

# Entwicklung von nanoporösen Gläsern mit kontrollierten Sorptionsseigenschaften zur Verbesserung des Innenraumklimas

**Dissertation**

zur Erlangung des Naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

Diplom-Chemiker

**Ferdinand Somorowsky**

aus Kitzingen

Würzburg 2016

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Mai 2011 bis Oktober 2014 am Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC, unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard SEXTL, Lehrstuhl für Chemische Technologie und Materialsynthese der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, erstellt.

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

\_\_\_\_\_

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

\_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am

\_\_\_\_\_



Ein Mensch ist erfolgreich, wenn er zwischen Aufstehen und Schlafengehen das tut, was ihm gefällt.

- *Bob Dylan* -

## Inhaltsverzeichnis

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 1     | Einleitung .....  | 1   |
| 2     | Aufgabenstellung .....  | 3   |
| 3     | Theoretische Grundlagen und Stand der Technik .....   | 5   |
| 3.1   | Poröse Materialien: Grundlagen und Definition .....   | 5   |
| 3.2   | Poröses Glas .....  | 7   |
| 3.2.1 | Alkali-Borosilicatglas.....   | 9   |
| 3.2.2 | Entmischung .....   | 10  |
| 3.2.3 | Vycor <sup>®</sup> -Glas .....  | 19  |
| 3.3   | Feuchteregulierung.....   | 22  |
| 3.4   | Sorption.....   | 23  |
| 3.4.1 | Feuchtespeicherung: Poröse Systeme .....  | 24  |
| 3.4.2 | Feuchtetransport: Poröse Systeme.....   | 27  |
| 3.5   | Energiebetrachtung .....  | 29  |
| 3.6   | Feuchtigkeit an porösen Gläsern .....   | 30  |
| 3.7   | Materialien zur Regulierung des Raumklimas.....   | 32  |
| 4     | Ergebnisse und Diskussion .....   | 34  |
| 4.1   | Variation des Glasherstellungsprozesses .....   | 35  |
| 4.1.1 | SiO <sub>2</sub> -Anteil - Einfluss auf die Struktur.....   | 36  |
| 4.1.2 | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis.....  | 43  |
| 4.1.3 | Formgebung .....  | 50  |
| 4.2   | Variation der Entmischungsbedingungen .....   | 56  |
| 4.2.1 | Temperaturabhängigkeit .....  | 56  |
| 4.2.2 | Anfangsentmischung.....   | 67  |
| 4.2.3 | Zeitabhängigkeit der Entmischung.....   | 69  |
| 4.3   | Variation der Auslaugebedingungen .....   | 72  |
| 4.3.1 | Auslaugung mit Mineralsäuren.....   | 72  |
| 4.3.2 | Auslaugung mit Wasser.....  | 86  |
| 4.3.3 | Recycling der Säure .....   | 93  |
| 4.3.4 | Ätzung mit Natronlauge .....  | 95  |
| 4.4   | Zusammenfassung der Versuchsparameter bei der Herstellung von porösen Vycor <sup>®</sup> -<br>Gläsern ..... | 98  |
| 4.5   | Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von Vycor <sup>®</sup> -Glas .....                                    | 100 |
| 4.5.1 | Sorptionstemperatur .....   | 100 |
| 4.5.2 | Sorptionskinetik .....  | 101 |
| 4.5.3 | Alterung der Sorptionsfähigkeit .....   | 106 |
| 4.5.4 | Betrachtung der Sorptionsenergie .....  | 108 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 4.6    | Eigenschaftsuntersuchungen der Wandanstriche mit porösem Glas..... | 112 |
| 4.6.1  | Mechanische Eigenschaften .....                                    | 112 |
| 4.6.2  | Vergleich mit anderen Feuchteregulierungsmaterialien .....         | 115 |
| 4.6.3  | Instationäre Wärme- und Feuchtesimulation .....                    | 122 |
| 5      | Zusammenfassung und Ausblick.....                                  | 127 |
| 6      | Experimenteller Teil .....   | 133 |
| 6.1    | Messmethoden .....   | 133 |
| 6.1.1  | Differenzthermoanalyse (DTA).....                                  | 133 |
| 6.1.2  | Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....                       | 133 |
| 6.1.3  | Fraunhofer-Beugung .....   | 134 |
| 6.1.4  | Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....                            | 134 |
| 6.1.5  | Helium-Pyknometrie .....   | 134 |
| 6.1.6  | Stickstoffsorptionsmessungen.....                                  | 135 |
| 6.1.7  | Wassersorptionsuntersuchungen.....                                 | 140 |
| 6.1.8  | Röntgendiffraktometrie .....                                       | 141 |
| 6.1.9  | Viskosimetrie .....  | 142 |
| 6.1.10 | Elementchemische Analyse .....                                     | 142 |
| 6.2    | Experimentelle Durchführung.....                                   | 143 |
| 6.2.1  | Chemikalienverzeichnis.....  | 143 |
| 6.2.2  | Herstellung des Vycor <sup>®</sup> -Glases.....                    | 143 |
| 6.2.3  | Variation des Entmischungsprozesses .....                          | 145 |
| 6.2.4  | Variation des Auslaugeprozesses .....                              | 145 |
| 6.2.5  | Hydrothermale Auslaugung.....                                      | 146 |
| 6.2.6  | Versuche zur Recyclebarkeit des Auslaugemediums.....               | 146 |
| 6.2.7  | Behandlung mit Natronlauge.....                                    | 146 |
| 6.2.8  | Herstellung des Klimaputzes auf Basis der porösen Glasflakes ..... | 147 |
| 6.2.9  | Hygrothermische Parameter für die WUFI-Simulation.....             | 147 |
| 7      | Summary.....   | 148 |
| 8      | Anhang.....  | 154 |
| 8.1    | Abkürzungsverzeichnis.....   | 154 |
| 8.2    | Abbildungsverzeichnis.....   | 156 |
| 8.3    | Tabellenverzeichnis .....  | 164 |
| 8.4    | Weitere Graphiken.....   | 166 |
| 9      | Literaturverzeichnis.....  | 170 |
|        | Danksagung .....   | 189 |





## 1 Einleitung

Die Einsparung von Heiz- und Klimatisierungsenergie im Gebäudesektor ist eines der zentralen Themen der Energiewende. Dies wird durch gesetzliche Bestimmungen, welche unter anderem eine Verschärfung der maximal zulässigen Wärmedurchgangskoeffizienten von Gebäudeteilen vorschreiben, forciert [EnEV13]. Neue Materialien und dickere Dämmschichten sollen zu einer Einsparung von Primärenergie, für die Beheizung der Wohnräume und damit zu energieeffizienten Gebäuden führen. Neubauten dürfen deshalb ab 2020 nur noch als „nahezu Nullenergie“-Häuser konzipiert werden [JAG11][JAG12]. Auch Altbauten werden zunehmend energetisch saniert. Hierbei ist vor allem die Innendämmung, wie sie oft in Innenstädten angebracht werden muss, kritisch zu betrachten.

