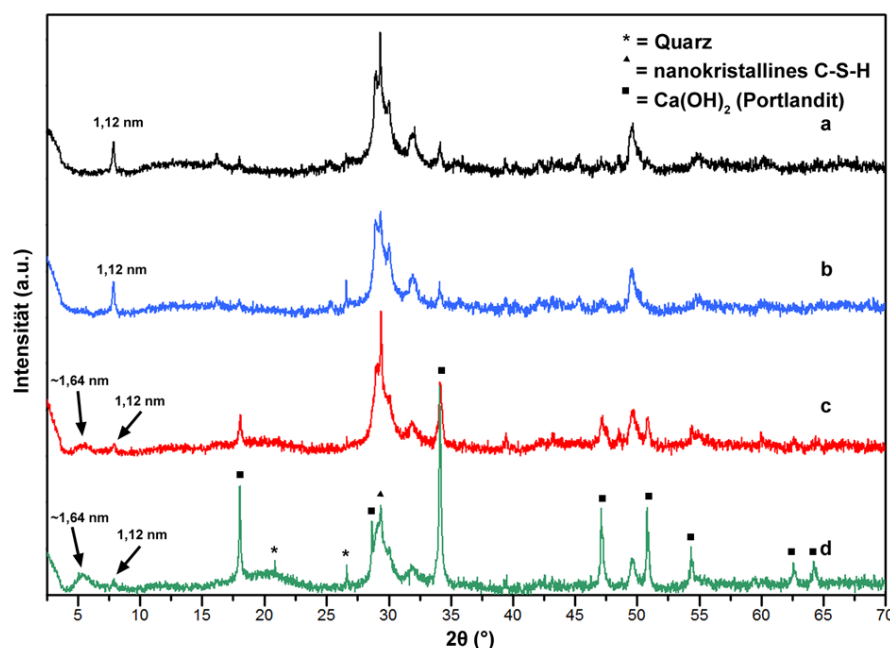


Abbildung 6-30: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 10-60 % Si ersetzt durch OTES (von Quarz),  $C/S_0 = 0,83$ ; Silan vorhydrolysiert in HCl, a: 10 % Si ersetzt durch OTES; b: 20 % Si ersetzt durch OTES; c: 40 % Si ersetzt durch OTES, d: 60 % Si ersetzt durch OTES; Fremdphasen: Quarz (PDF-2 85-796), Portlandit (PDF-2 76-571).

Die in Abbildung 6-30 gezeigten Röntgendiffraktogramme wurden an Proben mit substituiertem Si-Anteil von 10-60 %, bei einem eingesetzten C/S-Verhältnis von 0,83, gemessen. Die Proben weisen alle einen Basalreflex der entstehenden Tobermorit

Struktur von 11,2 Å auf, wobei die Intensität des Reflexes bei Zunahme des ersetzten Si-Anteils abnimmt, was auf eine Abnahme der Kristallinität bzw. der Ordnung der Tobermorit-Struktur deutet.

In allen Fällen können Reflexe der eingesetzten Si- und Ca-Precursoren (Quarz und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) beobachtet werden, wobei die Intensität der Reflexe, vor allem des kristallinen Calciumhydroxids, deutlich mit Zunahme des Anteils an Silan zunimmt. Ab einem ersetzten Si-Anteil von 40 % (vgl. Abbildung 6-30 c) kann zudem die Ausbildung eines breiten Reflexes bei  $\sim 1,64$  nm ( $5,39^\circ 2\theta$ ) beobachtet werden. Dieser Reflex gibt möglicherweise einen Hinweis auf den Einbau von OTES in die Struktur, was zu einer Aufweitung des Basalreflexes führt. Geht man von der von Minet et al. postulierten Formel für die Vorhersage des Schichtabstands in Ca-Organohybridverbindungen mit Doppelschicht aus ( $d_{001}(\text{nm}) = 0,85 + 0,25 N$ ;  $N = \text{Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette des Silans}$ ), so erhält man für OTES einen Wert von 2,85 nm.[18] Der Faktor 0,25 steht in der Formel für den doppelten C-C-Abstand in einer ausgestreckten Alkylkette (0,127 nm [18]), bei Annahme des Einbaus einer Monoschicht an OTES kann somit mit obiger Formel ein theoretischer Wert für den basalen Abstand von  $\sim 1,87$  nm errechnet werden.

Der beobachtete Reflex von  $\sim 1,64$  nm könnte damit ein Hinweis auf den Einbau einer Monoschicht an OTES in die Struktur der entstehenden C-S-H-Phase sein. Ob der mögliche Einbau allerdings in eine Tobermorit-Struktur erfolgt oder eine Ca-Organohybrid-Verbindung ähnlich der in Kapitel 5 vorgestellten Verbindungen entsteht, kann anhand der zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden nicht abschließend festgestellt werden. In allen durchgeführten Synthesen entstehen keine phasenreinen Proben, da immer auch ein Basalreflex der 11 Å-Tobermorit-Struktur beobachtet werden kann.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei Synthesen unter Verwendung eines eingesetzten C/S-Verhältnisses von 0,6 (vgl. Abbildung 6-31). Wie schon bei Synthese reiner Tobermorit-Phasen mittels Mikrowelle wird hier insgesamt im Vergleich zu Proben mit  $C/S_0 = 0,83$  eine deutlich höhere Kristallinität erreicht. Auch hier sind in den Diffraktogrammen Reflexe der Edukte zu finden (Quarz und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Anhand der Reflexe lässt sich die Entstehung kristallinen 11 Å-Tobermorits bestätigen, der Basalreflex liegt dabei bei 11,1 Å. Auch die Interkalationsversuche mit  $C/S_0 = 0,6$  weisen einen breiten Reflex bei  $\sim 1,64$  nm auf, eine eindeutige Zuordnung des Reflexes zu einer Struktur ist, wie oben beschrieben, allerdings nicht möglich.

In den aufgenommenen Infrarotspektren (Abbildung 6-32 und Abbildung 6-33) der beiden Synthesereihen sind sowohl typische Banden der sich bildenden C-S-H-Phasen als auch charakteristische Banden der Alkylkette des eingesetzten Silans (n-OTES) erkennbar. Die Spektren der Synthesereihe mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,83 und substituiertem Si-Anteil von 10-60 % sind in Abbildung 6-32 a-d dargestellt. Die in den Spektren a, c und d vorhandene schwache, scharfe Bande bei  $\sim 3640$   $\text{cm}^{-1}$  wird durch die O-H-Schwingung des auch durch XRD-Untersuchungen nachgewiesenen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  verursacht. Die Banden zwischen  $\sim 2950$ - $2850$   $\text{cm}^{-1}$  sind den Streckschwin-

gungen der C-H-Bindung der Alkylkette des Silans zuzuordnen, wobei die Intensität mit steigendem Gehalt an eingesetztem OTES in der Synthese deutlich in der Reihe von 10 % Anteil bis 60 % Anteil steigt.

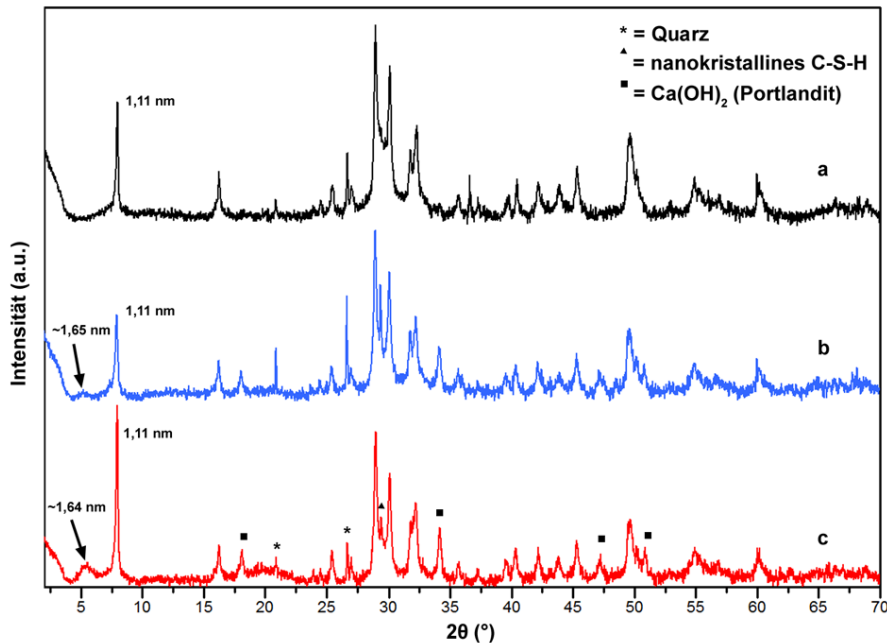


Abbildung 6-31: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 20 %-40 % Si ersetzt durch OTES (von Quarz),  $C/S_0 = 0,6$ ; Silan vorhydrolysiert in HCl, a: Ohne Zusatz von OTES (Vergleichsdiagramm); b: 20 % Si ersetzt durch OTES; c: 40 % Si ersetzt durch OTES; Fremdphasen: Quarz (PDF-2 85-796), Portlandit (PDF-2 76-571).

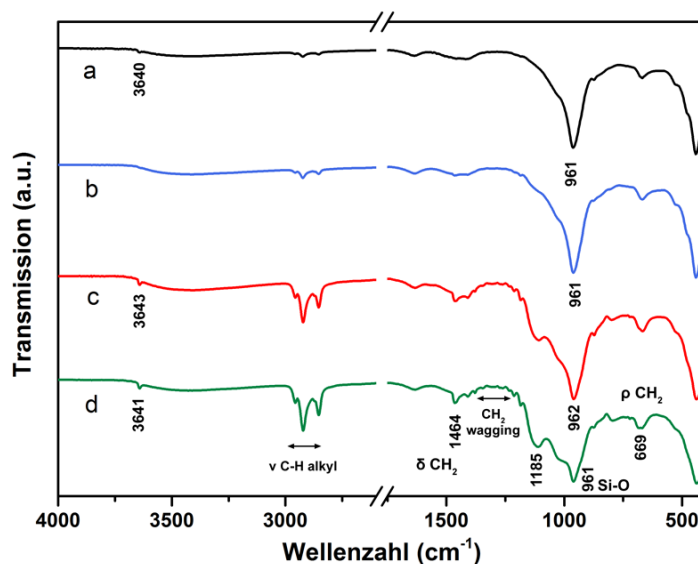


Abbildung 6-32: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 10 %-60 % Si ersetzt durch OTES (von Quarz),  $C/S_0 = 0,83$ ; Silan vorhydrolysiert in HCl, a: 10 % Si ersetzt durch OTES; b: 20 % Si ersetzt durch OTES; c: 40 % Si ersetzt durch OTES; d: 60 % Si ersetzt durch OTES.

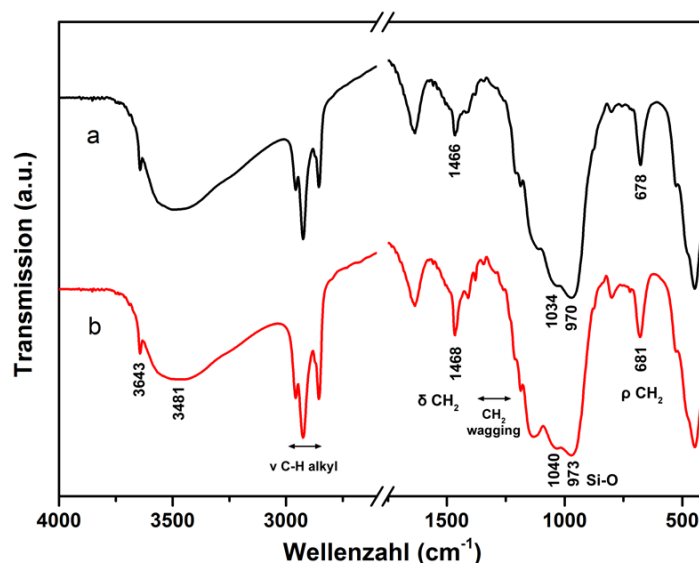


Abbildung 6-33: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 20 %-40 % Si ersetzt durch OTES (von Quarz),  $C/S_0 = 0,6$ ; Silan vorhydrolysiert in HCl, Messung mittels KBr-Pressling; a: 20 % Si ersetzt durch OTES; b: 40 % Si ersetzt durch OTES.

Durch die ATR-Messung ist diese Beobachtung nicht quantitativ belegbar, ein Trend lässt sich allerdings deutlich ausmachen. Weitere Deformationsschwingungen der  $CH_2$ -Gruppen der Alkylreste sind bei höherem Anteil an OTES (Abbildung 6-32 c und d) bei  $\sim 1464\text{ cm}^{-1}$  („scissoring mode“), zwischen  $1275\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$  („wagging mode“) und bei  $720$  bzw.  $\sim 670\text{ cm}^{-1}$  („rocking mode“) zu beobachten. Die sehr starke Bande bei  $\sim 960\text{ cm}^{-1}$  schließlich wird durch die Si-O-Schwingungen der  $Q^2$ -Tetraeder der C-S-H-Struktur hervorgerufen.

Die Spektren der Syntheserieihe mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,6 sind in Abbildung 6-33 gezeigt. Im Gegensatz zu den Spektren der Syntheserieihe mit  $C/S_0 = 0,83$  wurden die Messungen mittels KBr-Presslingen durchgeführt, um eine Aussage bezüglich des Vergleichs der Bandenintensitäten machen zu können. Auch hier ist bei  $\sim 3643\text{ cm}^{-1}$  jeweils die Bande der O-H-Schwingung von kristallinem  $Ca(OH)_2$  zu beobachten, gefolgt von den stark ausgeprägten Banden der C-H-Streckschwingungen der Alkylkette des eingesetzten OTES zwischen  $\sim 2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ . Weitere charakteristische Banden der C-H-Deformationsschwingungen der Alkylkette sind bei  $\sim 1466\text{ cm}^{-1}$  („scissoring mode“), zwischen  $1275\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$  („wagging mode“) und bei  $\sim 670\text{ cm}^{-1}$  („rocking mode“) im Spektrum vorhanden. Die Intensität der den C-H-Schwingungen zuzuordnenden Banden nimmt dabei mit dem ersetzten Anteil an OTES vom Si-Precursor zu, was darauf hinweist, dass die zusätzliche Menge an OTES im entstehenden Produkt gebunden wird (vgl. XRD-Ergebnisse oben). Die Banden bei  $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 970\text{ cm}^{-1}$  sind Si-O-Streckschwingungen zuzuordnen, wobei letztere von Si-O-Schwingungen in den  $Q^2$ -verknüpften Si-O-Tetraedern der entstehenden Tobermorit-Phase hervorgerufen wird. Die Bande bei höherer Wellenzahl ( $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ ) wird vermutlich von Si-O-Schwing-

ungen der entstehenden zweiten Phase (vgl. XRD Abbildung 6-31) hervorgerufen. Nach Parikh et al. sind Schwingungen zwischen  $1020$  und  $1125\text{ cm}^{-1}$  typisch für die antisymmetrische Si-O-Si-Streckschwingung in kondensierten Alkylsilanen (Alkylpolysiloxane), somit könnte die beobachtete Bande auf Struktureinheiten kondensierter OTES-Moleküle zurückzuführen sein.[144]

Von Proben der Interkalationsversuche durch Mikrowellensynthese und OTES als Interkalat (jeweils 20 % OTES mit  $C/S_0 = 0,83$  bzw.  $0,6$ ) wurden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, die in Abbildung 6-34 gezeigt sind. Die typische nadelförmige Morphologie der entstandenen kristallinen  $11\text{ \AA}$ -Tobermorit-Phase ist deutlich zu erkennen, wobei die in Abbildung 6-34 a und c gezeigten Aufnahmen der Interkalationsversuche mit 20 % ersetzttem Si-Anteil durch OTES und  $C/S_0 = 0,83$  auch Bereiche mit losen, übereinander gestapelten Schichten (Abbildung 6-34 a) aufweist. Diese Beobachtung korreliert mit den XRD-Untersuchungen, welche für die Proben mit  $C/S_0 = 0,83$  ebenfalls eine geringere Kristallinität zeigen, als für Proben mit  $C/S_0 = 0,6$  (vgl. Abbildung 6-30 b bzw. Abbildung 6-31 b).

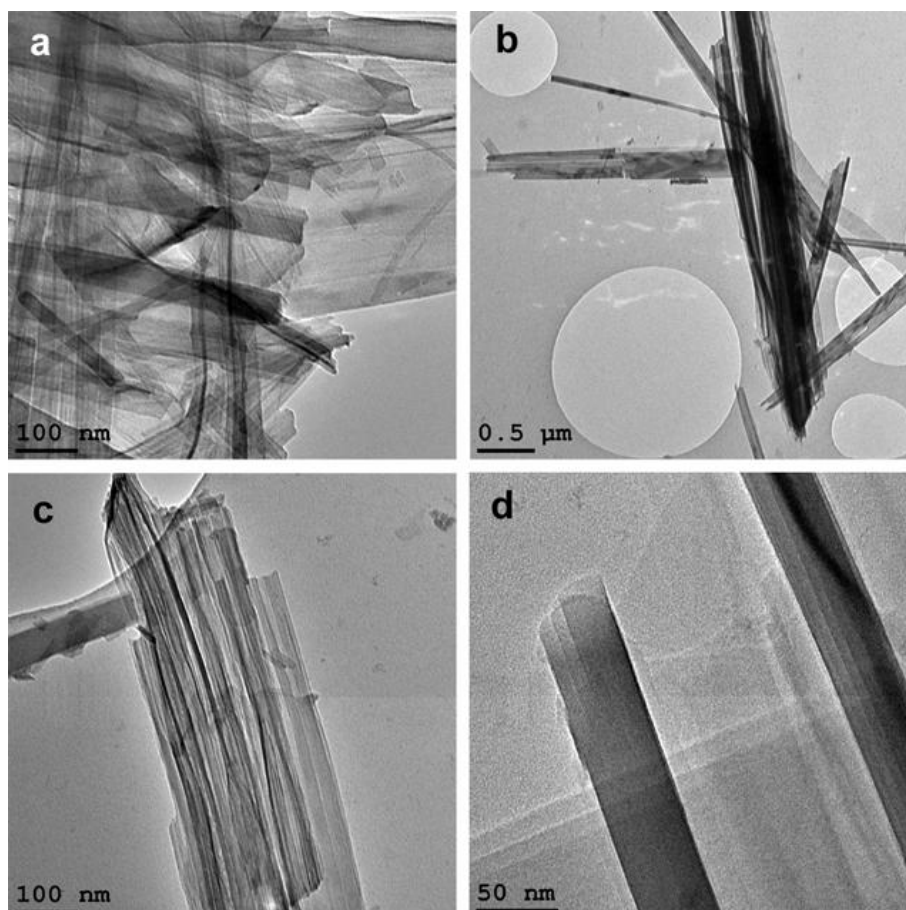


Abbildung 6-34: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 20 % Si-Anteil ersetzt durch OTES und  $C/S_0 = 0,83$  bzw.  $0,6$ ; a, c:  $C/S_0 = 0,83$ ; b, d:  $C/S_0 = 0,6$ .