Die neue oder zusätzliche Dämmung führt zu einem erhöhten Transportwiderstand der Feuchte durch die Gebäudehülle. Damit unterbindet die erhöhte Dichtheit die Luftzirkulation zwischen Innen und Außen und die Feuchtigkeit in der Raumluft wird nicht mehr ausreichend abgeführt. Neben der Dämmung der Außenwände verhindert auch der Ersatz von Einscheiben-Verglasungen durch moderne Dreischeiben-Verglasungen den Abtransport der Raumfeuchte [MAI12]. Diese beiden Phänomene, kombiniert mit den typischen Feuchtequellen durch die Nutzung, können potentiell zu hoher Luftfeuchtigkeit im Raum und damit zu bauphysikalischen und gesundheitlichen Problemen führen. Neben einem schlechteren Raumklima und damit einer verminderten Behaglichkeit für die Bewohner kann es auch zum Wachstum von Schimmelpilzen kommen [SED07]. Erhebliche gesundheitliche Risiken, wie Allergien und Asthma, sind die Folge [QIN08][KEI10].

Aktuell sind 17 % der deutschen Haushalte von gesundheitsschädlichen Ausblühungen in mindestens einem Raum betroffen [INN12]. Schimmelpilze treten in Gebäuden vor allem dann auf, wenn über einen längeren Zeitraum eine relative Luftfeuchtigkeit von über 80 % herrscht [IEA90].

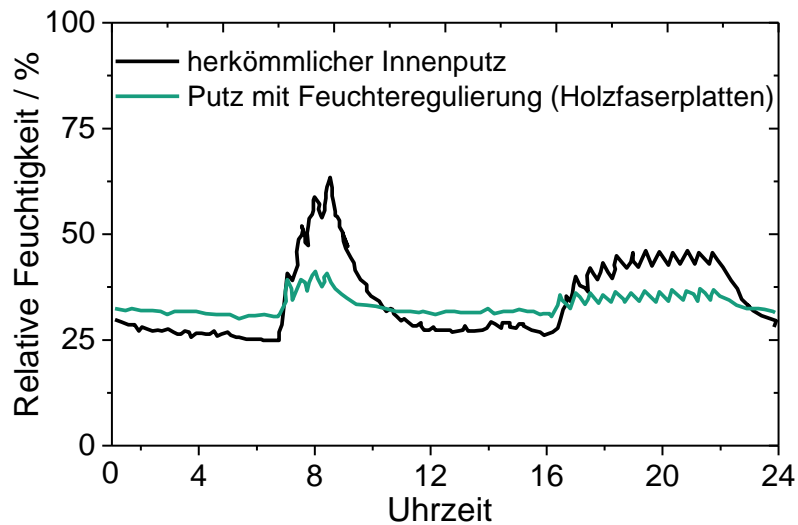
Um die Luftzirkulation zu gewährleisten und die Raumfeuchte effektiv aus den Wohnräumen zu entfernen, werden bei Neubauten aufwändige Lüftungsanlagen integriert [KAI07]. Diese bringen aber nicht immer eine Besserung des Raumklimas und sind bei Altbauten nicht oder nur durch einen hohen Umbauaufwand realisierbar.

Alternativ kann die Luftfeuchtigkeit auch durch feuchteregulierende Materialien beeinflusst werden. Diese nehmen abhängig von den klimatischen Bedingungen im Raum Wasser auf, speichern es und geben es wieder ab. Feuchtigkeitsspitzen können so abgemildert und insgesamt eine konstantere Luftfeuchtigkeit erzielt werden. Somit kommt es nicht zur

## Einleitung

---

Überschreitung der kritischen Luftfeuchte für Schimmelpilzwachstum. Das Prinzip der Feuchteregulierung veranschaulicht Abbildung 1 am Beispiel von Holzfaserplatten.



**Abbildung 1** Verlauf der relativen Feuchte in einem Raum mit herkömmlichem Innenputz und in einem Raum mit feuchteregulierender Wandbedeckung (Holzfaserplatten) während eines Tages, angelehnt an [SED05].

Über Decken und Wände steht eine sehr große Fläche zur Verfügung, über die das Raumklima positiv beeinflusst werden kann. Damit ist ein zeitnaher und wirksamer Ausgleich der Feuchtigkeit möglich, und das Raumklima kann innerhalb eines behaglichen Bereichs gehalten werden. Die Oberfläche der Rauminnenwände ist meist mit Tapeten, Farben oder Putzen versehen. Bislang haben diese oft eine rein optische Funktion, sind aber prinzipiell ideal geeignet für das Einbringen von zusätzlichen Funktionalisierungen, die z. B. ein Feuchtigkeitsmanagement erlauben.

Diese Funktionalisierung kann durch Additive erreicht werden, die in die Wandbedeckungen eingebracht werden. Auf Grund ihrer großen Oberfläche eignen sich poröse Materialien dafür sehr gut. Organische Materialien, wie Holzfaserplatten, zeigen zwar ein gutes Wasseraufnahmeverhalten, bieten jedoch auch einen guten Nährboden für Schimmelpilze und stellen zum Teil eine hohe Brandlast dar. Daher sind sie nur bedingt für den Einsatz als Feuchteregulierungsmaterial geeignet. Anorganische Materialien sind deutlich besser als Feuchteregulierungsadditiv einsetzbar. Hierbei sind vor allem poröse Gläser wegen der anpassbaren Porosität und der einstellbaren Porengröße attraktiv (siehe Kapitel 3.2.3). Die Möglichkeit, poröse Gläser in Form von Flakes herzustellen, hat zudem den Vorteil einer großen Oberfläche im Verhältnis zum Volumen. Des Weiteren ordnen sich Flakes unter den mechanischen Scherkräften bei der Applikation parallel an, wodurch ein hoher Füllgrad in den Wandanstrichen und eine optimale Anordnung erreicht werden kann. Weitere Eigenschaften, wie die Nichttoxizität und die Nichtbrennbarkeit, qualifizieren poröse Gläser auf Kieselglasbasis als ein gutes Ausgangsmaterial für die Herstellung von feuchtigkeitsregulierenden Additiven in Wandanstrichen.