Schichten mit einem basalen Abstand von  $\sim 1,64$  nm, entsprechend dem breiten Reflex in den XRD-Untersuchungen der Proben, konnten via TEM nicht visualisiert werden. Aufgrund der geringen Ordnung der zugehörigen Struktureinheit (breiter Reflex mit schwacher Intensität) ist dies, ähnlich wie bei nanokristallinen reinen C-S-H-Phasen, auch nicht zu erwarten (vgl. Kapitel 4.1).

Durchgeführte EDX-Untersuchungen an jeweils drei Stellen der gezeigten Proben ergaben für die Synthese mit 20 % ersetzttem Si-Anteil durch OTES mit  $C/S_0 = 0,83$  ein resultierendes Verhältnis im Produkt von durchschnittlich 0,74. Die Probe mit 20 % ersetzttem Si-Anteil bei  $C/S_0 = 0,6$  dagegen ergab ein resultierendes Verhältnis von 0,67. Da in den Proben allerdings jeweils mehrere Phasen vorliegen, lassen sich aus den ermittelten Verhältnissen keine Rückschlüsse auf die einzelnen Strukturen ziehen.

## 6.4 Interkalationsversuche mittels Fällungsmethode

Abschließend wurde zur Überprüfung der Ergebnisse von Matsuyama et al. hinsichtlich der Interkalation von PVA in nanokristalline C-S-H-Phasen ein Interkalationsversuch von PVA mittels der Fällungsmethode ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $C/S = 1,5$  durchgeführt.[14] Während von der genannten Forschergruppe sowohl Verschiebungen des Basalreflexes (Verschiebung um  $0,8 \text{ \AA}$  bei  $C/S_0 = 1,5$ ) als auch Banden der eingesetzten PVA-Moleküle identifiziert werden konnten, wurde bei den Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit weder eine Verschiebung des Basalreflexes in XRD-Untersuchungen (vgl. Abbildung 6-35 a) festgestellt, noch Banden der PVA-Moleküle in infrarotspektroskopischen Messungen identifiziert (vgl. Abbildung 6-36 a).[14] Zum Vergleich ist in Abbildung 6-35 b das Diffraktogramm eines Syntheseprodukts reiner C-S-H-Phasen der Fällungsmethode gezeigt. Der breite Basalreflex zeigt hier ein Maximum bei  $\sim 7,91^\circ 2\theta$  ( $1,12$  nm), wohingegen der Reflex des Interkalationsversuchs mit PVA ein Maximum bei  $\sim 8,03^\circ 2\theta$  ( $1,10$  nm) aufweist. Dies entspricht damit eher einer minimalen Verringerung des Abstands der Zwischenschichten der C-S-H-Struktur. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Merlin et al. überein, die für die gewählten Bedingungen ebenfalls keine Verschiebung des Basalreflexes hin zu kleineren  $^\circ 2\theta$  (d. h. Aufweitung der Schichten der C-S-H-Struktur) bzw. sogar eine geringfügige Verschiebung hin zu größeren  $^\circ 2\theta$  beobachten konnten.[17]

Wie bereits erwähnt konnten im Infrarotspektrum keine charakteristischen Banden von PVA identifiziert werden. Das Vergleichsspektrum der reinen C-S-H-Phase mit  $C/S_0 = 1,5$  der Fällungsmethode in Abbildung 6-36 b zeigt fast identische Bandenlagen. Lediglich die Bande der Si-O-Tetraederschwingungen der  $Q^2$ -Struktureinheiten liegt bei der Probe mit PVA bei etwas niedrigeren Wellenzahlen ( $950 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu  $955 \text{ cm}^{-1}$ ), was ein Hinweis auf einen geringeren Polymerisationsgrad der Silicatketten darstellt.[111] Diese Beobachtung korreliert wiederum mit den durchgeführten XRD-Untersuchungen, in denen etwas geringere Intensitäten der Reflexe für die Probe mit PVA beobachtet werden können (vgl. Abbildung 6-35).

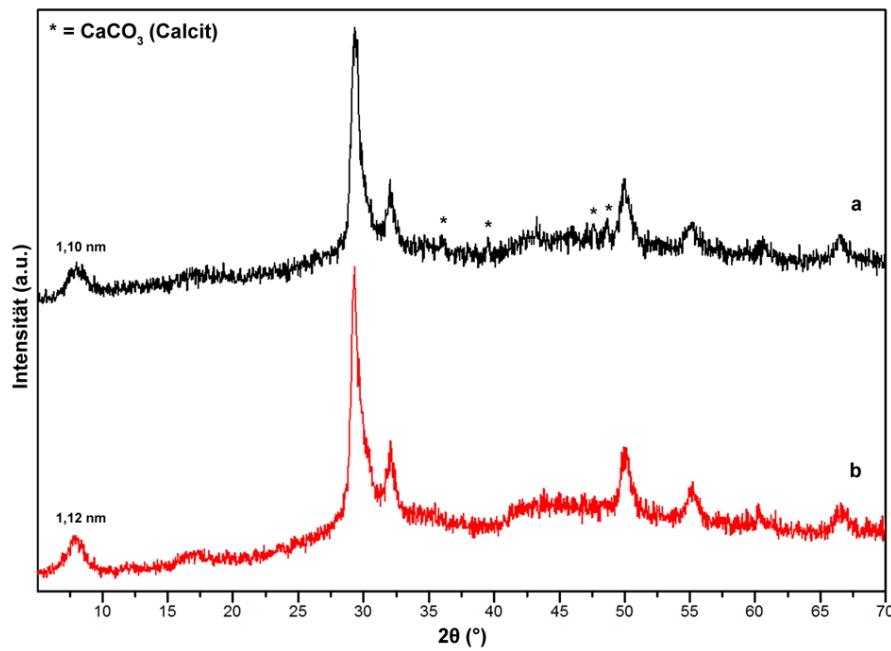


Abbildung 6-35: Röntgendiffraktogramme vom Interkalationsversuch mittels Fällungsmethode; a: PVA (PVA : Si = ~1:1400) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13\text{k-}23\text{k g/mol}$ ),  $C/S_0 = 1,5$ ; b: Referenz Fällungsmethode ohne Zusatz,  $C/S_0 = 1,5$ ; Fremdphase: Calcit (PDF-2 72-1937).

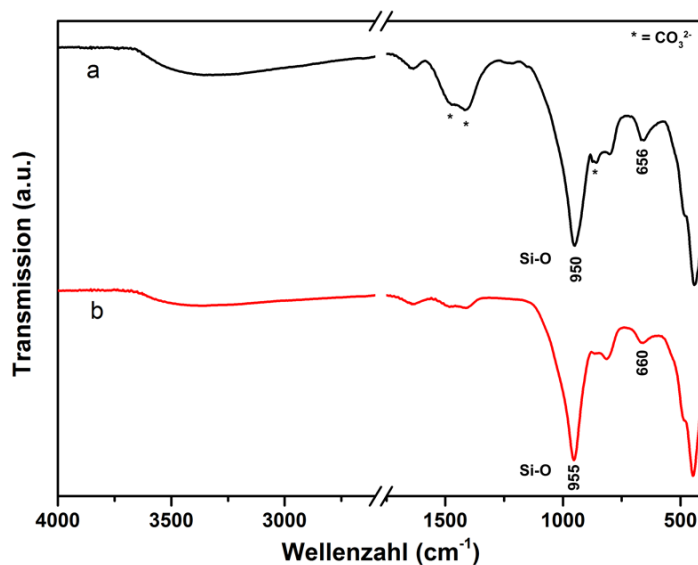


Abbildung 6-36: Infrarotspektren vom Interkalationsversuch mittels Fällungsmethode; a: PVA (PVA : Si = ~1:1400) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13\text{k-}23\text{k g/mol}$ ),  $C/S_0 = 1,5$ ; b: Referenz Fällungsmethode ohne Zusatz,  $C/S_0 = 1,5$ .

## 6.5 Postsynthetische Interkalationsversuche

Postsynthetische Interkalationsversuche wurden an kristallinen 11 Å-Tobermorit Proben der hydrothermalen Methode (vgl. Kapitel 3.4.6) durchgeführt. Hierzu wurden sowohl Proben unter thermischer Vorbehandlung bei 200 °C zur Entfernung von Wasser

aus den Zwischenschichten der Verbindung als auch Proben ohne Vorbehandlung verwendet. Ziel der Untersuchungen war eine Einlagerung kleiner organischer Moleküle (Diaminoalkane) in die zeolithartigen Hohlräume der Tobermoritstruktur (vgl. Struktur von 11 Å-Tobermorit in Abbildung 2-3). Bei erfolgreicher Einlagerung kleiner Diaminoalkan-Einheiten wäre auch die Einbringung von länger-kettigen, linearen Polymeren in die zeolithartigen Zwischenräume der Tobermorit-Struktur denkbar. Die Versuche wurden jeweils mit 1,3-Diaminopropan bzw. 1,4-Diaminobutan an unbehandelten sowie an thermisch entwässerten Proben durchgeführt.

In Abbildung 6-37 sind exemplarisch die Röntgendiffraktogramme der Versuche mit 1,3-Diaminopropan gezeigt. Als Referenz sind die Diffraktogramme der unbehandelten hydrothermalen Probe vor sowie nach der thermischen Behandlung ohne Zusatz von 1,3-Diaminopropan (Abbildung 6-37 c, d) dargestellt.

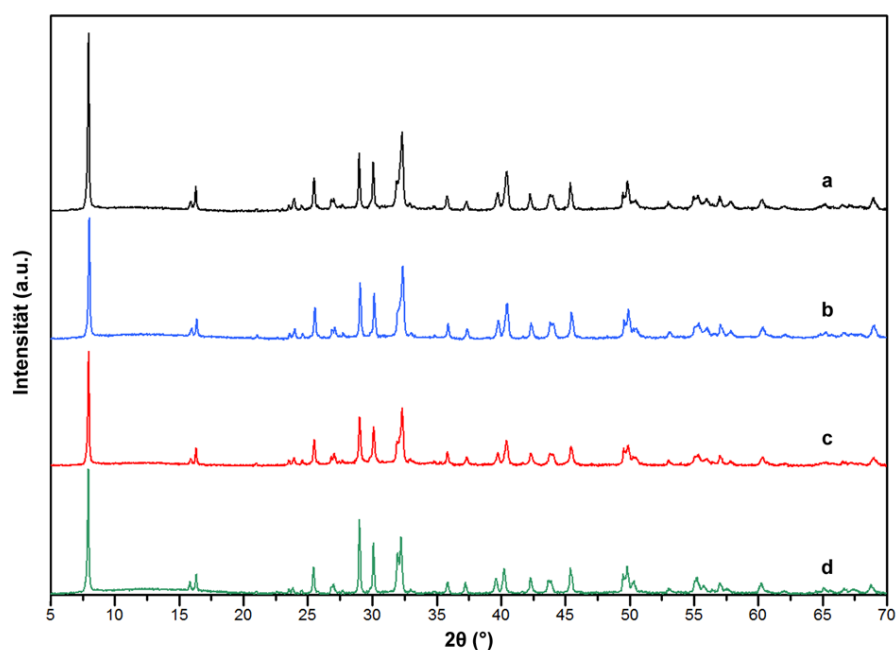


Abbildung 6-37: Röntgendiffraktogramme von postsynthetischen Interkalationsversuchen an anormalem 11 Å-Tobermorit: a: Interkalationsversuch mit 1,3-Diaminopropan ohne thermische Vorbehandlung; b: Interkalationsversuch mit 1,3-Diaminopropan nach thermischer Vorbehandlung bei 200 °C für 3 h; c: anormaler 11 Å-Tobermorit nach Behandlung bei 200 °C für 3 h (Referenz); d: unbehandelte 11 Å-Tobermorit Probe.

Eine Veränderung der Struktur durch die Behandlung mit 1,3-Diaminopropan kann anhand der XRD-Daten weder mit noch ohne thermische Vorbehandlung der Tobermoritphase beobachtet werden. Die Reflexlagen bleiben über die gesamte Syntheserieihe konstant, lediglich die Intensität des Basalreflexes bei  $\sim 8^\circ 2\theta$  ( $\sim 11$  Å) variiert geringfügig. Auch bei Verwendung von 1,4-Diaminobutan konnte keine Veränderung der Diffraktogramme beobachtet werden, daher wird auf eine Darstellung verzichtet.

Infrarotspektroskopische Messungen mittels KBr-Presslingen der Syntheserieihe sind in Abbildung 6-38 gezeigt. KBr-Presslinge wurden verwendet, um eine bessere Auflösung

bei höheren Wellenzahlen zu erreichen, was eventuell vorhandene Banden der Alkylreste der eingesetzten Verbindungen im Bereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$  besser sichtbar machen sollte. Die Bandenlagen der Tobermorit-Phase sind für alle Spektren gleich, so kann eine starke Bande der Si-O-Streckschwingung der  $Q^2$ -Tetraedereinheiten der Struktur bei  $975\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die für kristalline  $11\text{ \AA}$ -Tobermorit-Phasen charakteristische Schwingung der  $Q^3$ -Tetraedereinheiten ist bei  $1204\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, ebenso die Bande der Si-O-Si-Schwingung bei  $674\text{ cm}^{-1}$ .

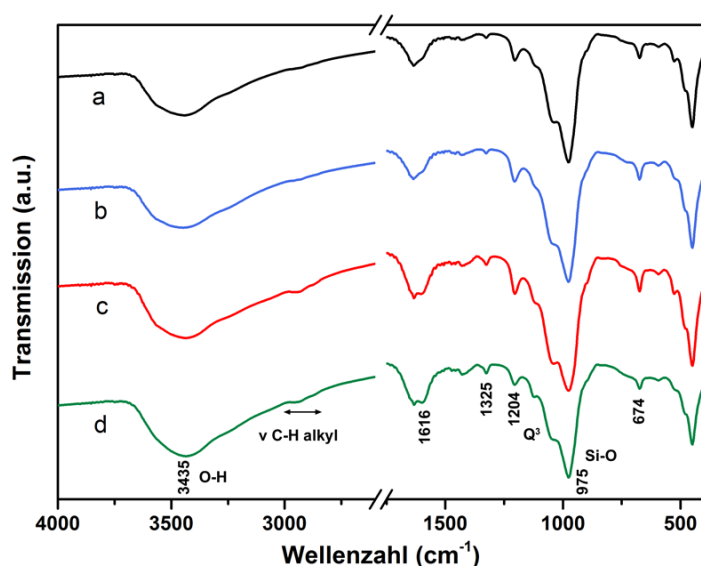


Abbildung 6-38: Infrarotspektren von postsynthetischen Interkalationsversuchen an anormalem  $11\text{ \AA}$ -Tobermorit: a: Interkalationsversuch mit 1,3-Diaminopropan ohne thermische Vorbehandlung; b: Interkalationsversuch mit 1,3-Diaminopropan nach thermischer Vorbehandlung bei  $200\text{ °C}$  für 3 h; c: Interkalationsversuch mit 1,4-Diaminobutan ohne thermische Vorbehandlung; d: Interkalationsversuch mit 1,4-Diaminobutan nach thermischer Vorbehandlung bei  $200\text{ °C}$  für 3 h.

Im Gegensatz zu den gezeigten XRD-Daten kann durch IR-Spektroskopie, für die Proben unter Verwendung von 1,4-Diaminobutan, die Anwesenheit des Amins in der Probe nachgewiesen werden. Sowohl das Spektrum der unbehandelten als auch das Spektrum der thermisch vorbehandelten Probe zeigt schwache Banden im Bereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$  (C-H-Streckschwingungen der Alkylkette) sowie bei  $1325\text{ cm}^{-1}$  (Deformationsschwingung  $\text{CH}_2$ ; „scissoring mode“; vgl. Abbildung 6-38 c, d). Letztere Bande ist mit schwächerer Intensität auch bei den Proben unter Verwendung von 1,3-Diaminopropan zu sehen (vgl. Abbildung 6-38 a, b). Die charakteristischen Amin-Banden der N-H-Streckschwingungen primärer Amine bei  $\sim 3380\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  werden vermutlich von der sehr breiten und starken Bande der O-H-Schwingung der C-S-H-Phase überlagert (vgl. Abbildung 6-38 a-d). Weitere charakteristische Amin-Banden sind in keinem der Spektren zu beobachten.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse der XRD- und IR-Messungen kann die Einlagerung der Amin-Verbindungen in die Struktur der Tobermorit-Phase damit nicht nachgewiesen werden. Versuche mit linearen Polymeren (s.o.) wurden daher postsynthetisch nicht durchgeführt.

## 6.6 Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Interkalationsversuche wurden mit organischen Silanen an nanokristallinen und kristallinen Calciumsilicathydrat-Phasen sowie mit Polymeren an nanokristallinen Phasen anhand der Synthesemethoden für die jeweiligen reinen Phasen durchgeführt. Dabei wurde jeweils ein bestimmter Teil der Edukte durch das organische Silan ersetzt. Zur Synthese nanokristalliner Phasen wurde die direkte Methode (TEOS +  $\text{CaCl}_2$  in ethanolischer Lösung/wässriger Lösung bei RT), zur Synthese kristalliner Phasen die mikrowellengestützte Synthese ( $\text{Ca(OH)}_2$  + Kieselsäure + Quarz bei 200 °C) verwendet (vgl. Kapitel 3.4.3, 3.4.5). Weiterhin wurden postsynthetische Einlagerungsversuche von kurzkettigen Diaminoalkanen in kristalline 11 Å-Tobermorit Phasen durchgeführt. Durch Voruntersuchungen an einem bekannten Literatur-System wurden die drei Hauptcharakterisierungsmethoden (XRD, IR und HRTEM) hinsichtlich ihrer Eignung für die Beurteilung einer erfolgten Interkalation in Schichtsilicate getestet. Hierzu wurde Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in das natürlich vorkommende Mineral Montmorillonit, ein Schichtsilicat, welches unter wässrigen Bedingungen zur Delamination der Schichten neigt, interkaliert. Je nach eingesetzter Menge an CTAB konnte eine Schichtaufweitung der Montmorillonit-Struktur anhand des Basalreflexes in XRD-Untersuchungen festgestellt werden. Durch Aufnahme der Infrarotspektren konnte weiterhin die Anwesenheit des organischen Alkylrests in der Probe anhand der charakteristischen Schwingungsbanden der C-H-Schwingungen zwischen 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  nachgewiesen werden. Ebenso konnte die Schichtstruktur des Minerals sowie der interkalierten Spezies mittels transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen direkt visualisiert werden. Die Zunahme des Basalabstands bei Zusatz des Interkalats (CTAB) in der Synthese ließ sich dabei durch Ausmessen des Schichtabstands an Elektronendichteprofilen direkt nachvollziehen.

Die evaluierten Parameter der durchgeführten Interkalationsversuche sowie deren Ergebnisse sind als Übersicht in Tabelle 6-2 zusammengefasst und werden im Folgenden diskutiert.

Tabelle 6-2: Zusammenfassung der evaluierten Parameter der Interkalationssyntheseversuche mittels direkter Methode, Fällungsmethode, mikrowellengestützter Synthese und postsynthetischen Versuchen an kristallinem 11 Å Tobermorit<sup>12</sup>

	C/S <sub>0</sub>	Interkalat	Ersetzter Anteil Si / Anteil Interkalat	Kristallinität	Organik im Produkt nachweisbar	Reflex unter ~8 °2θ
<b>Direkte Methode</b>	1,5	PAS	PAS : Si = ~1 : 5	-	+	+
	1,5	PVA	PVA : Si = ~1 : 6500	+	-	-
	1,5	PVA	PVA : Si = ~1 : 2100	+	-	-
	1,5	BTESBP	10 % Si ersetzt	+	+	+
	1,5	BTESBP	20 % Si ersetzt	o	+	+
	1,5	BTESBP	40 % Si ersetzt	-	+	+
	1,5	BTESB	20 % Si ersetzt	+	+	+
	1,5	OTES	10 % Si ersetzt	+	+	-
	1,5	OTES	20 % Si ersetzt	+	+	+
	1,5	OTES	40 % Si ersetzt	+	+	+
	1,5	BTESE	20 % Si ersetzt	o	-	-
	1,5	BTESO	20 % Si ersetzt	o	+	-
<b>Mikrowelle</b>	0,83	BTESB	20 % Si ersetzt <sup>a</sup>	+	-	-
	0,83	BTESB	20 % Si ersetzt <sup>b</sup>	+	-	-
	0,83	BTESB	20 % Si ersetzt <sup>c</sup>	+	-	-
	0,83	BTESB	10 % Si ersetzt <sup>c</sup>	+	-	-
	0,83	BTESB	40 % Si ersetzt <sup>c</sup>	o	-	-
	0,83	BTESB	60 % Si ersetzt <sup>c</sup>	-	-	-
	0,83	BTESB	20 % Si ersetzt <sup>d</sup>	-	-	-
	0,6	BTESB	20 % Si ersetzt <sup>c</sup>	+	-	-
	0,6	BTESB	20 % Si ersetzt <sup>c</sup>	+	-	-
	0,6	BTESB	40 % Si ersetzt <sup>d</sup>	-	-	-
	0,83	PTES	20 % Si ersetzt <sup>c</sup>	-	-	-
	0,6	PTES	20 % Si ersetzt <sup>c</sup>	+	-	-
	0,83	BTESBP	20 % Si ersetzt <sup>c</sup>	o	-	-
	0,6	BTESBP	20 % Si ersetzt <sup>c</sup>	+	-	-
	0,83	OTES	10 % Si ersetzt <sup>c</sup>	o	+	-
	0,83	OTES	20 % Si ersetzt <sup>c</sup>	o	+	-
	0,83	OTES	40 % Si ersetzt <sup>c</sup>	-	+	+
	0,83	OTES	60 % Si ersetzt <sup>c</sup>	-	+	+
	0,6	OTES	20 % Si ersetzt <sup>c</sup>	+	+	+
	0,6	OTES	40 % Si ersetzt <sup>c</sup>	+	+	+
<b>Fällungsmethode</b>	1,5	PVA	PVA : Si = ~1 : 1400	+	-	-
<b>Postsynthetisch</b>	-	1,3-Diaminopropan	-*	+	+	-
	-	1,3-Diaminopropan	-*	+	+	-
	-	1,4-Diaminobutan	-*	+	+	-
	-	1,4-Diaminobutan	-*	+	+	-

<sup>12</sup> Kristallinität: Jeweils relative Einordnung innerhalb einer Syntheseroute zueinander: o = Referenz, + = relativ bessere Bewertung, - = relativ schlechtere Bewertung; <sup>a</sup>: ersetzt von Quarz, <sup>b</sup>: ersetzt von SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, <sup>c</sup>: ersetzt von Quarz (vorhydrolysiert), <sup>d</sup>: ersetzt von Quarz (nur Quarz als Si-Quelle + vorhydrolysiert); \*: keine genaue Angabe möglich, da postsynthetisch (vgl. Kapitel 3.4.6).

Interkalationsversuche anhand von Polymeren wurden zum einen mittels direkter Methode und C/S<sub>0</sub>-Verhältnis von 1,5 mit Polyvinylalkohol (PVA) und Polyacrylsäure (PAS) durchgeführt. Zum anderen wurden, um bereits veröffentlichte Ergebnisse von Interkalationsversuchen mit PVA zu verifizieren, ebenfalls Versuche unter Literaturbedingungen (Fällungsmethode) durchgeführt.[14] Die Verwendung von PVA als Interkalat führte weder unter Synthese nach Literaturbedingungen noch unter Synthese nach direkter Methode zu einer Verschiebung des Basalreflexes der entstehenden C-S-H-Phasen (vgl. Abbildung 6-35; Abbildung 6-6 b, c). Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Matsuyama et al., allerdings wurden die Ergebnisse der Forschergruppe hinsichtlich einer Interkalation von Polymermolekülen in die Zwischenschichten von C-S-H-Phasen in der Literatur kontrovers diskutiert. So konnten beispielsweise von Merlin et al. keine eindeutigen Hinweise auf eine Interkalation von PVA in C-S-H-Phasen gefunden werden.[14][17] In der vorliegenden Arbeit konnten durch infrarotspektroskopische Untersuchungen keine charakteristischen Banden des eingesetzten Polymers und somit auch keine Hinweise auf die Anwesenheit des Polymers in der Probe beobachtet werden. Eine Interkalation von PVA in C-S-H-Phasen konnte somit nicht beobachtet werden, was den Ergebnissen von Merlin et al. entspricht.[17]

Interkalationsversuche mit PAS wurden mittels der direkten Methode bei eingesetztem C/S-Verhältnis von 1,5 durchgeführt. Hier kann in XRD-Untersuchungen ein sehr schwacher Reflex im Bereich von  $4^\circ 2\theta$  (2,2 nm) beobachtet werden (vgl. Abbildung 6-6 a, d), wobei die Reflexe der Ca-O-Schicht der C-S-H-Phase bei  $\sim 30$  und  $50^\circ 2\theta$  (Wiederholungsabstände der Ca-O-Schicht) zwar erhalten bleiben, allerdings sehr schwach und breit ausgeprägt vorliegen.[31] Damit ist von einer deutlich geringeren Kristallinität der Probe, verglichen mit nanokristallinen Ansätzen ohne Interkalat, auszugehen. Die gebildete Phase ist aufgrund des hohen Polymeranteils in der Synthese von noch kleineren Kristalliten geprägt wie C-S-H-Phasen ohne Zusatz, was zu einer deutlich kürzeren Kettenlänge der verknüpften Si-O-Tetraeder führt. Merlin et al. schließen aus diesem nanokristallinen Charakter der Verbindung auf die Ausbildung von Zwischenräumen zwischen den nanokristallinen C-S-H-Einheiten, welche zufällig angeordnet und dabei auch zufällig parallel zueinander liegen können (vgl. Abbildung 1-3).[17] Diese Anordnung könnte als Erklärung des beobachteten sehr schwachen Reflexes bei  $4^\circ 2\theta$  der XRD-Untersuchungen dienen. In infrarotspektroskopischen Messungen konnten neben Banden der C-S-H-Phase auch charakteristische Banden der eingesetzten Polyacrylsäure beobachtet werden (vgl. Abbildung 6-7 a). Die Anwesenheit des Polymers im Produkt ist somit nachgewiesen, eine Interkalation in die Zwischenschichten der C-S-H-Phase kann allerdings in Kombination der Untersuchungsergebnisse nicht abschließend geklärt werden.

Interkalationsversuche der direkten Methode anhand von Alkoxysilanen wurden sowohl mit aromatischen als auch aliphatischen Verbindungen durchgeführt. Dabei wurde für Versuche mit aromatischen Silanen 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTESB) und 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTESBP) verwendet. Unter teilweiser Substitution der Si-Quelle der Syntheseansätze (TEOS) durch die aromatischen Silane im Bereich von

10-20 % konnten Verbindungen mit höherem Schichtabstand hergestellt werden (vgl. XRD-Daten Abbildung 6-8, Abbildung 6-12; TEM-Aufnahmen Abbildung 6-11). Anhand der durchgeführten XRD-, IR-, EDX-, TEM- und TG-MS-Untersuchungen konnte der Einbau der aromatischen Silane in die Struktur nachgewiesen werden. Allerdings kann auch hier nicht abschließend geklärt werden, ob eine Interkalation in die Zwischenschichten der entstehenden C-S-H-Phase stattfindet oder ob lediglich einzelne schlecht geordnete C-S-H-Kristallite durch kovalent gebundene, aromatische Silane verbrückt werden. Bei Einsatz höherer Prozentsätze an substituiertem aromatischem Silan (40 % BTESBP, vgl. XRD Abbildung 6-8 c, f; IR Abbildung 6-10 c) bildet sich die bereits in Kapitel 5.1.3 beobachtete Ca-Organohybridverbindung des Silans aus.

Für Interkalationsversuche mit aliphatischen Trialkoxysilanen mittels direkter Methode wurde Bis(triethoxysilyl)ethan (BTESE), Bis(triethoxysilyl)octan (BTESO) und n-Octyltriethoxysilan (OTES) verwendet. Dabei wurde analog zu den eingesetzten aromatischen Silanen jeweils ein bestimmter Prozentsatz der eingesetzten Si-Quelle (TEOS) durch das entsprechende Silan ersetzt. Unter Verwendung von 20 % BTESE bzw. BTESO konnte anhand der eingesetzten Charakterisierungsverfahren keine Interkalation der organischen Silane beobachtet werden. XRD-Untersuchungen zeigen keine Verschiebung eines Basal-Reflexes der C-S-H-Struktur. Sowohl die durchgeführten XRD- als auch IR-Messungen zeigen die Ausbildung einer C-S-H-Phase mit schlechterer Kristallinität als eine reine C-S-H-Phase mit entsprechendem C/S-Verhältnis. Das Produkt der Synthese mit BTESO weist weiterhin im IR-Spektrum sehr schwache Banden der C-H-Schwingung der Octylkette auf.

Unter Verwendung von OTES als Interkalat mit 10-40 % Substitution der Si-Quelle (TEOS) bildet sich ein Gemisch aus reiner C-S-H-Phase, entsprechend der Synthese ohne Zusatz von OTES, mit einer Ca-Organohybridverbindung entsprechend den synthetisierten Phasen in Kapitel 5.1.1. Die Intensität der der Hybridstruktur zugeordneten Reflexe in XRD-Messungen sowie die Intensität der Banden des Alkylrests des Interkalats in IR-Messungen nehmen bei steigendem Substitutionsgehalt an OTES zu (vgl. Abbildung 6-16 und Abbildung 6-17). Die Bildung eines Gemischs aus C-S-H-Phase und Hybridverbindung konnte bei entsprechender Synthese mit OTES, bei etwas geringerer Kristallinität der Produkte, auch von Minet et al. beobachtet werden.[20] Die Produkte wurden zur näheren Charakterisierung mittels thermogravimetrischer Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie untersucht. Die beobachtete Freisetzung von Alkylfragmenten mit  $m/z = 55$  bzw.  $m/z = 71$  fand dabei bei den Proben mit 10-40 % Substitution mit OTES in der gleichen Stufe der thermogravimetrischen Kurve bei  $\sim 460$  °C statt (vgl. Abbildung 6-20). Entsprechend dem steigenden eingesetzten Anteil an OTES steigt auch der Massenverlust dieser Stufe in der Reihe von 10-40 % deutlich an (vgl. Tabelle 6-1). Ein Vergleich der Synthesereihe mit einer Probe reinen OTES unter Bedingungen der direkten Methode zeigt eine ähnliche Freisetzungstemperatur der beiden beobachteten Massenzahlen  $m/z = 55$  und  $m/z = 71$  ( $\sim 420$  °C). Damit zeigen auch diese Messungen keinen Hinweis auf eine Interkalation der OTES-Moleküle



in die Zwischenschichten der C-S-H-Phase, da bei erfolgreichem Einbau in die rigide Schichtstruktur mit einer Freisetzung bei höheren Temperaturen zu rechnen wäre.

Interkalationsversuche mittels Mikrowellensynthese wurden entsprechend der Vorschrift der Synthese reiner Phasen unter Substitution eines bestimmten Anteils an Si-Quelle (Kieselsäure bzw. Quarz) durch verschiedene Silane durchgeführt. Verwendet wurden PTES, BTESB, BTESBP und OTES in verschiedenen prozentualen Anteilen sowie mit C/S<sub>0</sub>-Verhältnissen von 0,83 bzw. 0,6. Eine reine Interkalation konnte dabei für keine der Verbindungen mittels der angewandten Charakterisierungsmethoden (XRD, IR, TEM, EDX) festgestellt werden. Allerdings wurde bei eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,6, entsprechend der Synthese reiner C-S-H-Phasen mittels Mikrowelle, jeweils eine höhere Kristallinität erreicht. Während die Verwendung von BTESB, BTESBP und PTES zur Ausbildung von C-S-H-Phasen unterschiedlicher Kristallinität ohne nachweisbare organische Reste im Produkt führte, konnte unter Verwendung von OTES, ähnlich den Ergebnissen der Interkalationsversuche der direkten Methode, eine Mischphase festgestellt werden (vgl. XRD Abbildung 6-30 und Abbildung 6-31 bzw. IR Abbildung 6-32 und Abbildung 6-33). Aus IR-Untersuchungen lässt sich der Einbau der Alkylreste durch die Anwesenheit von Banden der C-H-Schwingungen bestätigen. In XRD-Untersuchungen zeigt sich hier neben dem typischen scharfen Basal-Reflex der kristallinen 11 Å-Tobermorit Struktur bei  $\sim 8^\circ 2\theta$  ein weiterer breiter Reflex bei  $\sim 5,4^\circ 2\theta$  (1,64 nm). Geht man entsprechend der erhaltenen Ca-Organohybride der direkten Methode nicht von der Ausbildung einer Doppelschicht, sondern von einer Monoschicht aus, so erhält man aus der adaptierten Formel zur Einschätzung des Basalabstandes bei ausgestreckter Alkylkette einen Wert von etwa 1,87 nm (vgl. Kapitel 6.3.2, [18]). Damit könnte der beobachtete Reflex bei  $\sim 1,64$  nm ein Hinweis auf die Ausbildung einer Monoschicht aus OTES sein. Anhand der Charakterisierungsmethoden lässt sich allerdings nicht abschließend klären, ob eine teilweise Interkalation in die Schichten der Tobermorit-Struktur oder die Ausbildung einer Ca-Organohybridstruktur erfolgt ist.

Die an kristallinen 11 Å-Tobermorit durchgeführten postsynthetischen Interkalationsversuche mit 1,3-Diaminopropan bzw. 1,4-Diaminobutan zeigen anhand der durchgeführten XRD-Untersuchungen keinerlei Anzeichen auf einen Einbau der Amine in die Struktur (vgl. Abbildung 6-37). Dabei wurden sowohl Versuche an unbehandelten Proben als auch an thermisch behandelten Proben in Dioxan durchgeführt, um das Wasser in den Zwischenschichten zu entfernen. Mittels IR-Messungen lassen sich die eingesetzten Amine anhand der Schwingungen der C-H-Gruppen der Moleküle identifizieren, allerdings scheinen diese aufgrund des unveränderten Röntgendiffraktogramms lediglich an der Oberfläche der Tobermorit-Kristalle adsorbiert vorzuliegen (vgl. Abbildung 6-38). Die Zugänglichkeit der zeolithartigen Kanäle in 11 Å-Tobermorit (vgl. z. B. Struktur Abbildung 2-3) für kleine lineare Moleküle konnte somit nicht nachgewiesen werden, daher wurden keine weiterführenden Versuche mit größeren Molekülen bzw. linearen Polymeren mittels diesem Ansatz verfolgt.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Untersuchung einer möglichen Interkalation von organischen Molekülen in die Zwischenschichten von Calciumsilicathydrat-Phasen. Hierzu wurden in einem ersten Schritt als Referenzmaterial reine C-S-H-Phasen hergestellt. Dabei wurden sowohl nanokristalline, entsprechend den tatsächlich im zementären System vorliegenden Phasen, als auch kristalline Phasen (11 Å-Tobermorit) als Modellsubstanzen synthetisiert. Hierzu wurden verschiedene Syntheserouten getestet sowie neue Synthesevorschriften zur Herstellung von hochkristallinem 11 Å-Tobermorit via hydrothormaler Behandlung im Ofen bzw. durch Mikrowellenbehandlung entwickelt.

Interkalationsversuche wurden an nanokristallinen und an kristallinen Proben durchgeführt. Dabei wurden die zu interkalierenden Moleküle (verschiedene Alkoxysilane und Polymere) direkt während der Synthese eingesetzt. Dazu wurde entweder das Interkalat zusätzlich zu den Edukten der jeweiligen Synthese zugegeben (Polymere als Interkalat) oder ein bestimmter Anteil der Si-Quelle durch das zu interkalierende Molekül ersetzt (Alkoxysilane). An kristallinen Proben wurden zudem post-synthetische Interkalationsversuche mit Hilfe von kurzkettigen Diaminoalkanen durchgeführt.

Zusätzlich wurden Ca-Organohybridverbindungen mit Alkoxysilanen als einziger Si-Quelle hergestellt, was im Idealfall zur Ausbildung von Schichtverbindungen mit organischen Spacern führt. Die Synthese dieser Verbindungsklasse wurde ebenfalls analog der Syntheserouten für nanokristalline C-S-H- bzw. kristalline Phasen bei Raumtemperatur sowie hydrothermal im Heizblock bzw. in der Mikrowelle durchgeführt.

Die strukturelle Charakterisierung der Proben erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie und Infrarotspektroskopie. Zusätzlich wurde die Elementzusammensetzung anhand von energiedispersiver Röntgenspektroskopie sowie an ausgewählten Proben mittels Atomemissionsspektrometrie untersucht. Die Morphologie der Proben wurde mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie sowie in Einzelfällen mit Rasterkraftmikroskopie untersucht. An ausgewählten Proben wurden zudem thermogravimetrische Messungen mit gekoppelter Massenspektrometrie zur Untersuchung der möglichen Interkalationsverbindungen durchgeführt.

### 7.1 Zusammenfassung

Die Herstellung reiner nanokristalliner und kristalliner C-S-H-Phasen wurde erfolgreich durchgeführt, wobei verschiedene Synthesevorschriften aus der Literatur hinsichtlich ihrer Eignung für spätere Interkalationsexperimente evaluiert wurden (vgl. Synthesevorschriften Kapitel 3.1 bzw. 3.2). [8][17][18][20][31][85]-[94]

Nanokristalline Phasen, welche entsprechend ihrer geringen strukturellen Ordnung die größte strukturelle Ähnlichkeit zu den in realen Zementmischungen vorliegenden C-S-H-Phasen aufweisen, wurden mittels vier verschiedener Methoden (vgl. Kapitel

3.1) synthetisiert und anschließend charakterisiert. Dabei konnte grundsätzlich bei allen getesteten Reaktionen nanokristallines C-S-H-Material hergestellt werden (vgl. Kapitel 4.1).