## 2 Aufgabenstellung

Die nicht sachgerechte Sanierung von Altbauten führt oft zu einem gestörten Raumklima und damit verbundenen Problemen wie feuchten Wänden, Schimmelbildung oder einer verminderten Behaglichkeit. Diese Probleme treten auf Grund der fehlenden Luftzirkulation bzw. -austausches durch zu dichte Fassadenkonstruktionen z. B. im Fensterbereich auch in Neubauten, vor allem in Energiespar- und Nullenergiehäusern auf. Um eine höhere Behaglichkeit für die Bewohner zu erreichen, kann das Raumklima durch eine Zwangsbelüftung aktiv oder durch reversible Feuchtespeicherung passiv gesteuert werden. Etliche Produkte für die passive Raumklimasteuerung befinden sich aktuell auf dem Markt, wobei anorganische Materialien an Bedeutung gewinnen. Diese bieten kaum Nährboden für Schimmelpilze und beinhalten keine flüchtigen Substanzen, die bei Abgabe an die Raumluft Allergien verursachen oder eine Geruchsbelästigung darstellen können.

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von porösen Gläsern für die Anwendung als Feuchtespeichermaterial. Alkali-Borosilicatgläser bestimmter Zusammensetzung (Vycor<sup>®</sup>-Gläser) neigen zur spinodalen Entmischung. Diese kann durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung gesteuert werden. Die sich dabei ausbildende Alkali-boratreiche Phase ist chemisch instabil und kann in einem weiteren Schritt relativ leicht ausgelaugt werden. Zurück bleibt ein poröses Silicanetzwerk mit einer engen Porengrößenverteilung, welches gut zur Feuchteregulierung geeignet sein sollte.

Um gezielt Wasser aus der Luft aufzunehmen, zu speichern und wieder abzugeben, müssen die dafür entscheidenden Parameter wie Porosität, Porendurchmesser, spezifische Oberfläche und Partikelform bzw. deren Größe auf die Anforderungen im Baubereich hin entwickelt werden. Dies kann durch die Optimierung der Partikelform, der Zusammensetzung, der Temperaturbehandlung und der Auslaugung erreicht werden. Dies gezielt durchführen zu können, ist ein besonderer Vorteil der Vycor<sup>®</sup>-Gläser. Sorptionsmessungen bei geregelter Luftfeuchtigkeit, welche direkt die Wasseraufnahme und -abgabe der porösen Gläser zeigen, erlauben eine Rückkopplung auf die Herstellungsparameter und die damit verbundenen Materialkennwerte. Des Weiteren wurden die Einflussgrößen der Entmischung von Natrium-Borosilicatgläsern unter anderem mittels Stickstoffsorption systematisch untersucht, so dass diese Arbeit auch einen entscheidenden Beitrag zum allgemeinen Verständnis der Bildung der porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläser leistet. Ein Ziel ist damit auch die Eröffnung neuer Anwendungsbereiche für poröse Gläser über den Baubereich hinaus.

Ein weiterer Aspekt der Arbeit besteht darin, die Herstellung des porösen Glases zu vereinfachen. Poröse Vycor<sup>®</sup>-Gläser werden aktuell in geringen Mengen in vielen Bereichen,

## Aufgabenstellung

---

wie etwa der Medizin- oder Membrantechnik, eingesetzt [ENK12][FIC05]. Für den Einsatz im Baubereich ist eine umweltfreundliche und kostengünstige Herstellung in großen Mengen entscheidend. Dafür ist es nötig, die einzelnen Prozessschritte eingehend zu untersuchen und anzupassen. Insbesondere der bisher übliche Auslaugeprozess mit starken Mineralsäuren soll hierbei im Fokus der Untersuchungen stehen.

Detaillierte Untersuchungen zum Feuchtesorptionsverhalten der Gläser unter verschiedensten Bedingungen wie z. B. der Messtemperatur und der Feuchteänderungsrate sowie die Betrachtung des energetischen Effekts der Sorption soll die Charakterisierung der porösen Gläser in dieser Arbeit vervollständigen.

Um das Potential poröser Vycor<sup>®</sup>-Gläser als Feuchtespeichermaterial in Wohnräumen beurteilen zu können, wurden die optimierten Glasflakes in angepasste anorganische Putzsysteme eingebracht. Neben Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften wurde vor allem das Sorptionsverhalten der verarbeiteten Putze untersucht. Begleitet von hygrothermischen Simulationen kann so eine Abschätzung des Potentials der porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläser als Feuchtespeichermaterial für Wohnräume erfolgen.

Wie beschrieben, wird in dieser Arbeit das gesamte System der porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläser untersucht. Beginnend vom Glasgemenge, über die einzelnen Herstellungsschritte, bis hin zum fertigen Wandanstrich wird der Einfluss der Prozessparameter vor allem im Hinblick auf das Sorptionsverhalten des porösen Glases beleuchtet. Diese systematische Betrachtung der einzelnen Prozessschritte im Gesamtkontext macht es möglich, das gegenseitige Zusammenspiel, sowie die Abhängigkeiten der Parameter auf die Eigenschaften zu verstehen. Die in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Vycor<sup>®</sup>-Gläser sind auf Grund der Anpassbarkeit der Prozessparameter hierfür besonders gut geeignet. Gegenstand dieser Arbeit ist es damit, eine Korrelation der Einflussgrößen mit den Eigenschaften des porösen Glases herzustellen und diese für die vorgesehene Anwendung zu entwickeln und zu optimieren. Hierdurch ist es möglich, ein tiefergehendes Verständnis über die Phasenbildung bzw. -trennung, sowie die Wechselbeziehung zwischen Glaseigenschaften und der Sorption von flüchtigen Stoffen an porösen Oberflächen zu entwickeln. Basierend hierauf, können Vycor<sup>®</sup>-Gläser besser als Modellsystem für die, bei vielen Gläsern auftretende, Entmischung, aber auch für die Sorption an porösen Materialien verwendet werden.

Entsprechend wurde in dieser Arbeit jeder einzelne strukturbestimmende und strukturlenkende Schritt möglichst separat betrachtet, die stattfindenden Prozesse näher beleuchtet und im Kontext der Anwendung als Feuchteregulierungsmaterial optimiert. In der Gesamtschau soll sich damit ein umfassendes Bild von Entmischung und der Auswirkung der Porenstruktur auf die Sorption ergeben.

### 3 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

#### 3.1 Poröse Materialien: Grundlagen und Definition

Poröse Materialien, speziell silicatbasierte Materialien, mit regelmäßiger oder regelloser Struktur werden in vielfältigsten Bereichen verwendet und benötigt. Anwendung finden diese Materialien als Sorbentien zur Entfernung von Schwermetallen aus Abwasser, als Trägermaterial für Katalysatoren oder in der Chromatographie. Außerdem kommen sie zur Speicherung von Gasen zum Beispiel von Wasserstoff und Methan in Brennstoffzellen, als Container für Langzeitdüngemittel, welche kontrolliert abgegeben werden können, oder als Wärmedämmung sowohl in Baustoffen als auch in Textilien zum Einsatz [FOR02].

Die für diese Anwendungen entscheidenden Materialparameter sind die Porosität des Festkörpers, der Porendurchmesser und die Verteilung der Porengröße. Die Porosität ist definiert als Volumenverhältnis aller Hohlräume zum Volumen des gesamten Körpers [YEW78][HUE07][SAL82]. Unter Hohlräumen versteht man dabei Poren, Tunnel und Spalten, deren Tiefe größer ist als die laterale Dimension [HUE07].

Weitere wichtige Kenndaten zur Charakterisierung poröser Materialien sind das Porenvolumen, die spezifische Oberfläche, die Rohdichte und die Porendimension sowie deren Verteilung. Das Porenvolumen setzt sich aus dem Volumen aller Poren zusammen. Die spezifische Oberfläche ist die Gesamtheit aller Oberflächen eines porösen Partikels. Sie ist somit die Summe aus der externen und der internen Oberfläche. Die externe Oberfläche (von außerhalb direkt ersichtliche Oberfläche des Partikels) ist bei porösen Materialien deutlich kleiner als die interne, welche der Gesamtfläche der Porenwände entspricht.

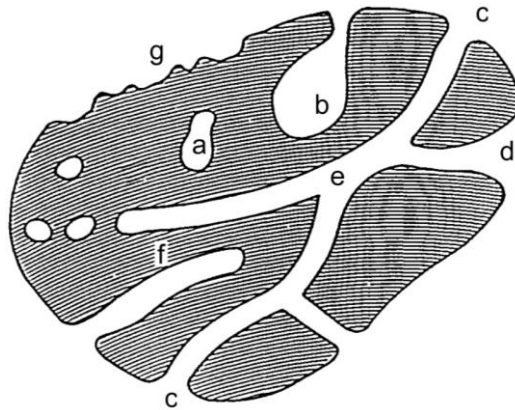
Die Rohdichte oder scheinbare Dichte ist die Gesamtdichte eines porösen Festkörpers, also einschließlich der Porenräume. Im Vergleich dazu wird als Reindichte nur die Dichte des Gerüsts bezeichnet, d. h. ohne Berücksichtigung der Poren. Die Rohdichte und die Reindichte nicht poröser Stoffe sind somit identisch.

Anhand der Porendimension werden poröse Festkörper nach IUPAC in verschiedene Klassen eingeordnet [EVE72][SIN85]. Im Fall von zylindrischen Poren wird die Einteilung entsprechend ihres Durchmessers, bei Schlitzporen nach dem Abstand der sich gegenüberliegenden Wände, vorgenommen. Bei unregelmäßig geformten Poren wird der Äquivalentdurchmesser angegeben, durch den die unregelmäßig mit einer regelmäßig geformten Pore verglichen werden kann. Poren mit einem Durchmesser/Abstand von mehr als 50 nm werden als Makroporen, von 2 nm bis 50 nm als Mesoporen bezeichnet. Unterhalb von 2 nm sind Poren in die Klasse der Mikroporen einzuordnen.

## Theoretische Grundlagen

---

Die Einteilung in diese Klassen ist durch unterschiedliche Transportmechanismen von Flüssigkeiten und Gasen in den jeweiligen porösen Systemen begründet. Während in makroporösen Materialien vor allem Lösungsmitteldiffusion<sup>[1]</sup> und viskose Strömungen<sup>[2]</sup> vorherrschend sind, dominieren in mesoporösen Feststoffen vor allem Oberflächendiffusion<sup>[3]</sup>, Kapillarkondensation<sup>[4]</sup> und Knudsentransport<sup>[5]</sup> (genauerer siehe Kapitel 3.4.2). In den Mikroporen findet vor allem Molekulardiffusion<sup>[6]</sup> und aktivierter Transport<sup>[7]</sup> statt [HUE07][MAR09\_1][MAR09\_2].



**Abbildung 2** Schematischer Querschnitt durch einen porösen Feststoff mit unterschiedlichen Poren, angelehnt an [ROU94]. Beschreibung siehe folgender Absatz.

Weiterhin können poröse Stoffe auf Grund ihrer Morphologie genauer differenziert werden. Im Querschnitt eines Partikels (siehe Abbildung 2) können die Poren in geschlossene (a) und offene Poren (b bis f) eingeteilt werden. Nach der gegebenen Definition ist g keine Pore, sondern wird als Rauigkeit der Oberfläche bezeichnet, da dort die Tiefe kleiner ist als der Durchmesser. Im Vergleich zu den offenen Poren zählen diese Unebenheiten nicht zur internen Oberfläche. Bei der offenen Porosität lassen sich Flaschenhalsporen (b), offen zylinderförmige (c) und trichter- oder schlitzförmige Poren (d) unterscheiden. Letztere können sowohl durchgehend und/oder verzweigt (e) (durchströmbar) oder als Sackporen (f) (undurchströmbar) vorkommen [ROU99].

---

[1] Diffusion einer Flüssigkeit, nach dem Fick'schen Gesetz [KAE07]

[2] Strömungen in Gasen entlang eines Druckgradienten

[3] Diffusion des Adsorbats entlang einer Oberfläche, häufig auf Grund thermischer Triebkraft

[4] In Mesoporen schon oberhalb des Kondensationspunktes unter Ausbildung von Flüssigkeitsmenisken beobachtbare Kondensation von Flüssigkeitsdämpfen [LIN1932]

[5] Häufigere Kollision mit Fließbegrenzungen (Porenwänden) als mit anderen Teilchen auf Grund von geringer Teilchendichte und/oder geringer freier Weglänge in kleinen Poren. Diffusionslänge > Kapillardimensionen [CUS1997], abhängig von der Teilchenmasse [MAR09\_1]

[6] Thermische Bewegung von Teilchen bei Temperaturen höher als dem absoluten Nullpunkt, ohne Konzentrationsgradienten kommt es zur Selbstdiffusion

[7] Bewegung des Adsorbats durch die Poren gegen ein Konzentrationsgefälle

Die Porenform ist für die Art der Anwendung entscheidend. Während z. B. für Dämmstoffe eine möglichst große geschlossene Porosität ausschlaggebend ist, müssen poröse Materialien für Katalysatoranwendungen eine hohe offene Porosität mit einer großen spezifischen Oberfläche aufweisen. Für die Anwendung als Feuchteregulierungsmaterial müssen die porösen Partikel eine offene Porosität für den Feuchtigkeitsaustausch mit der Umgebung in Kombination mit einer hohen spezifischen Oberfläche für eine schnelle Adsorption und einem großen Porenvolumen für die Speicherung des Wassers aufweisen. Um eine möglichst hohe Funktionalität der porösen Gläser zu erreichen, ist vor allem das optimale Zusammenspiel dieser Parameter zu entwickeln [BEN98].