Reine, hochkristalline C-S-H-Phasen (11 Å-Tobermorit) konnten sowohl in einem speziellen Ofen hydrothermal als auch per mikrowellengestützter Synthese hergestellt werden. Die Struktur der synthetisierten Phasen wurde anhand von XRD- und IR-Messungen untersucht sowie mit Hilfe von HRTEM-Untersuchungen direkt visualisiert. Ein Beispiel von jeweils einer Probe der hydrothermalen Synthese im Ofen bzw. in der Mikrowelle ist in Abbildung 7-1 gezeigt.

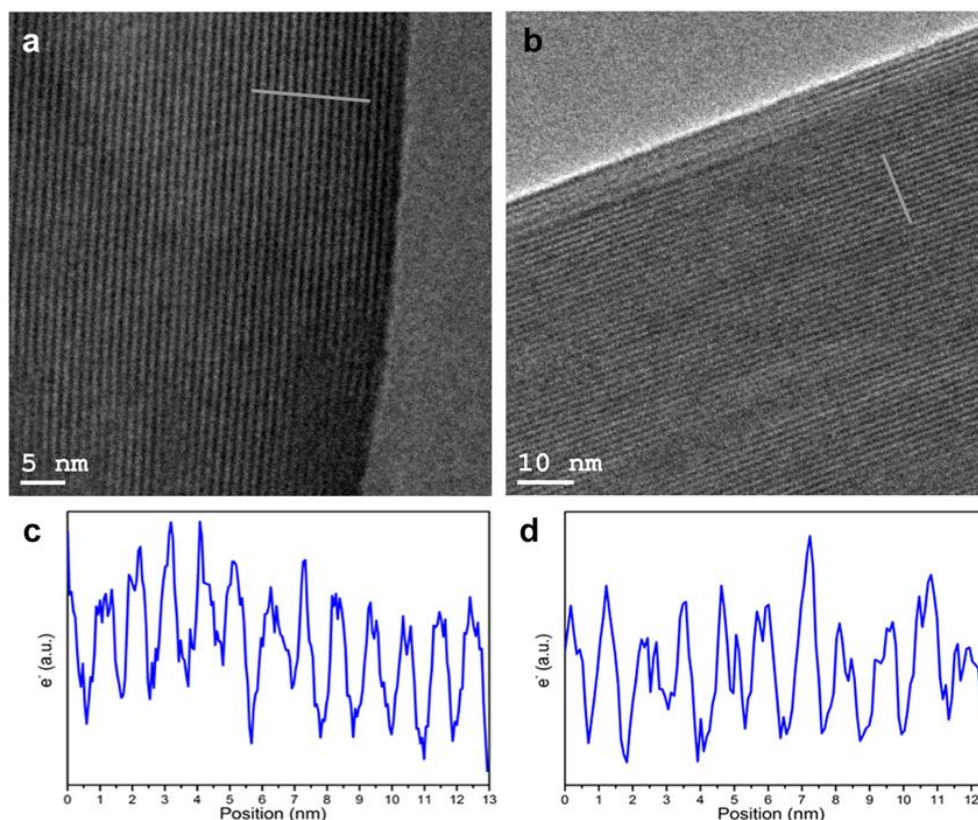


Abbildung 7-1: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von 11 Å-Tobermorit Kristallnadeln; a: hydrothermale Ofensynthese,  $C/S_0 = 0,36$ ; b: mikrowellengestützte Synthese,  $C/S_0 = 0,6$ ; c, d: Elektronendichteprofil von markiertem Bereich in a bzw. b, mittlerer Schichtabstand: c: 11,2 Å; d: 11,6 Å.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Kristallinität der Phase unter hydrothormaler Synthese im Ofen konnten bei Verwendung von Borosilicatglas oder Quarz als Si-Quelle erzielt werden (vgl. Kapitel 4.2.1). Bei den synthetisierten Phasen handelt es sich um anormalen 11 Å-Tobermorit (vgl. Struktur Abbildung 2-3), was anhand des thermischen Verhaltens der Proben in XRD-Untersuchungen verifiziert werden konnte (vgl. Kapitel 4.2.1). Um die Reaktionszeit zur Synthese dieser Phasen zu verkürzen, wurde auf Basis der Ofen-Synthese eine mikrowellengestützte Synthese entwickelt, welche mit deutlich verkürzter Laufzeit ebenfalls hochkristallines 11 Å-Tobermorit liefert

(vgl. Kapitel 3.2.2 und 4.2.2). Diese Synthese erzielt die besten Ergebnisse hinsichtlich der Kristallinität der Produkte bei Verwendung von Mischungen aus Kieselsäure und kristallinem Quarz mit geringer Korngröße als Si-Precursoren. Allerdings liegt bei Darstellung per Mikrowelle neben der Hauptphase (11 Å-Tobermorit) noch ein geringer Anteil von kristallinem Quarz im Syntheseprodukt vor, was auf die kurze Reaktionszeit zurückzuführen ist.

Für Interkalationsversuche an nanokristallinen C-S-H-Phasen wurde aufgrund der kurzen Reaktionszeit bei Raumtemperatur sowie der Eignung der Edukte (TEOS und  $\text{CaCl}_2$ ) für partielle Substitution mit Alkyltrialkoxysilanen die sogenannte „direkte Methode“ ausgewählt. Um möglichst nahe an dem C/S-Verhältnis der in Zement vorliegenden C-S-H-Phasen zu liegen, wurde für die Interkalationsexperimente ein eingesetztes C/S-Verhältnis von 1,5 gewählt.

Interkalationsversuche wurden mit verschiedenen Polymeren (Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure) sowie verschiedenen Alkoxysilanen durchgeführt. Eine Interkalation in die Zwischenschichten der entstehenden C-S-H-Phasen konnte allerdings für keines der verwendeten Interkalate festgestellt werden. Im Fall der Verwendung von Polymeren entspricht dieses Erkenntnis den Ergebnissen in der Literatur, wo zwar teilweise geringfügige Verschiebungen des Basalreflexes der Struktur im Vergleich zu reinen C-S-H-Phasen festgestellt werden konnten, eine echte Interkalation in die Zwischenschichten der Phase konnte aber auch hier nicht abschließend bewiesen werden.[14]-[17] Interkalationsversuche mit Alkoxysilanen, unter teilweiser Substitution der Si-Quelle (TEOS) durch das Silan, führten im besten Fall zur Ausbildung von polymerisierten Verbindungen der eingesetzten Silane bzw. von Ca-Organohybridverbindungen neben C-S-H-Phasen. Auch diese Beobachtungen stimmen mit literaturbekannten Daten überein, wobei in der vorliegenden Arbeit neben Triethoxysilanen (OTES, BTESE und BTESO) auch bis(triethoxysilyl)-substituierte Verbindungen (BTESB und BTESBP) evaluiert wurden.[20]

Während die Verwendung von BTESB und BTESBP als Interkalat in der direkten Methode zu Produkten von schlechter Kristallinität unter Bildung von kondensierten BTESB- bzw. BTESBP-Einheiten führt (vgl. Kapitel 6.2.2), kann unter Verwendung von OTES als Interkalat die Ausbildung einer Mischphase aus reiner C-S-H-Phase und einer Ca-Organohybridverbindung des eingesetzten Silans beobachtet werden (vgl. Kapitel 6.2.3). Bei dieser Ca-Organohybridverbindung handelt es sich ebenfalls um eine schichtartige Verbindung, welche der von Minet et al. beschriebenen Phase entspricht (vgl. Struktur Abbildung 5-2).[18][20] Unter Erhöhung des substituierten Anteils an OTES der Si-Quelle steigt auch der Anteil an entstehender Ca-Organohybrid-Phase an, was anhand von XRD- und IR-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte (vgl. Abbildung 6-16 und Abbildung 6-17). Auch mittels thermogravimetrisch-massenspektrometrisch gekoppelter Messungen an Proben der Syntheseriehe der direkten Methode mit OTES lassen sich Fragmente der Alkylkette des Silans erfassen. Vergleichsmessungen mit auf reiner C-S-H-Phase adsorbiertem OTES sowie von reinem OTES unter den Synthesebedingungen der direkten Methode zeigen diese Frag-

mente bei höheren bzw. niedrigeren Temperaturen. Somit kann auch anhand der TG-MS-Messungen nicht von der Ausbildung einer interkalierten C-S-H-Phase ausgegangen werden, da bei Einbau der OTES-Moleküle in die rigide Struktur der C-S-H-Zwischenschichten mit einer deutlich höheren Temperatur für die Alkylfragmente gerechnet werden müsste. Eine echte Interkalation konnte somit für keine der untersuchten Methoden bzw. Interkalate an nanokristallinen C-S-H-Phasen nachgewiesen werden.

Mit Hilfe der mikrowellengestützten Syntheseroute wurden ebenfalls Interkalationsversuche anhand verschiedener Alkoxysilane (PTES, BTESB, BTESBP und OTES) durchgeführt. Dabei konnte lediglich bei Substitution der Si-Edukte mit OTES ein Einbau des Silans im Produkt festgestellt werden. Anhand von XRD-Untersuchungen kann bei Substitution der Si-Quelle mit OTES ab etwa 20 % ein schwacher, breiter Reflex beobachtet werden (vgl. Abbildung 6-30 und Abbildung 6-31), welcher einen Hinweis auf den Einbau der OTES-Einheiten in die Schichtstruktur der kristallinen C-S-H-Phase darstellt. Ebenso sind in IR-Untersuchungen charakteristische Banden der C-H-Schwingungen der Alkylkette der eingesetzten OTES-Moleküle zu sehen. Anhand der Untersuchungsmethoden kann allerdings nicht abschließend geklärt werden, ob ein Einbau der OTES-Einheiten in die Struktur der kristallinen C-S-H-Phasen erfolgt ist oder ob der Reflex in röntgendiffraktometrischen Untersuchungen auf die Bildung einer Struktur aus kondensierten OTES-Molekülen zurückzuführen ist. Eine Interkalation in kristalline Tobermorit-Phasen durch Einsatz einer mikrowellengestützten Syntheseroute konnte damit nicht nachgewiesen werden.

Abschließend wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Minet et al. gezielt schichtartige Ca-Organohybridverbindungen aus den bereits für Interkalationsexperimente eingesetzten Silanen synthetisiert (vgl. Strukturmodell Ca-Organohybridverbindung mit n-OTES, Abbildung 5-2).[18] Dabei wurden sowohl Ansätze unter Bedingungen der direkten Methode (vgl. Kapitel 5.1) als auch unter solvothermalen, wässrigen Bedingungen im Heizblock bzw. in der Mikrowelle mit verschiedenen Ca-Quellen und C/S-Verhältnissen realisiert (vgl. Kapitel 5.2 bzw. Kapitel 5.3). Syntheseversuche im Heizblock bzw. in der Mikrowelle führten dabei unter Verwendung aromatischer Alkoxysilane (PTES, BTESB und BTESBP) im besten Fall zur Ausbildung von schlecht geordneten Polysilsesquioxanen. Neben den Ca-haltigen Edukten ( $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) oder den sich während der Synthese bildenden Fremdphasen ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) konnten durch XRD-, IR- und EDX-Untersuchungen keine Ca-haltigen Organohybridverbindungen nachgewiesen werden. Syntheseversuche mit OTES in der solvothermalen Synthese führten generell nicht zur Ausbildung eines Feststoffs, was vermutlich auf die Bildung von Kondensationsprodukten der OTES-Moleküle in Form von Oligomeren zurückzuführen ist, welche unter Normalbedingungen flüssig vorliegen.[137][138]

Erfolgreiche Synthesen von reinen Ca-Organohybridverbindungen konnten dagegen mit n-OTES, PTES und BTESBP anhand der direkten Methode durchgeführt werden. Für diese drei Silane konnten, abgesehen von Carbonatisierung der Proben durch die

Lagerung an Luft, phasenreine Ca-Organohybride hergestellt werden, was anhand von XRD-, IR- und EDX-Untersuchungen verifiziert werden konnte. Die schichtartigen Verbindungen konnten im Falle von OTES und BTESBP zudem mittels HRTEM-Aufnahmen visualisiert werden (Abbildung 7-2). Während von Minet et al. bereits ähnliche Hybride in geringerer Kristallinität mit OTES bzw. in höherer Kristallinität mit PTES synthetisiert wurden, stellt die Synthese mit 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl eine neue Verbindung dar.[18]

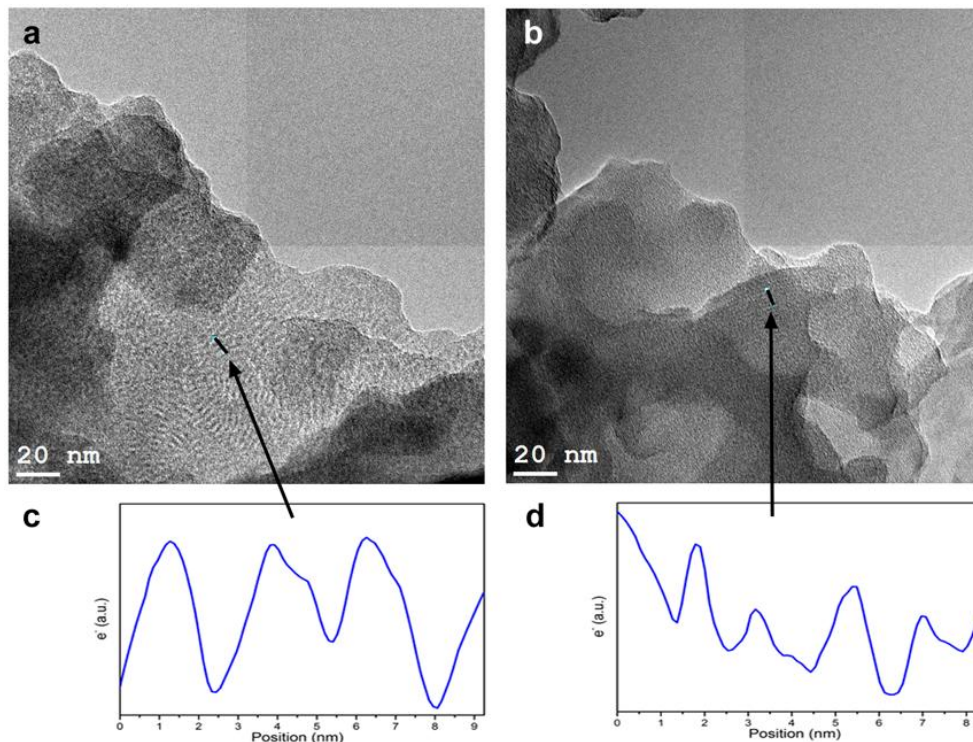


Abbildung 7-2: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Ca-Organohybridverbindungen mittels direkter Methode; a: OTES als Si-Quelle,  $C/S_0 = 0,83$ ; b: BTESBP als Si-Quelle,  $C/S_0 = 0,25$ ; c, d: Elektronendichteprofil von markiertem Bereich in a bzw. b (Schichten der Hybridverbindung).

## 7.2 Ausblick

Hauptmotivation für das Interesse an Interkalationsverbindungen von C-S-H-Phasen und damit für die vorliegende Arbeit ist, wie in Kapitel 1 dargelegt, eine mögliche Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Zement/Beton bei erfolgreicher Interkalation von organischen Molekülen in die Zwischenschichten der Struktur von C-S-H-Phasen der Zementmischung. Einen ersten Schritt stellt dabei die Untersuchung einer möglichen Interkalation in synthetische C-S-H-Phasen dar. Gelänge die Interkalation im Labormaßstab in synthetische Phasen, so wäre eine Übertragung auf die Phasen in hydratisiertem Zement denkbar. Die Evaluierung der möglichen Einbringung von organischen Molekülen in synthetische C-S-H-Phasen war daher Ziel der vorliegenden Arbeit. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse erscheint diese Route allerdings nicht zielführend. Eine echte Interkalation in C-S-H-Phasen konnte nicht nachgewiesen werden

und scheint mit einfachen Mitteln, was für eine spätere Anwendung im Bereich der Zementverarbeitung unabdingbar wäre, selbst im Labormaßstab nicht erreichbar.

Interessant sind im Hinblick auf die Modifikation von mechanischen Eigenschaften allerdings die in dieser Arbeit synthetisierten Ca-Organohybridverbindungen, die einerseits schichtartige Strukturen aufweisen und zum anderen durch die kovalente Bindung zu einer zentralen Ca- und Si-haltigen Schicht mögliche Verknüpfungspunkte zu den im zementären System vorhandenen C-S-H-Phasen bieten. Eine Untersuchung der Auswirkungen der Einbringung dieser Ca-Organohybridphasen in Zementmischungen wäre im Hinblick auf die Veränderung von mechanischen Eigenschaften interessant. Im Gegensatz zur Einbringung organischer Moleküle (z. B. Polymere) ohne Ca- bzw. Si-Anteil in Zementmischungen könnte hier der Vorteil in einer kovalenten Anbindung der Verbindungen an die Zementmatrix bestehen.

Weiterführende Arbeiten sollten sich daher mit der Einbringung von Ca-Organohybridverbindungen in C-S-H-Phasen oder zementäre Systeme beschäftigen, um einen möglichen Einfluss auf mechanische Eigenschaften zu evaluieren. Diese Arbeit stellt einen ersten Schritt in diese Richtung dar und bietet somit die Grundlage für weiterführende Forschungsvorhaben auf Basis der Modifikation von C-S-H-Phasen bzw. der Darstellung von Ca-Organohybridverbindungen.



## Anhang

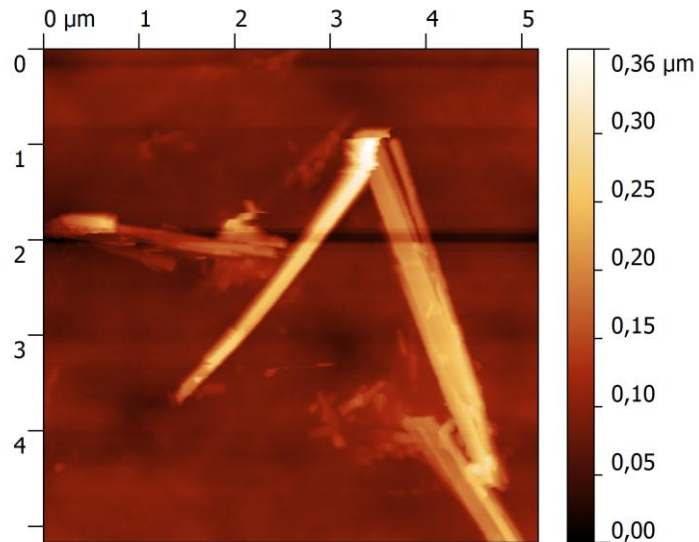


Abbildung A-1: AFM-Aufnahme (contact mode) vom Syntheseprodukt der mikrowellenunterstützten Methode mit  $C/S_0 = 0,60$  und Quarz +  $SiO_2 \cdot xH_2O$  als Si-Quelle.