### 3.2 Poröses Glas

Neben porenfreiem, dichtem Glas, welches in vielen Bereichen unseres täglichen Lebens verwendet wird, gibt es auch poröses Glas, welches sich durch eine Porenstruktur von geschlossenen oder offenen Poren auszeichnet. Das Gerüst besteht meist aus Siliciumdioxid und weist daher eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität auf [ENK01]. Kombiniert mit der porösen Struktur ergeben sich viele Anwendungen sowohl in Industrie als auch Forschung [JAN07]. Poröse Gläser als Glasmembranen werden in der Sensorik z. B. für die Detektion von Pflanzenschutzmitteln oder zur Filtration von Meer- und Brackwasser eingesetzt [BAR12][ENK03]. Neben Anwendungen in der Biotechnologie und als optische Chemosensoren eignen sich poröse Gläser auch als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse [HER00][XAV00][TAK96][TAK97][ENK02].

Für die Herstellung von porösen Gläsern gibt es eine Vielzahl von Herstellungsmöglichkeiten. Im Folgenden sind die drei wichtigsten aufgeführt.

#### Extraktion von entmischttem Glas

Poröse Gläser können durch einen Extraktionsprozess aus einem zweiphasig entmischtem Glas hergestellt werden. Als Ausgangsmaterial wird Alkali-Borosilicatglas verwendet, meistens mit Natrium als Alkalikomponente. Bei diesem Glassystem kann durch eine gezielte Temperaturbehandlung eine Phasentrennung erzeugt werden. Die hierfür nötige Temperatur liegt im Bereich von 500 °C bis 700 °C. Hierdurch entstehen eine Siliciumdioxidphase und eine alkalireiche Boratphase. Bei geeigneter Zusammensetzung und durch gezieltes Tempern erhält man eine perkolierende Struktur. Da die alkalireiche Boratphase durch geeignete Säuren aufgelöst werden kann, welche die Silicatphase kaum angreifen, verbleibt ein reines SiO<sub>2</sub>-Gerüst mit einer schwammartigen Struktur. Die Größe der Poren hängt vor allem von der Höhe und der Dauer der Temperaturbehandlung ab und lässt sich dadurch im Bereich von 2 nm bis 1000 nm an die gewünschten Anforderungen anpassen. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, das Glas in einer

Vielzahl makroskopischer Formen herzustellen. So können neben Granulat, Membranen oder Fasern auch Rohre, Stäbe und Scheiben erzeugt werden [JAN82]. Die breite geometrische Formbarkeit rechtfertigt häufig den höheren Aufwand bei der Fertigung im Vergleich zu anderen Herstellungsverfahren [ENK03].

Dieser Prozess wurde 1934 von Hood entwickelt und ist unter dem Namen Vycor<sup>®</sup>-Prozess bekannt (siehe Kapitel 3.2.3) [HOO38][HOO34].

### **Sintern von Glaspulver**

Ausgehend von dichtem Glaspulver (z. B. SiO<sub>2</sub>-Glas) können poröse Glasmaterialien auch durch Sinterung hergestellt werden. Das Glaspulver wird dabei in feste, hitzebeständige Formen gepresst und erhitzt. Durch eine angepasste Temperaturführung oberhalb der Transformationstemperatur sintern die einzelnen Glaspartikel durch viskoses Fließen zusammen. Die Poren- und Gerüststruktur ist dabei abhängig von der Temperatur, der Sinterzeit, der Partikelgröße und der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials [HEL99][MAC50]. Durch die Sinterung können normalerweise poröse Gläser mit Makroporen (z. B. 100 µm für Gasverteilung oder 1,6 µm für Bakterienfiltration) hergestellt werden [REN00].

### **Nasschemische Synthese**

Des Weiteren gibt es auch die Möglichkeit, poröse glasartige Feststoffe durch einen Sol-Gel-Prozess zu erhalten [DIS85][DIS86].

Durch Hydrolyse und Polymerisation von Metallalkoxiden in Lösungsmitteln entsteht ein Gel. Durch Entfernung des Lösungsmittels aggregieren die einzelnen Partikel zu einem dreidimensionalen porösen Netzwerk. Um die lose verbundenen Partikel zu verfestigen, werden diese bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes gesintert [BRI89]. Die Porosität hierbei entsteht durch das Zusammenlagern der einzelnen, meist runden Partikel zu größeren Einheiten [ZAR90]. Die so erhaltenen Feststoffe besitzen meist Poren im unteren Nanometerbereich [SAT97][KOP00]. Durch bestimmte Template, andere Precursoren, Katalysatoren oder die Variation der Prozessparameter kann das poröse Netzwerk an die unterschiedlichsten Anforderungen angepasst werden.

Ausgehend von Wasserglas (z. B. Natriumsilicat) können nach der Polykondensation der Edukte durch gezieltes Trocknen Xerogele und Aerogele hergestellt werden. Die Trocknung des Gels bewirkt ein Zusammenziehen auf Grund von Kapillarkräften. Hierdurch wird eine Porosität von ca. 50 % generiert (Xerogele). Durch überkritische Trocknung wird der Kollaps



auf Grund der starken Kapillarkräfte vermieden und man erhält ein Aerogel, welches eine Porosität von bis zu 99,8 % aufweisen kann [BUR98].

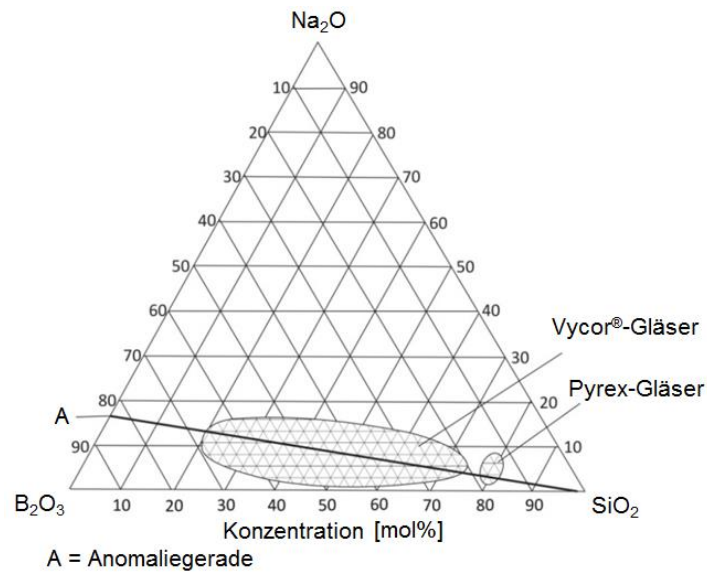
Jeder der drei Ansätze führt zu einem ungeordneten Porennetzwerk mit einer amorphen Wandstruktur. Im Gegensatz zur Sinterung ist es bei den porösen Gläsern, welche durch das Vycor<sup>®</sup>-Verfahren oder durch den Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, möglich, eine perkolierende Struktur zu erhalten. Das gesamte Porennetzwerk kann so mit der Umgebung wechselwirken und adsorbierte Stoffe können besser verteilt und gespeichert werden. Die Vorteile der Sol-Gel-Route sind vor allem die Reaktion bei Raumtemperatur und der hohe Anteil von SiO<sub>2</sub> im Endprodukt (> 99 %).

Ein weiterer Vorteil von porösen Gläsern, hergestellt nach dem Vycor<sup>®</sup>-Verfahren, ist die Möglichkeit makroskopische Formen z. B. Flakes herzustellen. Diese lassen sich besser in Wandanstriche einarbeiten als sphärische oder anisotrope Pulverpartikel. Aus diesem Grund, aber auch wegen der monodispersen Porengröße und der Möglichkeit entscheidende Parameter gezielt einzustellen, wurden in dieser Arbeit nur poröse Vycor<sup>®</sup>-Gläser untersucht [CZE00][SUK97].

### 3.2.1 Alkali-Borosilicatglas

Das ternäre System der Alkali-Borosilicatgläser kann mit Hilfe der drei binären, jeweils für sich glasbildenden Teilsysteme M<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> beschrieben werden. M ist hierbei ein Element aus der Gruppe der Alkalimetalle. Da in dieser Arbeit nur Natrium-Borosilicatgläser untersucht wurden, soll im Weiteren M als Natrium spezifiziert werden. Alle Gläser, welche die oben genannten Teilsysteme bilden, weisen eine große metastabile Mischungslücke auf. Innerhalb dieser Mischungslücke besitzt das Stoffgemisch keinen stabilen Zustand und zerfällt in mindestens zwei Phasen. Die obere kritische Temperatur der metastabilen Mischungslücke liegt bei etwa 760 °C (73,0 MA% SiO<sub>2</sub>, 22,7 MA% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,3 MA% Na<sub>2</sub>O). Die Glasbildung ist über einen großen Teil des Phasendiagramms zu beobachten [VOG92].

Im ternären Phasendiagramm in Abbildung 3 sind zwei Mischungslücken zu erkennen; zum einen der Vycor<sup>®</sup>-Bereich, in welchem die schon oben beschriebenen porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläser hergestellt werden können und zum anderen der Pyrex<sup>®</sup>-Bereich. Innerhalb dieses Bereiches kann durch eine sehr schnelle Abkühlung der glasbildenden Schmelze ein Glas mit sehr feinen tropfenförmigen Ausscheidungen (2 nm bis 5 nm) erzeugt werden. Die SiO<sub>2</sub>-Matrix weist eine sehr hohe chemische Stabilität auf, weshalb Pyrex<sup>®</sup>-Gläser vor allem im Laborbereich eingesetzt werden [FUN03].



**Abbildung 3** Phasendiagramm des ternären  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Glassystems mit Lage der Vycor®- und Pyrex-Gläser und der Anomaliegeraden, angelehnt an [HUE07].

Die beiden Mischungslücken verlaufen entlang der ebenfalls eingezeichneten Anomaliegeraden. Diese liegt unabhängig vom  $\text{SiO}_2$ -Anteil bei einem konstanten Natriumoxid zu Boroxid-Verhältnis von 16 zu 84. Der Verlauf der Anomaliegeraden und die Lage der Mischungslücken weisen auf einen direkten Zusammenhang hin [VOG92].

### 3.2.2 Entmischung

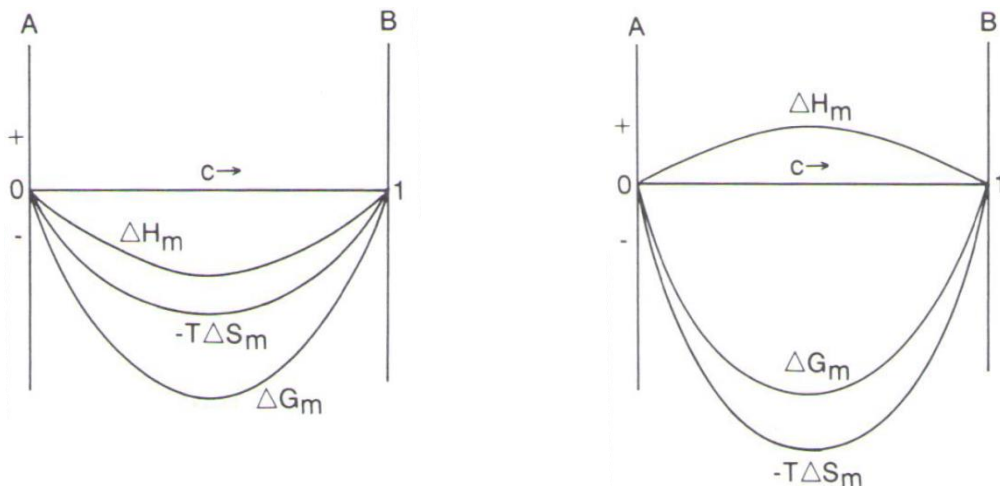
Phasentrennungen treten bei vielen binären Systemen wie z. B. bei Legierungen, bei ternären Systemen wie z. B. bei den Alkali-Borosilicatgläsern oder bei komplexeren Systemen auf. Die Entmischung hat einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften des betreffenden Materials [TOM90]. Dabei gibt es zwei Mechanismen, nach denen die Entmischung verlaufen kann; zum einen durch Keimbildung mit anschließendem Wachstum, zum anderen durch spinodale Entmischung. Wodurch die Entmischung zustande kommt und welcher Mechanismus stattfindet, soll im Folgenden an Hand energetischer Überlegungen gezeigt werden.