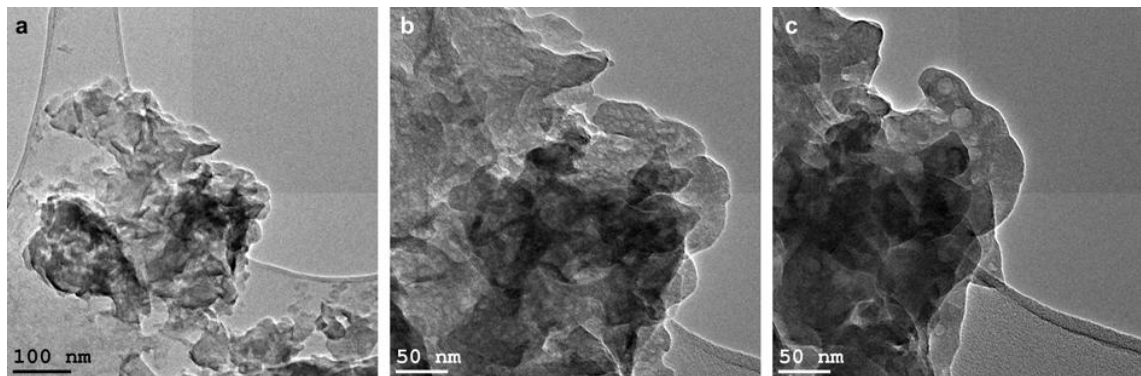


Abbildung A-2: Elektronenstrahlsschädigung an C-S-H-Phase bei 200 kV; a: Aufnahme von C-S-H-Phase (Interkalationsversuche mittels direkter Methode mit OTES (10 %)); b: gleiche Stelle nach 1 Minute, Schädigung sichtbar („Löcher“ in der Struktur); c: gleiche Stelle nach 4 min.

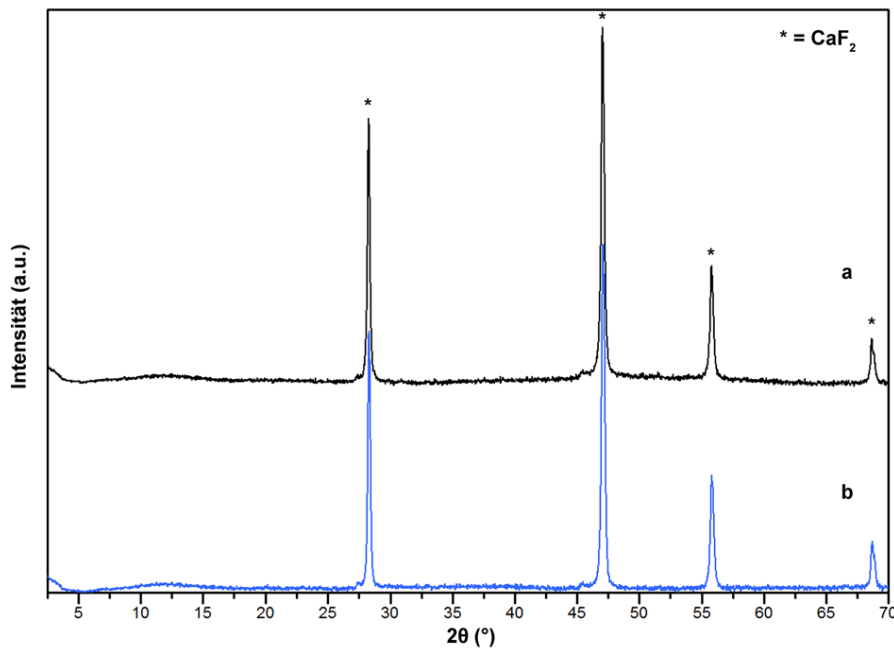


Abbildung A-3: Röntgendiffraktogramme von solvothermalen Syntheseprodukten der Hybrid-synthese mit BTESB, CaCl<sub>2</sub> und KF (F : Si = 0,5); a: BTESB, C/S<sub>0</sub> = 3; b: BTESB, C/S<sub>0</sub> = 1; Fremdphase: CaF<sub>2</sub> (PDF-2 4-864).

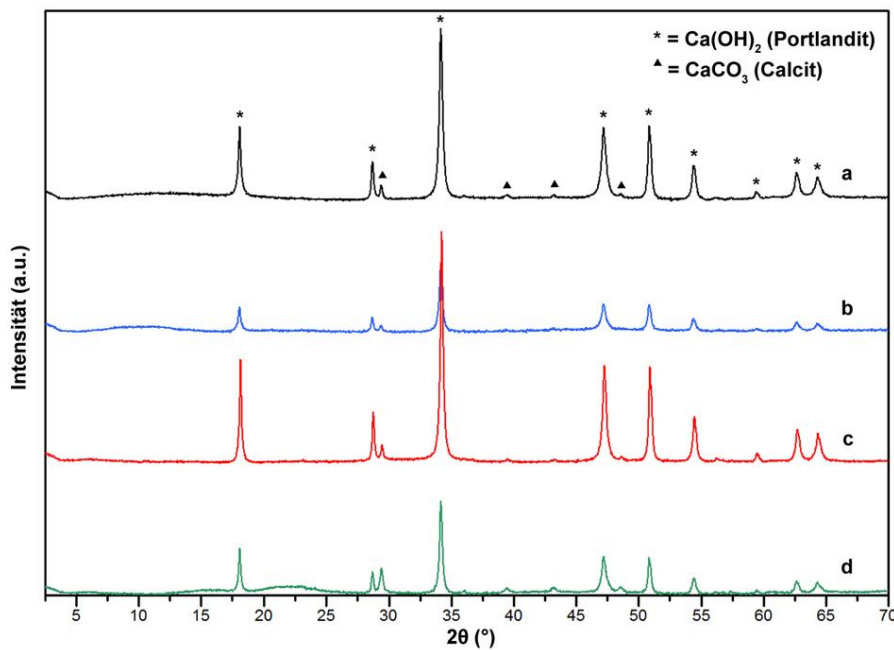


Abbildung A-4: Röntgendiffraktogramme von solvothermalen Syntheseprodukten der Hybrid-synthese mit Ca(OH)<sub>2</sub>; a: BTESB, C/S<sub>0</sub> = 3; b: BTESB, C/S<sub>0</sub> = 1; c: BTESBP, C/S<sub>0</sub> = 3; d: BTESBP, C/S<sub>0</sub> = 1; Fremdphasen: Portlandit (PDF-2 76-571), Calcit (PDF-2 72-1937).

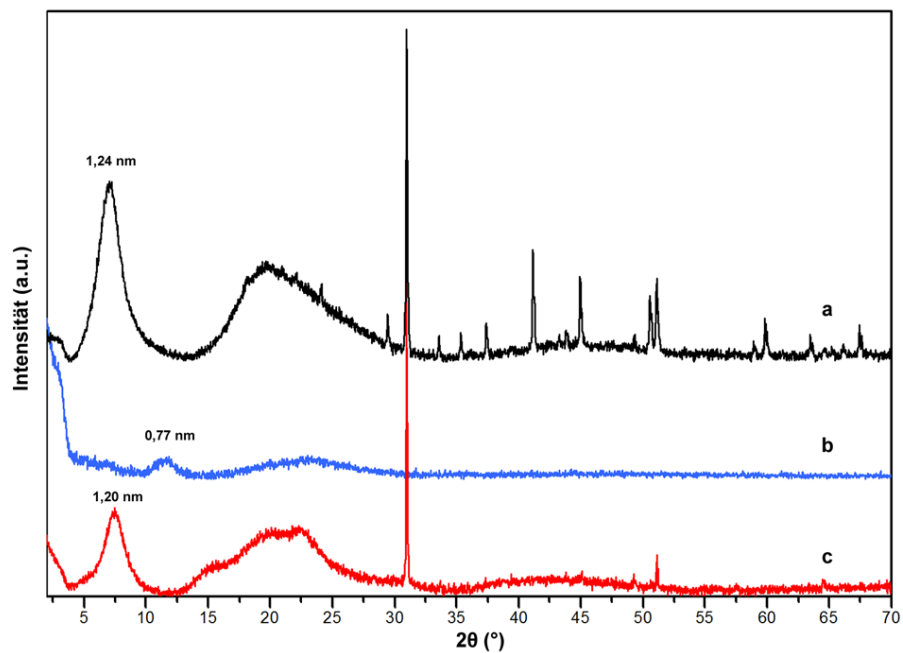


Abbildung A-5: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Quelle; a: PTES,  $C/S_0 = 1$ ; b: BTESB,  $C/S_0 = 3$ ; c: BTESBP,  $C/S_0 = 1$ .

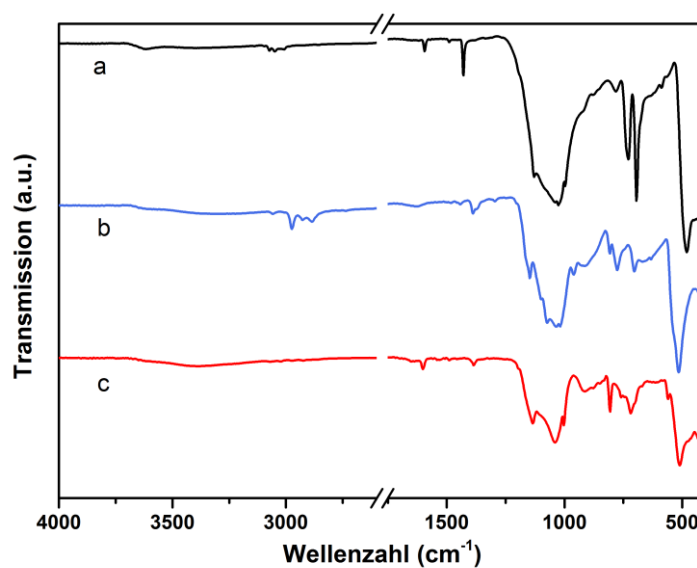


Abbildung A-6: Infrarotspektren von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Quelle; a: PTES,  $C/S_0 = 1$ ; b: BTESB,  $C/S_0 = 3$ ; c: BTESBP,  $C/S_0 = 1$ .



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Weltweite jährliche Produktion von Zement (Jahr 2009) aus [1], Rohstahl (Jahr 2012) aus [2], Erdöl (Jahr 2012) aus [3], Schwefelsäure (Jahr 2011) aus [4] und Ammoniak (Jahr 2011) aus [5].	1
Abbildung 1-2:	Weltweite jährliche Produktion von Zement, Szenarien für 2015, 2030 und 2050 jeweils mit hoher Nachfrage (schwarz) und niedriger Nachfrage (rot); nach Ref. [6] (modifiziert).	2
Abbildung 1-3:	Strukturmodell für C-S-H-Meso-Komposite von Merlin et al.[17]	4
Abbildung 1-4:	Strukturmodell der Calciumsilicat-Polymer Komposite nach Ref. [22] (modifiziert).	5
Abbildung 1-5:	Strukturmodell der Einbringung von Methylenblau zwischen die Silicatketten der C-S-H-Phase nach Ref. [29] (modifiziert).	6
Abbildung 2-1:	Schematische Darstellung einer von "Dreierketten" umgebenen Ca-O-Schicht der Tobermorit-Struktur von theoretisch unendlicher Länge (verbrückende "bridging" (B) Si-O-Tetraeder, paarweise angeordnete "paired" (P) Si-O-Tetraeder); türkis: Si/Si-O-Polyeder, grau: Ca/Ca-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff; Struktur aus ICSD-92941.	10
Abbildung 2-2:	a: Schematische Struktur von Clinotobermorit, grau: Ca/Ca-O-Polyeder, schwarz: Ca in Zwischenschicht, türkis: Si/Si-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff, blau: Sauerstoff von H <sub>2</sub> O (Wasserstoffatome nicht dargestellt); rechts: Art der Verknüpfung der Silicatdoppelketten von Clinotobermorit (b, c) und 11 Å-Tobermorit (d, e); nach [53], Struktur aus ICSD-90035 (triklin, Raumgruppe C1, a = 11,273(1), b = 7,350(2), c = 11,498(2) Å, α = 99,17(1), β = 97,19(1), γ = 89,97(2)°, Polytyp MDO <sub>2</sub> ).	12
Abbildung 2-3:	Kristallstrukturen von anormalem und normalem 11 Å-Tobermorit, grau: Ca/Ca-O-Polyeder, schwarz: Ca in Zwischenschicht, türkis: Si/Si-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff, blau: Sauerstoff von H <sub>2</sub> O (Wasserstoffatome nicht dargestellt); a: anormaler 11 Å-Tobermorit: nur Wassermoleküle in der Zwischenschicht; b: normaler 11 Å-Tobermorit, Wassermoleküle (Besetzungsfaktor 0,5 für H <sub>2</sub> O rechts bzw. links von Ca <sup>2+</sup> in der Darstellung) und Ca <sup>2+</sup> -Ionen (Besetzungsfaktor 0,25) in der Zwischenschicht; Strukturen aus ICSD-92941 (anormaler 11 Å-Tobermorit: orthorhombisch, Raumgruppe F2dd, a = 11,265(2), b = 7,386(1), c = 44,970(9) Å, Polytyp MDO <sub>1</sub> ) ICSD-92942 (normaler 11 Å-Tobermorit: monoklin, Raumgruppe B11m, a = 6,732(2), b = 7,369(1), c = 22,680(4) Å, γ = 123,18(1)°, Polytyp MDO <sub>2</sub> ).	14
Abbildung 2-4:	Schematische Darstellung der 14 Å-Tobermorit Struktur, grau: Ca/Ca-O-Polyeder, schwarz: Ca in Zwischenschicht (Besetzungsfaktor 0,5), türkis: Si/Si-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff, gelb: Sauerstoff von OH, blau: Sauerstoff von H <sub>2</sub> O (Besetzungsfaktoren jeweils 0,5; Wasserstoffatome nicht dargestellt); a: entlang [100]; b: entlang [110]; Struktur aus ICSD 152489 (monoklin, Raumgruppe B11b, a = 6,735(2), b = 7,425(2), c = 27,987(5) Å, γ = 123,25(1)°, Polytyp MDO <sub>2</sub> ).	15

Abbildung 2-5:	Schematische Darstellung der Struktur von 9 Å-Tobermorit; grau: Ca/Ca-O-Polyeder, schwarz: Ca in Zwischenschicht (Besetzungsfaktor 0,5), türkis: Si/Si-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff, gelb: Sauerstoff von OH (Wasserstoffatome nicht dargestellt); Struktur aus ICSD 87689 (triklin, Raumgruppe $C1$ , $a = 11,156(5)$ , $b = 7,303(4)$ , $c = 9,566(5)$ Å, $\alpha = 101,08(4)$ , $\beta = 92,83(5)$ , $\gamma = 89,98(4)$ °, Polytyp $MDO_2$ ). .....	16
Abbildung 2-6:	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Jennit; grau: Ca/Ca-O-Polyeder, schwarz: Ca in Zwischenschicht, türkis: Si/Si-O-Tetraeder, rot: Sauerstoff, gelb: Sauerstoff von OH (Wasserstoffatome nicht dargestellt), blau: Sauerstoff von $H_2O$ (Wasserstoffatome nicht dargestellt); Struktur aus ICSD-151413 (triklin, Raumgruppe $P1$ , $a = 10,576(2)$ , $b = 7,265(2)$ , $c = 10,931(3)$ Å, $\alpha = 101,30(1)$ , $\beta = 96,98(1)$ , $\gamma = 109,65(1)$ °).....	18
Abbildung 2-7:	Schematische Darstellung der Stabilität einiger C-S-H-Phasen in Abhängigkeit der Temperatur und des C/S-Verhältnisses unter hydrothermalen Bedingungen; eigene Darstellung in Anlehnung an Shaw et al.[60] .....	19
Abbildung 3-1:	a: Heizblöcke und Autoklaven der Firma Berghof; b, c: Ofen der Firma Nabertherm mit rotierender Aufnahme für Stahlautoklaven (Spezialanfertigung). .....	27
Abbildung 4-1:	Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der direkten Methode; a: $C/S_0 = 1,5$ ; b: $C/S_0 = 0,83$ ; c: $C/S_0 = 0,66$ . .....	50
Abbildung 4-2:	Infrarotspektrum von Syntheseprodukten der direkten Methode; a: $C/S_0 = 1,5$ ; b: $C/S_0 = 0,83$ ; c: $C/S_0 = 0,66$ . .....	51
Abbildung 4-3:	TEM-Aufnahmen vom Syntheseprodukt der direkten Methode mit $C/S_0 = 1,5$ ; a, b: Partikel auf Kohlefilm.....	52
Abbildung 4-4:	Topographische AFM-Aufnahmen (ACAFM in closed-loop) vom Syntheseprodukt der direkten Methode mit $C/S_0 = 1,5$ ; Präparation auf Glas mittels Spincoating; a: C-S-H-Phase mit Höhenprofil; b: Übersichtsscan (5 x 5 µm); c: Höhenprofil aus a. ....	53
Abbildung 4-5:	Topographische AFM-Aufnahmen (ACAFM) vom Syntheseprodukt der direkten Methode mit $C/S_0 = 0,66$ bzw. 0,83; Präparation auf Glas mittels Spritze; a, b: $C/S_0 = 0,66$ ; c, d: $C/S_0 = 0,83$ . .....	53
Abbildung 4-6:	Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der direkten Methode; a: $C/S_0 = 1,5$ in ethanolischer Lösung; b: $C/S_0 = 1,5$ in wässriger Lösung. ....	54
Abbildung 4-7:	Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der direkten Methode mit $C/S_0 = 1,5$ ; a: unter Verwendung von NaOH; b: unter Verwendung von LiOH; c: unter Verwendung von KOH. ....	55
Abbildung 4-8:	Infrarotspektrum von Syntheseprodukten der direkten Methode mit $C/S_0 = 1,5$ ; a: unter Verwendung von NaOH; b: unter Verwendung von LiOH; c: unter Verwendung von KOH. ....	56
Abbildung 4-9:	TEM-Aufnahmen von nanokristallinen C-S-H-Phasen; a, d: puzzolanische Methode mit $C/S_0 = 0,83$ ; b, e: Fällungsmethode mit $C/S_0 = 1,5$ ; c, f: alternative Fällungsmethode mit $C/S_0 = 1,5$ . .....	57
Abbildung 4-10:	Röntgendiffraktogramm vom Syntheseprodukt der puzzolanischen Methode; $C/S_0 = 0,83$ . .....	58
Abbildung 4-11:	Infrarotspektrum vom Syntheseprodukt der puzzolanischen Methode; $C/S_0 = 0,83$ . .....	59

Abbildung 4-12: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der Fällungsmethode; a: $C/S_0 = 1,5$ ; b: $C/S_0 = 0,83$ .....	60
Abbildung 4-13: Infrarotspektren von Syntheseprodukten der Fällungsmethode; a: $C/S_0 = 1,5$ ; b: $C/S_0 = 0,83$ .....	60
Abbildung 4-14: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der alternativen Fällungsmethode; a: $C/S_0 = 2,0$ ; b: $C/S_0 = 1,5$ ; c: $C/S_0 = 0,83$ .....	61
Abbildung 4-15: Infrarotspektren von Syntheseprodukten der alternativen Fällungsmethode; a: $C/S_0 = 2,0$ ; b: $C/S_0 = 1,5$ ; c: $C/S_0 = 0,83$ .....	62
Abbildung 4-16: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten unter Verwendung einer Peristaltikpumpe; a: $C/S_0 = 1,5$ ( $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ); b: $C/S_0 = 0,83$ ( $\text{CaCl}_2 + \text{TEOS}$ ); c: $C/S_0 = 1,5$ ( $\text{CaCl}_2 + \text{TEOS}$ ); Fremdphase: Portlandit (PDF-2: 76-571). .....	63
Abbildung 4-17: Infrarotspektren von Syntheseprodukten unter Verwendung einer Peristaltikpumpe; a: $C/S_0 = 1,5$ ( $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ); b: $C/S_0 = 0,83$ ( $\text{CaCl}_2 + \text{TEOS}$ ); c: $C/S_0 = 1,5$ ( $\text{CaCl}_2 + \text{TEOS}$ ).....	63
Abbildung 4-18: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der konventionellen hydrothermalen Synthese mit $C/S_0 = 0,36$ und Reaktionszeit von 1 Woche; a: Si-Quellen Borosilicatglasbruchstücke + $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (EDTA 1:100 bezogen auf Ca); b: Si-Quelle $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (EDTA 1 : 100 bezogen auf Ca); c: Si-Quellen Borosilicatglasbruchstücke + $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . .....	65
Abbildung 4-19: Infrarotspektren von Syntheseprodukten der konventionellen hydrothermalen Synthese mit $C/S_0 = 0,36$ und Reaktionszeit von 1 Woche; a: Si-Quellen Borosilicatglasbruchstücke + $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (EDTA 1:100 bezogen auf Ca); b: Si-Quelle $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (EDTA 1 : 100 bezogen auf Ca); c: Si-Quellen Borosilicatglasbruchstücke + $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . .....	66
Abbildung 4-20: Zuordnung der Struktureinheiten in Silicatketten durch Q-Nomenklatur; Struktur aus ICSD 092941 (anormaler 11 Å-Tobermorit).....	67
Abbildung 4-21: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der hydrothermalen Methode im Ofen mit Borosilicatglasbruchstücken als Si-Quelle; a: $C/S_0 = 0,36$ ; b: $C/S_0 = 0,44$ ; c: $C/S_0 = 0,6$ ; d: $C/S_0 = 0,89$ ; e: $C/S_0 = 1,78$ ; Fremdphase: Xonotlit: ICSD 151960.....	68
Abbildung 4-22: Infrarotspektren von Syntheseprodukten der hydrothermalen Methode im Ofen mit Borosilicatglasbruchstücken als Si-Quelle; a: $C/S_0 = 0,36$ ; b: $C/S_0 = 0,44$ ; c: $C/S_0 = 0,6$ ; d: $C/S_0 = 0,89$ ; e: $C/S_0 = 1,78$ .....	68
Abbildung 4-23: a: Röntgendiffraktogramm vom Syntheseprodukt der hydrothermalen Synthese im Ofen mit $C/S_0 = 0,36$ (Seeding); Si-Quellen: Borosilicatglasbruchstücke + $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (EDTA 1:100 bezogen auf Ca); b: simuliertes Diffraktogramm von anormalem 11 Å-Tobermorit, Daten aus ICSD-87690.....	69
Abbildung 4-24: Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der hydrothermalen Synthese mit Zusätzen entsprechend der Zusammensetzung von Borosilicatglas. ....	70
Abbildung 4-25: Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme vom Syntheseprodukt der hydrothermalen Synthese im Ofen mit $C/S_0 = 0,36$ ; Si-Quellen: Borosilicatglasbruchstücke + $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; Messung von Raumtemperatur bis 400 °C in Glaskapillare.....	71

Abbildung 4-26: TEM-Aufnahmen eines hydrothermalen Syntheseprodukts (Ofen) mit $C/S_0 = 0,36$ und Borosilicatglas + $SiO_2 \cdot xH_2O$ als Si-Quelle (mit EDTA-Zusatz); a, b: Tobermorit-Kristallnadeln; c: Elektronendichteprofil des markierten Bereichs aus a. ....	72
Abbildung 4-27: AFM-Aufnahmen (ACAFM) vom Syntheseprodukt der konventionellen hydrothermalen Methode mit $C/S_0 = 0,36$ und Borosilicatglas + $SiO_2 \cdot xH_2O$ als Si-Quelle (mit EDTA-Zusatz); a, b: Topographie-Aufnahmen von Tobermorit-Kristallnadeln; c: Höhenprofil des markierten Bereichs aus b. ....	73
Abbildung 4-28: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Mikrowellensynthese unter Verwendung verschiedener Si-Quellen mit $C/S_0 = 0,36$ ; a: Quarz + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; b: Borosilicatglas + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; c: Borosilicatglas + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 12 h; d: $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; Fremdphasen: Quarz (PDF-2 85-796), Calcit (PDF-2 72-1937). ....	74
Abbildung 4-29: Infrarotspektren von Produkten der Mikrowellensynthese unter Verwendung verschiedener Si-Quellen mit $C/S_0 = 0,36$ ; a: Quarz + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; b: Borosilicatglas + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; c: Borosilicatglas + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 12 h; d: $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h. ....	75
Abbildung 4-30: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Mikrowellensynthese unter Verwendung verschiedener Si-Quellen mit $C/S_0 = 0,36$ ; a: Quarz (Korngröße 0,2-0,8 mm) + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; b: Quarzglasbruchstücke + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; c: Kieselgel60 (Korngröße 0,063-0,2 mm) + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; Fremdphase: Quarz (PDF-2 85-796). ....	76
Abbildung 4-31: TEM-Aufnahmen von Produkten der Mikrowellensynthese unter Verwendung verschiedener Si-Quellen mit $C/S_0 = 0,36$ ; a, c: Quarz + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h; b, d: Borosilicatglas + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h. ....	77
Abbildung 4-32: TEM-Aufnahmen von Produkten der Mikrowellensynthese unter Verwendung verschiedener Si-Quellen mit $C/S_0 = 0,36$ ; a, c: Borosilicatglas + $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 12 h; b, d: $SiO_2 \cdot xH_2O$ , 8 h. ....	77
Abbildung 4-33: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Mikrowellensynthese mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,36-0,83 unter Verwendung von Quarz + $SiO_2 \cdot xH_2O$ als Si-Quelle; a: $C/S_0 = 0,36$ ; b: $C/S_0 = 0,44$ ; c: $C/S_0 = 0,60$ ; d: $C/S_0 = 0,70$ ; e: $C/S_0 = 0,83$ ; Fremdphase: Quarz (PDF-2 85-796). ....	78
Abbildung 4-34: Infrarotspektren von Produkten der Mikrowellensynthese mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 0,36-0,83; a: $C/S_0 = 0,36$ ; b: $C/S_0 = 0,44$ ; c: $C/S_0 = 0,60$ ; d: $C/S_0 = 0,70$ ; e: $C/S_0 = 0,83$ . ....	79
Abbildung 4-35: TEM-Aufnahmen vom Produkt der Mikrowellensynthese mit $C/S_0 = 0,60$ und Quarz + $SiO_2 \cdot xH_2O$ als Si-Quelle; a, b: Tobermorit-Nadeln; c: Elektronendichteprofil des markierten Bereichs aus a. ....	80
Abbildung 4-36: AFM-Aufnahmen (contact mode) vom Syntheseprodukt der mikrowellenunterstützten Methode mit $C/S_0 = 0,60$ und Quarz + $SiO_2 \cdot xH_2O$ als Si-Quelle; a, b: Topographie-Aufnahmen von Tobermorit-Kristallnadeln mit amorphen Partikeln; c: Höhenprofil des markierten Bereichs aus b. ....	80



Abbildung 5-1:	Röntgendiffraktogramme von Produkten der Hybridsynthese (direkte Methode) mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 7,5-0,83 unter Verwendung von OTES als Si-Quelle; a: C/S <sub>0</sub> = 7,5; b: C/S <sub>0</sub> = 3,75; c, d: C/S <sub>0</sub> = 0,83; d mit geringerem Lösemittelvolumen; Fremdphasen: Portlandit (PDF-2 76-571), Calcit (PDF-2 72-1937). .....	86
Abbildung 5-2:	Schematische Darstellung der Organosilan-Hybridstruktur mit n-OTES nach Minet et al. [18]; schwarz: C, türkis: Si, rot: O, grau: Ca. ....	87
Abbildung 5-3:	Infrarotspektren von Produkten der Hybridsynthese (direkte Methode) mit eingesetztem C/S-Verhältnis von 7,5-0,83 unter Verwendung von OTES als Si-Quelle; a: C/S <sub>0</sub> = 7,5; b: C/S <sub>0</sub> = 3,75; c: C/S <sub>0</sub> = 0,83; d: C/S <sub>0</sub> = 0,83 mit geringerem Lösemittelvolumen. ....	88
Abbildung 5-4:	TEM-Aufnahmen vom Produkt der Hybridsynthese mittels direkter Methode mit n-Octyltriethoxysilan und CaCl <sub>2</sub> und C/S <sub>0</sub> = 7,5; a, b: Partikel auf Kohlefilm.....	89
Abbildung 5-5:	TEM-Aufnahmen vom Produkt der Hybridsynthese mittels direkter Methode mit n-Octyltriethoxysilan und CaCl <sub>2</sub> , C/S <sub>0</sub> = 0,83 und geringerem Lösemittelvolumen; a, b: Partikel der Probe; c: Elektronendichteprofil von markiertem Bereich in a (Schichten der Hybridstruktur). ....	90
Abbildung 5-6:	Röntgendiffraktogramme von Produkten der Hybridsynthese (direkte Methode) unter Verwendung von a: OTES, C/S <sub>0</sub> = 0,83 (Vergleich); b: PTES, C/S <sub>0</sub> = 1,0; c: BTESB, C/S <sub>0</sub> = 0,83 als Si-Quelle. ....	91
Abbildung 5-7:	Infrarotspektren von Produkten der Hybridsynthese (direkte Methode) unter Verwendung von a: OTES, C/S <sub>0</sub> = 0,83 (Vergleich); b: PTES, C/S <sub>0</sub> = 1,0; c: BTESB, C/S <sub>0</sub> = 0,83 als Si-Quelle. ....	92
Abbildung 5-8:	TEM-Aufnahmen vom Produkt der Hybridsynthese mittels direkter Methode mit Phenyltriethoxysilan bzw. 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol und CaCl <sub>2</sub> bei C/S <sub>0</sub> = 1,0 bzw. C/S <sub>0</sub> = 0,83; a, b: Si-Quelle PTES; Partikel auf Kohlefilm; c, d: Si-Quelle BTESB; Partikel auf Kohlefilm.....	93
Abbildung 5-9:	Röntgendiffraktogramme von Ca-Organohybriden unter Verwendung von BTESBP als Si-Quelle; a: C/S <sub>0</sub> = 0,25; b: C/S <sub>0</sub> = 0,5; c: C/S <sub>0</sub> = 0,83; Fremdphase: Calcit (PDF-2 72-1937). ....	94
Abbildung 5-10:	Infrarotspektren von Ca-Organohybriden unter Verwendung von BTESBP als Si-Quelle; a: C/S <sub>0</sub> = 0,25; b: C/S <sub>0</sub> = 0,5; c: C/S <sub>0</sub> = 0,83.....	95
Abbildung 5-11:	TEM-Aufnahmen vom Produkt der Hybridsynthese mittels direkter Methode mit 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl und CaCl <sub>2</sub> und C/S <sub>0</sub> = 0,25; a, b: Partikel der Probe; c: Elektronendichteprofil von markiertem Bereich in a (Schichten der Hybridstruktur; geglättet).....	96
Abbildung 5-12:	Röntgendiffraktogramme von Syntheseprodukten der solvothermalen Hybridsynthese mit PTES + CaCl <sub>2</sub> (KF als Mineralisator); a: C/S <sub>0</sub> = 3, F : Si = 0,5; b: C/S <sub>0</sub> = 1, F : Si = 0,5; c: C/S <sub>0</sub> = 3, F : Si = 0,05; d: C/S <sub>0</sub> = 1, F : Si = 0,05; Fremdphase: CaF <sub>2</sub> (PDF-2 4-864). ....	98

Abbildung 5-13: Infrarotspektren von Syntheseprodukten der solvothermalen Hybridsynthese mit PTES + CaCl <sub>2</sub> (KF als Mineralisator); a: C/S <sub>0</sub> = 3, F : Si = 0,5; b: C/S <sub>0</sub> = 1, F : Si = 0,5; c: C/S <sub>0</sub> = 3, F : Si = 0,05; d: C/S <sub>0</sub> = 1, F : Si = 0,05. ....	98
Abbildung 5-14: TEM-Aufnahmen vom Produkt der Hybridsynthese mittels solvothermalen Route mit Phenyltriethoxysilan und CaCl <sub>2</sub> und KF als Mineralisator (C/S <sub>0</sub> = 3; F : Si = 0,05); a, b: Partikel der Probe. ...	99
Abbildung 5-15: Röntgendiffraktogramme von solvothermalen Syntheseprodukten der Hybridsynthese mit Ca(OAc) <sub>2</sub> ; a: BTESB, C/S <sub>0</sub> = 3; b: BTESB, C/S <sub>0</sub> = 4; c: BTESB, C/S <sub>0</sub> = 2; d: BTESB, C/S <sub>0</sub> = 1; e: BTESBP, C/S <sub>0</sub> = 3; f: BTESBP, C/S <sub>0</sub> = 4; g: BTESBP, C/S <sub>0</sub> = 2; h: BTESBP, C/S <sub>0</sub> = 1; Fremdphasen: Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O (PDF-2 19-199), Ca(OH) <sub>2</sub> (PDF-2 84-1276). ....	100
Abbildung 5-16: Simulierte Struktur einer phenylverbrückten mesoporösen Silicaverbindung von Okamoto et al. [140] .....	101
Abbildung 5-17: Röntgendiffraktogramme von solvothermalen Hybridsyntheseversuchen mit CaCl <sub>2</sub> und KOH; a: BTESB, C/S <sub>0</sub> = 1; b: BTESBP, C/S <sub>0</sub> = 1; Fremdphase: Calcit (PDF-2 72-1937). ....	102
Abbildung 5-18: Infrarotspektren von solvothermalen Syntheseprodukten der Hybridsynthese mit Ca(OAc) <sub>2</sub> bzw. CaCl <sub>2</sub> + KOH; a: BTESB + Ca(OAc) <sub>2</sub> , C/S <sub>0</sub> = 2; b: BTESBP + Ca(OAc) <sub>2</sub> , C/S <sub>0</sub> = 1; c: BTESB + CaCl <sub>2</sub> + KOH, C/S <sub>0</sub> = 1; d: BTESBP + CaCl <sub>2</sub> + KOH, C/S <sub>0</sub> = 1. ....	103
Abbildung 5-19: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Hybridsyntheseversuchen mit a, b: Ca(OAc) <sub>2</sub> + BTESB, C/S <sub>0</sub> = 2; c, d: Ca(OAc) <sub>2</sub> + BTESBP, C/S <sub>0</sub> = 1; e, f: CaCl <sub>2</sub> + BTESB + KOH, C/S <sub>0</sub> = 1; g, h: CaCl <sub>2</sub> + BTESBP + KOH, C/S <sub>0</sub> = 1. ....	104
Abbildung 5-20: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von Ca(OH) <sub>2</sub> als Ca-Quelle; a: BTESB, C/S <sub>0</sub> = 1,33; b: BTESB (vorhydrolysiert mit HCl), C/S <sub>0</sub> = 1,33; c: BTESB (vorhydrolysiert mit HCl) + KOH, C/S <sub>0</sub> = 0,83; d: BTESBP, C/S <sub>0</sub> = 1,33; e: BTESBP (vorhydrolysiert mit HCl) + KOH, C/S <sub>0</sub> = 0,83; Fremdphasen: Quarz (PDF-2 85-796), Calcit (PDF-2 72-1937).....	105
Abbildung 5-21: Infrarotspektren von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von Ca(OH) <sub>2</sub> als Ca-Quelle; a: BTESB, C/S <sub>0</sub> = 1,33; b: BTESB (vorhydrolysiert mit HCl), C/S <sub>0</sub> = 1,33; c: BTESB (vorhydrolysiert mit HCl) + KOH, C/S <sub>0</sub> = 0,83; d: BTESBP, C/S <sub>0</sub> = 1,33; e: BTESBP (vorhydrolysiert mit HCl) + KOH, C/S <sub>0</sub> = 0,83. ....	106
Abbildung 5-22: Röntgendiffraktogramme von a: Produkt des Hybridsyntheseversuchs mittels Mikrowelle unter Verwendung von Ca(OH) <sub>2</sub> als Ca-Quelle + PTES (vorhydrolysiert mit HCl), C/S <sub>0</sub> = 0,83; b: kristalline 11 Å-Tobermorit Probe aus konventioneller hydrothermalen Synthese im Ofen mit Borosilicatglas, C/S <sub>0</sub> = 0,36; Fremdphasen: Ca(OH) <sub>2</sub> (PDF-2 70-5492), Calcit (PDF-2 72-1937). ....	107

Abbildung 5-23: Infrarotspektren von a: Produkt des Hybridsyntheseversuchs mittels Mikrowelle unter Verwendung von $\text{Ca(OH)}_2$ als Ca-Quelle + PTES (vorhydrolysiert mit HCl), $C/S_0 = 0,83$ ; b: kristalline 11 Å-Tobermorit Probe aus konventioneller hydrothormaler Synthese im Ofen mit Borosilicatglas, $C/S_0 = 0,36$ . .....	108
Abbildung 5-24: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von $\text{Ca(OAc)}_2$ als Ca-Quelle; a: PTES, $C/S_0 = 1$ ; b: BTESB, $C/S_0 = 1$ ; c: BTESBP, $C/S_0 = 1$ .....	108
Abbildung 5-25: Infrarotspektren von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von $\text{Ca(OAc)}_2$ als Ca-Quelle; a: PTES, $C/S_0 = 1$ ; b: BTESB, $C/S_0 = 1$ ; c: BTESBP, $C/S_0 = 1$ . .....	109
Abbildung 5-26: TEM-Aufnahmen von Produkten der Hybridsyntheseversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von $\text{Ca(OAc)}_2$ als Ca-Quelle; a, d: PTES, $C/S_0 = 1$ ; b, e: BTESB, $C/S_0 = 1$ ; c, f: BTESBP, $C/S_0 = 1$ .....	110
Abbildung 5-27: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen vom Mikrowellensynthese-Produkt mit $\text{Ca(OH)}_2$ + PTES (vorhydrolysiert in HCl), $C/S_0 = 0,83$ ; a: 11 Å-Tobermorit-Nadel; b: Übersichtsaufnahme; c: Elektronendichteprofil aus a (geglättet).....	111
Abbildung 5-28: Röntgendiffraktogramme von Syntheseversuchen mit OTES mittels Mikrowelle; a: $\text{Ca(OH)}_2$ + KOH, $C/S_0 = 1,33$ ; b: $\text{Ca(OH)}_2$ + KOH (Silan vorhydrolysiert in HCl), $C/S_0 = 1,33$ ; c: $\text{CaCl}_2$ , $C/S_0 = 1$ ; d: $\text{CaCl}_2$ + KF (KF : Si = 0,05), $C/S_0 = 1$ ; Fremdphasen: Portlandit (PDF-2 76-571), $\text{CaCO}_3$ (PDF-2 86-2341), $\text{CaF}_2$ (PDF-2 4-864).....	112
Abbildung 5-29: Infrarotspektren von Syntheseversuchen mit OTES und verschiedenen Ca-Quellen mittels Mikrowelle; a: $\text{Ca(OH)}_2$ + KOH, $C/S_0 = 1,33$ ; b: $\text{Ca(OH)}_2$ + KOH (Silan vorhydrolysiert in HCl), $C/S_0 = 1,33$ ; c: $\text{CaCl}_2$ , $C/S_0 = 1$ ; d: $\text{CaCl}_2$ + KF (KF : Si = 0,05), $C/S_0 = 1$ .....	113
Abbildung 6-1: Röntgendiffraktogramme von Na-Montmorillonit bzw. der Interkalationsversuche von CTAB in Na-Montmorillonit; a: Na-Montmorillonit; b: Interkalationsversuch mit 0,5 x cec an CTAB; c : Interkalationsversuch mit 1,5 x cec an CTAB. ....	120
Abbildung 6-2: Infrarotspektren von Na-Montmorillonit bzw. der Interkalationsversuche von CTAB in Na-Montmorillonit; a: Na-Montmorillonit; b: Interkalationsversuch mit 0,5 x cec an CTAB; c : Interkalationsversuch mit 1,5 x cec an CTAB. ....	121
Abbildung 6-3: TEM-Aufnahme von Na-Montmorillonit; Inset: Elektronendichteprofil des markierten Bereichs.....	122
Abbildung 6-4: TEM-Aufnahme von Na-Montmorillonit mit 0,5 x cec CTAB interkaliert; Inset: Elektronendichteprofil des markierten Bereichs..	122
Abbildung 6-5: TEM-Aufnahme von Na-Montmorillonit mit 1,5 x cec CTAB interkaliert; Inset: Elektronendichteprofil des markierten Bereichs..	123