Betrachtet man Zweikomponentenmischungen, so können diese auf drei verschiedene Arten vorliegen. Das System kann unvermischt, vermischt oder vermischt in Anteilen mit begünstigten Zusammensetzungen vorliegen. Welcher Fall vorliegt, ist abhängig von der freien Enthalpie  $\Delta G_m$ . Ist die freie Enthalpie größer als Null, verbleiben die beiden Komponenten getrennt. Eine Mischung findet bei  $\Delta G_m < 0$  statt.

Die freie Enthalpie der Mischung ist definiert als:

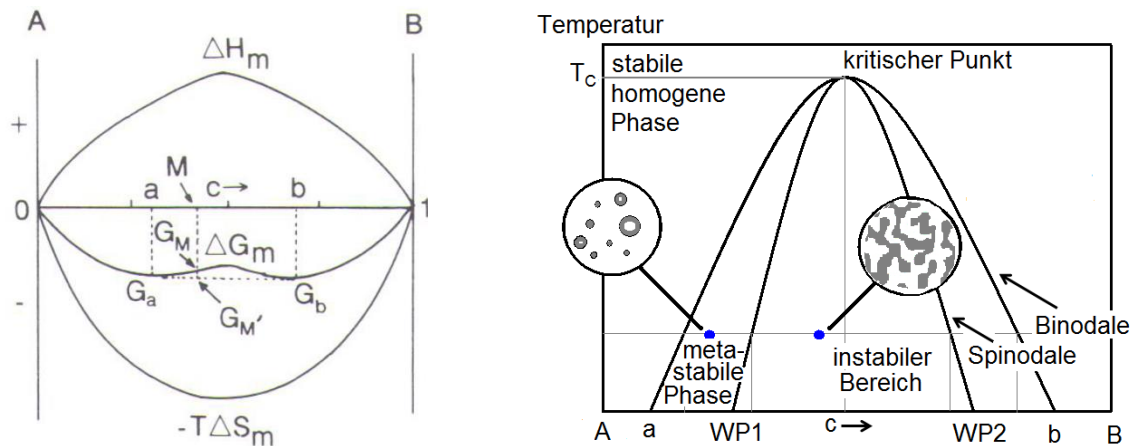
$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Gleichung 1}$$

$\Delta H_m$  ist die Enthalpie der Mischung,  $T$  die Temperatur und  $\Delta S_m$  die Entropie.  $\Delta S_m$  ist bei Mischungsreaktionen immer positiv. Bei idealen Mischungen ist die Mischungsenthalpie  $\Delta H_m = 0$ ,  $\Delta G_m$  also negativ, und die beiden Komponenten vermischen sich. Für reale Mischungen kann  $\Delta H_m$  Werte  $< 0$  (exotherme Reaktion) oder  $> 0$  (endotherme Reaktion) annehmen. Abbildung 4 zeigt die oben beschriebene Funktion in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses. Auf der linken Seite ist eine exotherme Mischung abgebildet.  $\Delta G_m$  ist immer negativ, d. h. das System ist einphasig gemischt. Bei endothermen Reaktionen ist  $\Delta G_m$  von der Temperatur  $T$  abhängig. Bei hohen Temperaturen überwiegt der zweite Term der Gleichung 1 und  $\Delta G_m$  ist negativ. Das System zeigt ebenfalls komplette Mischbarkeit.



**Abbildung 4** Freie Enthalpie einer Mischung bei exothermer Mischungsreaktion (links) und endothermer Reaktion bei hoher Temperatur (rechts), angelehnt an [VAR94].

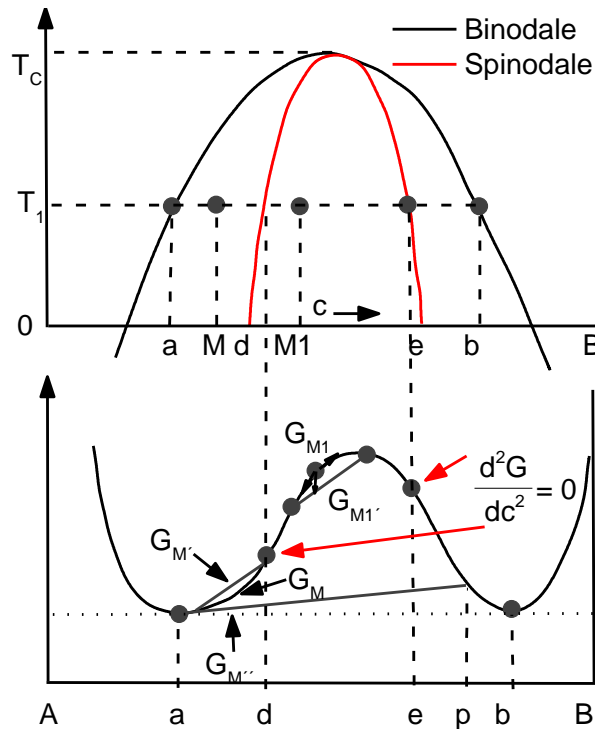
Findet die Mischungsreaktion bei niedriger Temperatur statt, hat die freie Enthalpie die in Abbildung 5 gezeigte Form eines Sattels. Obwohl auch hier  $\Delta G_m$  niedriger ist als die Enthalpie der Einzelkomponenten A und B, ist  $\Delta G_m$  größer als die freie Enthalpie von a ( $G_a$ ) und b ( $G_b$ ). Bei der Zusammensetzung M kann  $\Delta G_M$  zu  $\Delta G_M'$  verringert werden, indem das System sich in die Zusammensetzungen a und b auftrennt. Aus der Position von a und b wird die enthalpisch verursachte Mischungslücke (Binodale) ermittelt. Der Zusammensetzungsbereich für die spinodale Entmischung (entropisch bedingt) wird durch die beiden Wendepunkte von  $\Delta G_m$  (WP1, WP2) bestimmt (siehe Abbildung 5) [SUZ08]. Unterhalb der Spinodallinie ist das System instabil, d. h. es kann thermodynamisch nicht in gemischter Form homogen existieren, so dass die beiden Reinphasen nebeneinander vorliegen.



**Abbildung 5** Freie Enthalpie einer endothermen Mischungsreaktion bei niedriger Temperatur (links), angelehnt an [VAR94] resultierendes Phasendiagramm mit metastabilem und instabilem Bereich (rechts).