- Abbildung 6-6: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit Polymeren,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: PAS (PAS : Si = ~1 : 5) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 1200$  g/mol); b: PVA (PVA : Si = ~1 : 6500) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13k-23k$  g/mol); c: PVA (PVA : Si = ~1 : 2100) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13k-23k$  g/mol); d: Probe a mit PAS (Natriumsalz), Bereich von  $2,0-7,0^\circ 2\theta$ ..... 124
- Abbildung 6-7: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit Polymeren,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: PAS (PAS : Si = ~1 : 5) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 1200$  g/mol); b: PVA (PVA : Si = ~1 : 6500) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13k-23k$  g/mol); c: PVA (PVA : Si = ~1 : 2100) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13k-23k$  g/mol)..... 125
- Abbildung 6-8: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit BTESBP,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: 10 % Si ersetzt durch BTESBP; b: 20 % Si ersetzt durch BTESBP; c: 40 % Si ersetzt durch BTESBP; d-f: Bereich von  $1-10^\circ 2\theta$  der Proben a-c.. 127
- Abbildung 6-9: Strukturmodell eines mesoporösen Biphenyl-verbrückten Feststoffs.[130] ..... 127
- Abbildung 6-10: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit BTESBP,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: 10 % Si ersetzt durch BTESBP; b: 20 % Si ersetzt durch BTESBP; c: 40 % Si ersetzt durch BTESBP..... 128
- Abbildung 6-11: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Produkten der Interkalationsversuche mittels der direkten Methode unter Verwendung von BTESBP als Interkalat; a, b: 20 % Si ersetzt durch BTESBP; Inset in b: Elektronendichteprofil (geglättet) der markierten Stelle; c, d: 10 % Si ersetzt durch BTESBP. .... 129
- Abbildung 6-12: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit BTESB bzw. BTESBP,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: 20 % Si ersetzt durch BTESBP; b: 20 % Si ersetzt durch BTESB; c, d: Bereich von  $1-10^\circ 2\theta$  der Proben a, b..... 130
- Abbildung 6-13: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit BTESB bzw. BTESBP;  $C/S_0 = 1,5$ ; a: 20 % Si ersetzt durch BTESBP; b: 20 % Si ersetzt durch BTESB. .... 131
- Abbildung 6-14: a, b: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen vom Syntheseprodukt der direkten Methode mit 20 % Si-Anteil ersetzt durch BTESB ( $C/S_0 = 1,5$ )..... 132
- Abbildung 6-15: Gekoppelte thermogravimetrische/massenspektrometrische Messung von a: reinem 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol, aufgenommene Massen:  $m/z = 18$  (Wasser),  $m/z = 44$  ( $CO_2$ ),  $m/z = 78$  (Benzolfragment),  $m/z = 154$  (Biphenylfragment),  $m/z = 163$  (Triethoxysilylfragment); b: Syntheseprodukt mit  $C/S_0 = 1,25$  und 33 % Si-Anteil ersetzt durch BTESB, aufgenommene Massen:  $m/z = 18$  (Wasser),  $m/z = 44$  ( $CO_2$ ),  $m/z = 78$  (Benzolfragment)..... 133
- Abbildung 6-16: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit OTES,  $C/S_0 = 1,5$ ; a: 10 % Si ersetzt durch OTES; b: 20 % Si ersetzt durch OTES; c: 40 % Si ersetzt durch OTES; d-f: Bereich von  $1-10^\circ 2\theta$  der Proben a-c..... 134

- Abbildung 6-17: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit OTES,  $C/S_0 = 1,5$ , Messung mittels KBr-Pressling; a: 10 % Si ersetzt durch OTES; b: 20 % Si ersetzt durch OTES; c: 40 % Si ersetzt durch OTES..... 135
- Abbildung 6-18: Thermogravimetrische Untersuchungen an Proben der direkten Methode ( $C/S_0 = 1,5$ ) mit verschiedenem Anteil an OTES in der Synthese (10, 20, 40 %) bzw. Nachbehandlung einer reinen Probe..... 136
- Abbildung 6-19: Gekoppelte thermogravimetrische/massenspektrometrische Messung vom Syntheseprodukt mit  $C/S_0 = 1,5$  und 20 % Si-Anteil ersetzt durch OTES; aufgenommene Massen:  $m/z = 18$  (Wasser),  $m/z = 55$  (Alkylfragment),  $m/z = 71$  (Alkylfragment); MS-Signale jeweils unskaliert..... 137
- Abbildung 6-20: Gekoppelte thermogravimetrische/massenspektrometrische Messung von: a-c: Syntheseprodukt mit  $C/S_0 = 1,5$  und 10-40 % Si-Anteil ersetzt durch OTES bzw. Nachbehandlung mit OTES; aufgenommene Massen: a:  $m/z = 18$  (Wasser), b:  $m/z = 55$  (Alkylfragment), c:  $m/z = 71$  (Alkylfragment); d: reinem OTES unter Bedingungen der direkten Methode; aufgenommene Massen:  $m/z = 18$  (Wasser),  $m/z = 55$  (Alkylfragment),  $m/z = 71$  (Alkylfragment); MS-Signale jeweils unskaliert..... 138
- Abbildung 6-21: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit OTES,  $C/S_0 = 1,5$ ; a, d: 10 % Si-Anteil ersetzt; b, e: 20 % Si-Anteil ersetzt; c, f: 40 % Si-Anteil ersetzt..... 139
- Abbildung 6-22: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit  $C/S_0 = 1,5$  und 20 % ersetzttem Si-Anteil; a: Referenz ohne Interkalat; b: 20 % BTESE; c: 20 % BTESO..... 140
- Abbildung 6-23: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der direkten Methode mit  $C/S_0 = 1,5$  und 20 % ersetzttem Si-Anteil; a: 20 % BTESE; b: 20 % BTESO..... 141
- Abbildung 6-24: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese ( $C/S_0 = 0,83$ ) unter Verwendung von BTESB als Interkalat; a: 20 % BTESB von Quarz ersetzt; b: 20 % BTESB von Kieselsäure ersetzt; c: 20 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; d: 10 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; e: 40 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; f: 60 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; g: 20 % BTESB von Quarz (nur Quarz als Si-Quelle), vorhydrolysiert; Fremdphase: Quarz (PDF-2 85-796). ... 143
- Abbildung 6-25: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese ( $C/S_0 = 0,6$ ) unter Verwendung von BTESB als Interkalat; a: 20 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; b: 40 % BTESB von Quarz, vorhydrolysiert; c: 20 % BTESB von Quarz (nur Quarz als Si-Quelle), vorhydrolysiert; Fremdphase: Quarz (PDF-2 85-796). ..... 144
- Abbildung 6-26: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese unter Verwendung von BTESB als Interkalat; a: 20 % BTESB von Quarz,  $C/S_0 = 0,83$ , vorhydrolysiert; b: 20 % BTESB von Quarz,  $C/S_0 = 0,6$ , vorhydrolysiert..... 145

- Abbildung 6-27: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese unter Verwendung von BTESBP bzw. PTES als Interkalat; a:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; b:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; c:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert; d:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert; Fremdphase: Quarz (PDF-2 85-796)..... 146
- Abbildung 6-28: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese unter Verwendung von BTESBP bzw. PTES als Interkalat; a:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; b:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; c:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert; d:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert..... 146
- Abbildung 6-29: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Interkalationsversuchen mittels Mikrowellensynthese unter Verwendung von BTESBP bzw. PTES als Interkalat; a, e:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; b, f:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % PTES von Quarz, vorhydrolysiert; c, g:  $C/S_0 = 0,6$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert; d, h:  $C/S_0 = 0,83$ , 20 % BTESBP von Quarz, vorhydrolysiert..... 147
- Abbildung 6-30: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 10-60 % Si ersetzt durch OTES (von Quarz),  $C/S_0 = 0,83$ ; Silan vorhydrolysiert in HCl, a: 10 % Si ersetzt durch OTES; b: 20 % Si ersetzt durch OTES; c: 40 % Si ersetzt durch OTES, d: 60 % Si ersetzt durch OTES; Fremdphasen: Quarz (PDF-2 85-796), Portlandit (PDF-2 76-571). 148
- Abbildung 6-31: Röntgendiffraktogramme von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 20 %-40 % Si ersetzt durch OTES (von Quarz),  $C/S_0 = 0,6$ ; Silan vorhydrolysiert in HCl, a: Ohne Zusatz von OTES (Vergleichsdiffraktogramm); b: 20 % Si ersetzt durch OTES; c: 40 % Si ersetzt durch OTES; Fremdphasen: Quarz (PDF-2 85-796), Portlandit (PDF-2 76-571)..... 150
- Abbildung 6-32: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 10 %-60 % Si ersetzt durch OTES (von Quarz),  $C/S_0 = 0,83$ ; Silan vorhydrolysiert in HCl, a: 10 % Si ersetzt durch OTES; b: 20 % Si ersetzt durch OTES; c: 40 % Si ersetzt durch OTES; d: 60 % Si ersetzt durch OTES..... 150
- Abbildung 6-33: Infrarotspektren von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 20 %-40 % Si ersetzt durch OTES (von Quarz),  $C/S_0 = 0,6$ ; Silan vorhydrolysiert in HCl, Messung mittels KBr-Pressling; a: 20 % Si ersetzt durch OTES; b: 40 % Si ersetzt durch OTES. .... 151
- Abbildung 6-34: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Interkalationsversuchen der Mikrowellensynthese mit 20 % Si-Anteil ersetzt durch OTES und  $C/S_0 = 0,83$  bzw. 0,6; a, c:  $C/S_0 = 0,83$ ; b, d:  $C/S_0 = 0,6$ . .... 152
- Abbildung 6-35: Röntgendiffraktogramme vom Interkalationsversuch mittels Fällungsmethode; a: PVA (PVA : Si = ~1:1400) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13k-23k$  g/mol),  $C/S_0 = 1,5$ ; b: Referenz Fällungsmethode ohne Zusatz,  $C/S_0 = 1,5$ ; Fremdphase: Calcit (PDF-2 72-1937). .... 154

- Abbildung 6-36: Infrarotspektren vom Interkalationsversuch mittels Fällungsmethode; a: PVA (PVA : Si = ~1:1400) in wässriger Lösung ( $M_w = \sim 13\text{k}-23\text{k g/mol}$ ),  $C/S_0 = 1,5$ ; b: Referenz Fällungsmethode ohne Zusatz,  $C/S_0 = 1,5$ . ..... 154
- Abbildung 6-37: Röntgendiffraktogramme von postsynthetischen Interkalationsversuchen an anormalem 11 Å-Tobermorit: a: Interkalationsversuch mit 1,3-Diaminopropan ohne thermische Vorbehandlung; b: Interkalationsversuch mit 1,3-Diaminopropan nach thermischer Vorbehandlung bei 200 °C für 3 h; c: anormaler 11 Å-Tobermorit nach Behandlung bei 200 °C für 3 h (Referenz); d: unbehandelte 11 Å-Tobermorit Probe. .... 155
- Abbildung 6-38: Infrarotspektren von postsynthetischen Interkalationsversuchen an anormalem 11 Å-Tobermorit: a: Interkalationsversuch mit 1,3-Diaminopropan ohne thermische Vorbehandlung; b: Interkalationsversuch mit 1,3-Diaminopropan nach thermischer Vorbehandlung bei 200 °C für 3 h; c: Interkalationsversuch mit 1,4-Diaminobutan ohne thermische Vorbehandlung; d: Interkalationsversuch mit 1,4-Diaminobutan nach thermischer Vorbehandlung bei 200 °C für 3 h. .... 156
- Abbildung 7-1: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von 11 Å-Tobermorit Kristallnadeln; a: hydrothermale Ofensynthese,  $C/S_0 = 0,36$ ; b: mikrowellengestützte Synthese,  $C/S_0 = 0,6$ ; c, d: Elektronendichteprofil von markiertem Bereich in a bzw. b, mittlerer Schichtabstand: c: 11,2 Å; d: 11,6 Å. .... 164
- Abbildung 7-2: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Ca-Organohybrid-Verbindungen mittels direkter Methode; a: OTES als Si-Quelle,  $C/S_0 = 0,83$ ; b: BTESBP als Si-Quelle,  $C/S_0 = 0,25$ ; c, d: Elektronendichteprofil von markiertem Bereich in a bzw. b (Schichten der Hybridverbindung). .... 167
- Abbildung A-1: AFM-Aufnahme (contact mode) vom Syntheseprodukt der mikrowellenunterstützten Methode mit  $C/S_0 = 0,60$  und Quarz +  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  als Si-Quelle. .... 169
- Abbildung A-2: Elektronenstrahlenschädigung an C-S-H-Phase bei 200 kV; a: Aufnahme von C-S-H-Phase (Interkalationsversuche mittels direkter Methode mit OTES (10 %)); b: gleiche Stelle nach 1 Minute, Schädigung sichtbar („Löcher“ in der Struktur); c: gleiche Stelle nach 4 min. .... 169
- Abbildung A-3: Röntgendiffraktogramme von solvothermalen Syntheseprodukten der Hybridsynthese mit BTESB,  $\text{CaCl}_2$  und KF ( $F : \text{Si} = 0,5$ ); a: BTESB,  $C/S_0 = 3$ ; b: BTESB,  $C/S_0 = 1$ ; Fremdphase:  $\text{CaF}_2$  (PDF-2 4-864). .... 170
- Abbildung A-4: Röntgendiffraktogramme von solvothermalen Syntheseprodukten der Hybridsynthese mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; a: BTESB,  $C/S_0 = 3$ ; b: BTESB,  $C/S_0 = 1$ ; c: BTESBP,  $C/S_0 = 3$ ; d: BTESBP,  $C/S_0 = 1$ ; Fremdphasen: Portlandit (PDF-2 76-571), Calcit (PDF-2 72-1937). .... 170
- Abbildung A-5: Röntgendiffraktogramme von Produkten der Hybridsyntheserversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Quelle; a: PTES,  $C/S_0 = 1$ ; b: BTESB,  $C/S_0 = 3$ ; c: BTESBP,  $C/S_0 = 1$ . .... 171
- Abbildung A-6: Infrarotspektren von Produkten der Hybridsyntheserversuche mittels Mikrowelle unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Ca-Quelle; a: PTES,  $C/S_0 = 1$ ; b: BTESB,  $C/S_0 = 3$ ; c: BTESBP,  $C/S_0 = 1$ . .... 171





## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Verwendete Chemikalien zur Synthese von nanokristallinen C-S-H-Phasen.....	23
Tabelle 3-2:	Verwendete Chemikalien für hydrothermale Synthesen im Ofen bzw. im Heizblock-Aufsatz .....	28
Tabelle 3-3:	Typische chemische Zusammensetzung von Borosilicatglas der Marken Duran®/Pyrex® in Gewichtsprozent.....	28
Tabelle 3-4:	Eingesetzte Verhältnisse bzw. Stoffmengen an EDTA in hydrothermalen Synthesen .....	29
Tabelle 3-5:	Auflistung der hydrothermalen Ansätze mit Zusätzen entsprechend der Zusammensetzung von Borosilicatglas.....	30
Tabelle 3-6:	Spezifikationen der verwendeten Autoklaven für die Mikrowellensynthese.....	31
Tabelle 3-7:	Verwendete Chemikalien für hydrothermale Synthesen in der Mikrowelle.....	32
Tabelle 3-8:	Verwendete Chemikalien für die Synthese von Hybrid-Materialien...	34
Tabelle 3-9:	Eingesetzte Stoffmengen an Ca- und Si-Precursor für Hybridsynthesen mittels direkter Methode.....	34
Tabelle 3-10:	Eingesetzte Mengen an Ca-Quelle für Hybridsynthesen mittels Mikrowelle.....	35
Tabelle 3-11:	Eingesetzte Mengen an Si-Quelle für Hybridsynthesen mittels Mikrowelle (Ca(OAc) <sub>2</sub> bzw. CaCl <sub>2</sub> als Ca-Precursoren).....	35
Tabelle 3-12:	Eingesetzte Mengen an Si-Precursoren für Hybridsynthese mit Ca(OH) <sub>2</sub> in der Mikrowelle.....	36
Tabelle 3-13:	Eingesetzte Mengen an Ca-Quelle für solvothermale Hybridsynthesen .....	36
Tabelle 3-14:	Eingesetzte Mengen an Si-Quelle für Hybridsynthesen mittels Heizblock .....	37
Tabelle 3-15:	Verwendete Chemikalien für Interkalationsversuche .....	38
Tabelle 3-16:	Eingesetzte Mengen an Kupferethylendiamin-Lösung und Montmorillonit für die Bestimmung des cec-Werts.....	39
Tabelle 3-17:	Eingesetzte Mengen an CTAB für Interkalationsversuche mit Montmorillonit .....	40
Tabelle 3-18:	Eingesetzte Mengen an Organosilan für Interkalationsversuche mittels Mikrowelle bei C/S <sub>0</sub> = 0,6.....	42
Tabelle 3-19:	Eingesetzte Mengen an Diaminoalkan für postsynthetische Interkalationsversuche an 11 Å-Tobermorit.....	43
Tabelle 3-20:	Eingesetzte Chemikalien zur Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol bzw. 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl .....	44
Tabelle 3-21:	Parameter der verwendeten Cantilever der AFM-Untersuchungen ..	46
Tabelle 4-1:	Zusammenfassung der evaluierten Syntheserouten nanokristalliner C-S-H-Phasen.....	82
Tabelle 4-2:	Zusammenfassung der evaluierten Syntheseparameter der hydrothermalen Synthese mittels Ofen und Mikrowelle .....	83
Tabelle 5-1:	Zusammenfassung der evaluierten Parameter der Hybridsyntheseveruche mittels direkter Methode, solvothermaler und mikrowellengestützter Synthese.....	114

---

Tabelle 6-1:	Massenverluste der Syntheseriehe mit 10-40 % OTES + mit OTES nachbehandelter Probe .....	137
Tabelle 6-2:	Zusammenfassung der evaluierten Parameter der Interkalationssyntheseversuche mittels direkter Methode, Fällungsmethode, mikrowellengestützter Synthese und postsynthetischen Versuchen an kristallinem 11 Å Tobermorit.....	158

## Quellenverzeichnis

- [1] CEMBUREAU, World Statistical Review 1999 - 2009, CEMBUREAU, **2010**.
- [2] World Steel Association, *Crude steel production - December 2012*. Hg. v. World Steel Association, **2013**. Online verfügbar unter <http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/statistics-archive/production-archive/steel-archive/Crude-steel-production-December-2013/document/Crude%20steel%20production%20December%202012.pdf>.
- [3] BP p.l.c., *BP Statistical Review of World Energy 2013*. Hg. v. BP p.l.c., **2013**. Online verfügbar unter [http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical\\_review\\_of\\_world\\_energy\\_2013.pdf](http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf).
- [4] M. J. King; M. Moats; W. G. Davenport, *Sulfuric acid manufacture*, 2. Aufl., Elsevier Science Ltd, Oxford, **2013**, 1–10.
- [5] L. E. Apodaca, *Mineral Commodity Summaries*, Nitrogen (Fixed)--Ammonia. Hg. v. U.S. Geological Survey, **2013**. Online verfügbar unter <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nitrogen/mcs-2013-nitro.pdf>.
- [6] A. Hasanbeigi, L. Price, E. Lin, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2012**, 16, 6220–6238.
- [7] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2. Aufl., T. Telford, London, **1997**, 252–253.
- [8] F. M. Lea; P. C. Hewlett, *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4. Aufl., Elsevier Butterworth-Heinmann, New York, **2004**, 1–23.
- [9] R. Feldman, *Cem. Concr. Res.*, **1972**, 2, 375–386.
- [10] H. Manzano, J. S. Dolado, A. Guerrero, A. Ayuela, *Phys. Status Solidi A*, **2007**, 204, 1775–1780.
- [11] H. Manzano, J. Dolado, A. Ayuela, *Acta Mater.*, **2009**, 57, 1666–1674.
- [12] R. Alizadeh, J. J. Beaudoin, L. Raki, *Cem. Concr. Compos.*, **2010**, 32, 369–376.
- [13] R. Alizadeh, J. J. Beaudoin, L. Raki, *Mater. Struct.*, **2011**, 44, 13–28.
- [14] H. Matsuyama, J. F. Young, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 16–19.
- [15] H. Matsuyama, J. F. Young, *J. Mater. Res.*, **1999**, 14, 3379–3388.
- [16] H. Matsuyama, J. F. Young, *J. Mater. Res.*, **1999**, 14, 3389–3396.
- [17] F. Merlin, H. Lombois, S. Joly, N. Lequeux, J.-L. Halary, H. van Damme, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 3308–3315.
- [18] J. Minet, S. Abramson, B. Bresson, C. Sanchez, V. Montouillout, N. Lequeux, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3955–3962.

- [19] K. A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits, J. V. Muntean, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3766–3773.
- [20] J. Minet, S. Abramson, B. Bresson, A. Franceschini, H. van Damme, N. Lequeux, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 1379–1383.
- [21] S. Suzuki, E. Sinn, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1993**, 12, 542–544.
- [22] A. Franceschini, S. Abramson, V. Mancini, B. Bresson, C. Chassenieux, N. Lequeux, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 913–922.
- [23] S. C. Mojumdar, L. Raki, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2005**, 82, 89–95.
- [24] S. C. Mojumdar, L. Raki, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2006**, 85, 99–105.
- [25] S. C. Mojumdar, L. Raki, N. Mathis, K. Schimdt, S. Lang, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2006**, 85, 119–124.
- [26] S. C. Mojumdar, L. Raki, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2006**, 86, 651–657.
- [27] L. Raki, S. C. Mojumdar, S. Lang, D. Wang, Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, **2007**, 1–12.
- [28] J. J. Beaudoin, H. Dramé, L. Raki, R. Alizadeh, *Mater. Struct.*, **2009**, 42, 1003–1014.
- [29] J. J. Beaudoin, B. Patarachao, L. Raki, R. Alizadeh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**, 92, 204–208.
- [30] J. J. Beaudoin, L. Raki, R. Alizadeh, *Cem. Concr. Res.*, **2009**, 31, 585–590.
- [31] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2. Aufl., T. Telford, London, **1997**, 113–156.
- [32] L. G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, W. Wieker, D. Hoebbel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, 418, 17–28.
- [33] D. T. B. Tennakoon, J. M. Thomas, M. J. Tricker, J. O. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 2207–2211.
- [34] D. T. B. Tennakoon, J. M. Thomas, M. J. Tricker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 2211–2215.
- [35] J. M. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 2286–2288.
- [36] J. M. Adams, J. M. Thomas, M. J. Walters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 1459–1463.
- [37] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1993**, 31, 983–986.
- [38] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 1174–1178.
- [39] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1993**, 31, 2493–2498.

- [40] H. He, R. L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang et al., *Appl. Clay Sci.*, **2006**, 31, 262–271.
- [41] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2. Aufl., T. Telford, London, **1997**, 1–4.
- [42] I. G. Richardson, *Cem. Concr. Res.*, **2008**, 38, 137–158.
- [43] J. D. Bernal, J. W. Jeffrey, H. F. Taylor, *Mag. Concr. Res.*, **1952**, 4, 49–54.
- [44] M. F. Heddle, *Mineral. Mag.*, **1880**, 4, 117–123.
- [45] H. D. Megaw, C. H. Kelsey, *Nature*, **1956**, 177, 390–391.
- [46] S. A. Hamid, *Z. Kristallogr.*, **1981**, 154, 189–198.
- [47] C. Hoffmann, T. Armbruster, *Z. Kristallogr.*, **1997**, 212, 864–873.
- [48] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, *Am. Mineral.*, **1999**, 84, 1613–1621.
- [49] C. Henmi, I. Kusachi, *Mineral. Mag.*, **1992**, 56, 353–358.
- [50] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, *Eur. J. Mineral.*, **2000**, 12, 411–429.
- [51] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, *Eur. J. Mineral.*, **2001**, 13, 577–590.
- [52] E. Bonaccorsi, S. Merlino, A. R. Kampf, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, 88, 505–512.
- [53] E. Bonaccorsi, S. Merlino, *Rev. Mineral. Geochem.*, **2005**, 57, 241–290.
- [54] S. Yamazaki, H. Toraya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2001**, 84, 2685–2690.
- [55] T. Maeshima, H. Noma, M. Sakiyama, T. Mitsuda, *Cem. Concr. Res.*, **2003**, 33, 1515–1523.
- [56] P. Yu, R. J. Kirkpatrick, *Concr. Sci. Eng.*, **1999**, 1, 185–191.
- [57] A. B. Carpenter, R. A. Chalmers, J. A. Gard, K. Speakman, H. F. Taylor, *Am. Mineral.*, **1966**, 51, 56–74.
- [58] H. F. Taylor, *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Bd. 2, Tokyo, **1969**, 1–26.
- [59] E. Bonaccorsi, S. Merlino, H. Taylor, *Cem. Concr. Res.*, **2004**, 34, 1481–1488.
- [60] S. Shaw, S. M. Clark, C. M. Henderson, *Chem. Geol.*, **2000**, 167, 129–140.
- [61] K. Garbev, Struktur, *Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilicathydraten (C-S-H-Phasen)*, Dissertation, Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Heidelberg, **2003**.
- [62] H. F. W. Taylor, J. W. Howison, *Clay Miner.*, **1956**, 3, 98–111.
- [63] H. F. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, 464–467.
- [64] H. Taylor, *Adv. Cem. Based Mater.*, **1993**, 1, 38–46.
- [65] I. Richardson, G. Groves, *Cem. Concr. Res.*, **1992**, 22, 1001–1010.

- [66] I. Richardson, G. Groves, *Cem. Concr. Res.*, **1993**, 23, 131–138.
- [67] H. G. Kurczyk, H. E. Schwiete, *Tonind.-Ztg. Keram. Rundsch.*, **1960**, 84, 585–598.
- [68] H. G. Kurczyk, H. E. Schwiete, *Proceedings of the 4th International Symposium on Cement Chemistry*, Hg.: US Department of Commerce, Bd. 1, Washington, **1962**, 349–358.
- [69] H. Stade, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 466, 55–70.
- [70] H. Stade, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 470, 69–83.
- [71] H. Stade, W. Wieker, G. Garzo, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 500, 123–131.
- [72] H. Stade, D. Müller, G. Scheler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 510, 16–24.
- [73] H. Stade, A.-R. Grimmer, G. Engelhardt, M. Mägi, E. Lippmaa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 528, 147–151.
- [74] H. Stade, D. Müller, *Cem. Concr. Res.*, **1987**, 17, 553–561.
- [75] X. Cong, R. J. Kirkpatrick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, 79, 1585–1592.
- [76] X. Cong, R. Kirkpatrick, *Adv. Cem. Based Mater.*, **1996**, 3, 133–143.
- [77] X. Cong, R. Kirkpatrick, *Adv. Cem. Based Mater.*, **1996**, 3, 144–156.
- [78] J. J. Chen, J. J. Thomas, H. F. Taylor, H. M. Jennings, *Cem. Concr. Res.*, **2004**, 34, 1499–1519.
- [79] A. Nonat, *Cem. Concr. Res.*, **2004**, 34, 1521–1528.
- [80] I. Richardson, *Cem. Concr. Res.*, **2004**, 34, 1733–1777.
- [81] A. J. Allen, J. J. Thomas, H. M. Jennings, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 311–316.
- [82] R. J.-M. Pellenq, A. Kushima, R. Shahsavari, K. J. van Vliet, M. J. Buehler, S. Yip, F.-J. Ulm, *PNAS*, **2009**, 106, 16102–16107.
- [83] J. J. Thomas, H. M. Jennings, A. J. Allen, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 7594–7601.
- [84] F. M. Lea; P. C. Hewlett, *Lea's chemistry of cement and concrete*, **2004**, 4. Aufl., Elsevier Butterworth-Heinmann, New York, 241–297.
- [85] S. El-Hemaly, T. Mitsuda, H. Taylor, *Cem. Concr. Res.*, **1977**, 7, 429–438.
- [86] C. F. Chan, T. Mitsuda, *Cem. Concr. Res.*, **1978**, 8, 135–138.
- [87] D. S. Snell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1975**, 58, 292–295.
- [88] N. Hara, C. Chan, T. Mitsuda, *Cem. Concr. Res.*, **1978**, 8, 113–115.
- [89] A. Winkler, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, 451, 45–56.
- [90] J. R. Houston, R. S. Maxwell, S. A. Carroll, *Geochem. Trans.*, **2009**, 10, 1.

- [91] J. Kikuma, M. Tsunashima, T. Ishikawa, S.-y. Matsuno, A. Ogawa, K. Matsui, M. Sato, *J. Synchrotron Rad.*, **2009**, 16, 683–686.
- [92] J. Kikuma, M. Tsunashima, T. Ishikawa, S.-y. Matsuno, A. Ogawa, K. Matsui, M. Sato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, 93, 2667–2674.
- [93] J. Kikuma, M. Tsunashima, T. Ishikawa, S. Matsuno, A. Ogawa, K. Matsui, M. Sato, *J. Solid State Chem.*, **2011**, 184, 2066–2074.
- [94] X. Huang, D. Jiang, S. Tan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2003**, 23, 123–126.
- [95] M. Arnold, *Polymergesteuerte Kristallisation von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat*, Dissertation, Fachbereich 8, Universität Siegen, Siegen, **2004**.
- [96] Corning Incorporated, *Properties of PYREX, PYREXPLUS and Low Actinic PYREX Code 7740 Glasses*. Hg. v. Corning Incorporated, **2008**. Online verfügbar unter [http://catalog2.corning.com/Lifesciences/media/pdf/Description\\_of\\_7740\\_Glasses.pdf](http://catalog2.corning.com/Lifesciences/media/pdf/Description_of_7740_Glasses.pdf).
- [97] J.-H. Jean, T. K. Gupta, *J. Mater. Res.*, **1995**, 10, 1312–1320.
- [98] N. Kuhnert, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 1943–1946.
- [99] H. Kessler, J. Patarin, C. Schottdaric, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 85, 75–113.
- [100] D. P. Serrano, R. van Grieken, P. Sanchez, R. Sanz, L. Rodriguez, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2001**, 46, 35–46.
- [101] A. F. Koster van Groos, S. Guggenheim, *Am. Mineral.*, **1989**, 74, 627–636.
- [102] F. Bergaya, M. Vayer, *Appl. Clay Sci.*, **1997**, 12, 275–280.
- [103] L. Ammann, *Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals*, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2003**.
- [104] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6700–6710.
- [105] D. Nečas, P. Klapetek, *Cent. Eur. J. Phys.*, **2012**, 10, 181–188.
- [106] T. Yang, L. Holzer, R. Kagi, F. Winnefeld, B. Keller, *Ultramicroscopy*, **2007**, 107, 1068–1077.
- [107] J. C. Farinas, P. Ortega, *ANALUSIS*, **1992**, 20, 221–228.
- [108] National Institute of Standards and Technology, NIST Chemistry WebBook, **2013**. Online verfügbar unter <http://webbook.nist.gov>.
- [109] J. J. Beaudoin, L. Raki, R. Alizadeh, L. Mitchell, *Cem. Concr. Compos.*, **2010**, 32, 25–33.
- [110] X. Zhang, W. Chang, T. Zhang, C. K. Ong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, 83, 2600–2604.

- [111] P. Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P. F. McMillan, X. Cong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82, 742–748.
- [112] S. Komarneni, E. Breval, D. M. Roy, R. Roy, *Cem. Concr. Res.*, **1986**, 16, 580–586.
- [113] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2. Aufl., T. Telford, London, **1997**, 272–280.
- [114] E. P. Flint, H. F. McMurdie, L. S. Wells, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **1938**, 21, 617–638.
- [115] A. L. Mackay, H. F. Taylor, *Mineral. Mag.*, **1953**, 30, 80–91.
- [116] R. Jauberthie, M. Temimi, M. Laquerbe, *Cem. Concr. Res.*, **1996**, 26, 1335–1339.
- [117] S. Shaw, C. M. Henderson, S. M. Clark, *Am. Mineral.*, **2002**, 87, 533–541.
- [118] R. Siauciunas, K. Baltakys, *Cem. Concr. Res.*, **2004**, 34, 2029–2036.
- [119] J. J. Thomas, H. M. Jennings, J. J. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 4327–4334.
- [120] D. B. Williams; C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2. Aufl., Springer, New York, **2009**, 65–73.
- [121] K. Garbev, G. Beuchle, M. Bornefeld, L. Black, P. Stemmermann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, 91, 3005–3014.
- [122] M. Miyake, S. Niiya, M. Matsuda, *J. Mater. Res.*, **2000**, 15, 850–853.
- [123] G. Perera, R. H. Doremus, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, 74, 1554–1558.
- [124] A. J. Patil, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 4605–4615.
- [125] V. Valtchev; S. Mintova; M. Tsapatsis, *Ordered porous solids*, **2009**, 1. Aufl., Elsevier Science, Amsterdam, 31–49.
- [126] P. Fontaine, M. Goldmann, F. Rondelez, *Langmuir*, **1999**, 15, 1348–1352.
- [127] K. Fujii, S. Hayashi, H. Kodama, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1189–1197.
- [128] F. A. Andersen, L. Brecevic, *Acta. Chem. Scand.*, **1991**, 45, 1018–1024.
- [129] F. Hoffmann, M. Gungerich, P. Klar, M. Froba, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 5648–5660.
- [130] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 15176–15177.
- [131] B. Onida, L. Borello, C. Busco, P. Ugliengo, Y. Goto, S. Inagaki, E. Garrone, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 11961–11966.
- [132] E.-B. Cho, M. Mandal, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 1971–1976.
- [133] H. Lechert, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **1998**, 22, 519–523.



- [134] P. Caullet, J.-L. Paillaud, A. Simon-Masseron, M. Soulard, J. Patarin, *C.R. Chim.*, **2005**, 8, 245–266.
- [135] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, **1999**, 2539–2540.
- [136] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, 402, 867–871.
- [137] L. Matějka, O. Dukh, J. Brus, W. J. Simonsick Jr, B. Meissner, *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, 270, 34–47.
- [138] L. Matějka, O. Dukh, D. Hlavatá, B. Meissner, J. Brus, *Macromolecules*, **2001**, 34, 6904–6914.
- [139] G.-M. Gao, H.-F. Zou, S.-C. Gan, Z.-J. Liu, B.-C. An, J.-J. Xu, G.-H. Li, *Powder Technol.*, **2009**, 191, 47–51.
- [140] K. Okamoto, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2005**, 1423–1425.
- [141] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1431–1442.
- [142] D. W. Schaefer, G. Beaucage, D. A. Loy, K. J. Shea, J. S. Lin, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 1402–1410.
- [143] J. H. Small, K. J. Shea, D. A. Loy, *J. Non-Cryst. Solids*, **1993**, 160, 234–246.
- [144] A. N. Parikh, M. A. Schivley, E. Koo, K. Seshadri, D. Aurentz, K. Mueller, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3135–3143.
- [145] G. Chen, S. Liu, S. Chen, Z. Qi, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 1189–1193.
- [146] L. J. Kirwan, P. D. Fawell, W. van Bronswijk, *Langmuir*, **2003**, 19, 5802–5807.



## Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Volkmer für die Möglichkeit der Bearbeitung eines spannenden, manchmal frustrierenden, aber stets fordernden Themas sowie für die gute Betreuung, die vielen Ratschläge und etliche Denkanstöße über die gesamte Promotionszeit.

Weiterhin danke ich der Schwenk KG für die Finanzierung des Projekts und die Unterstützung während der Projektlaufzeit.

Ganz besonders möchte ich dem ganzen Lehrstuhl der Festkörperchemie der Universität Augsburg danken, allen voran Basti, Phillip und Manu. Ohne euch Spezis hätte es nur halb so viel Spaß gemacht!

Ein dickes Dankeschön auch an die Fehlersucher und Kommasetzer (Steffen und Marion). Außerdem danke ich meiner Familie, ohne die der Abschluss dieses langen Bildungswegs gar nicht möglich gewesen wäre.

Zu guter Letzt und ganz besonders danke ich Julia, für die Unterstützung, sei es beim Motivieren oder Korrigieren, und einfach nur dafür, dass es dich gibt!