Abbildung 5 rechts zeigt das entsprechende Phasendiagramm. Oberhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  ist das System für jede Zusammensetzung homogen mischbar. Wird eine Mischung von oberhalb der kritischen Temperatur in die Mischungslücke hinein abgekühlt, bilden sich zwei Gleichgewichtsphasen mit den Zusammensetzungen der Binodalen a und b. Der Anteil der Phasen wird durch die Grundzusammensetzung bestimmt [ECK12]. Die beiden Gleichgewichtsphasen müssen dabei nicht zwingend kristalline Phasen sein, sondern lediglich ein Minimum in der freien Enthalpie  $\Delta G_m$  aufweisen. Oberhalb der Liquidus-Kurve (Binodale) gilt die Mischung als stabil, unterhalb als metastabil. Ein stabiles System befindet sich im Gleichgewicht und lässt sich nur durch eine massive Änderung der Bedingungen aus diesem Gleichgewicht bringen. Metastabile Systeme dagegen sind nicht im Gleichgewicht. Gegenüber kleinen Änderungen der Parameter zeigen sich diese Systeme stabil, größere Änderungen jedoch führen zu Instabilität [SKR79].

Betrachtet man den Punkt M in Abbildung 6, so ist zu erkennen, dass kleine Fluktuationen der Zusammensetzung zu einer Enthalpieerhöhung ( $\Delta G_M$  zu  $\Delta G_{M'}$ ) führen. Hierdurch stabilisiert sich das System wieder, es ist also stabil gegenüber kleinen Zusammensetzungsschwankungen. Durch eine deutlich veränderte Zusammensetzung z. B. zu p, kann die Enthalpie auf  $\Delta G_{M'}$  verringert werden. Gegenüber größeren Fluktuationen ist das System also instabil. Um das Enthalpieminimum zu erreichen, muss die Mischung mit der Ausgangszusammensetzung M entmischen, es kommt also zur Keimbildung. Die Keime, welche eine Zusammensetzung nahe der Gleichgewichtskonzentration aufweisen, müssen eine kritische Größe überschreiten, um stabil vorliegen zu können. Sobald Keime in ausreichender Größe vorliegen, wachsen diese auf Grund von Diffusionsvorgängen weiter an. Hierbei ist die Kinetik der Ausbildung der neuen Phase von der Anzahl und der Verteilung der Keime sowie von den Diffusionskoeffizienten in der Restphase abhängig [CAH65].



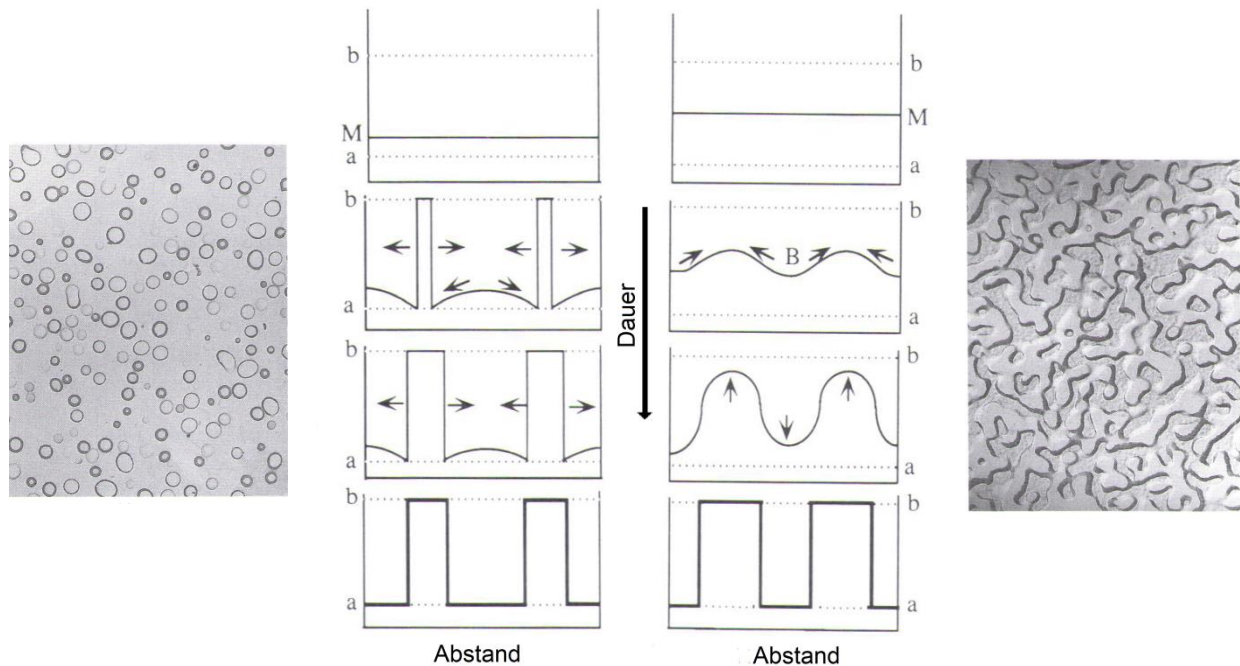
**Abbildung 6** Freie Enthalpie einer endothermen Mischungsreaktion bei niedriger Temperatur mit detaillierter Betrachtung von Fluktuationen und Übertrag auf das Phasendiagramm. Abbildung angelehnt an [AHL03].

Die beschriebenen Vorgänge treten auf, wenn die Zusammensetzung  $M$  zwischen  $a$  und  $d$  oder zwischen  $e$  und  $b$  liegen. Liegt eine Mischung mit der Zusammensetzung  $M1$  vor, (zwischen  $d$  und  $e$ ) führen bereits kleine Fluktuationen zu einem Zustand geringerer Enthalpie ( $G_{M1}$  zu  $G_{M1'}$ ). Bereits das Ergebnis einer kleinen Veränderung ist also günstiger als die Ausgangssituation, und das System entmischt sich spontan. Weitere Fluktuationen weisen wiederum eine noch geringere Enthalpie auf. Hierdurch verstärken sich die Schwankungen und das System entmischt spinodal. Dies bedeutet, dass die Fluktuationen mit der Zeit anwachsen und auch die Zusammensetzung der separierten Phasen sich stetig ändert. Gibt man dem System genug Zeit, werden die Gleichgewichtszusammensetzungen  $a$  und  $b$  erreicht. Da kleine Zusammensetzungsänderungen auf Grund thermischer Schwankungen immer vorkommen, ist für eine spinodale Entmischung das Vorliegen von Keimen nicht nötig.

Haben sich durch den Abkühlprozess schon Keime gebildet bzw. sind diese angewachsen, stagniert dieses Wachstum, sobald der instabile (spinodale) Bereich erreicht wird. Die bestehenden Keime werden zu Zentren, von denen aus sich die Zusammensetzungsänderungen ausbreiten [HIL61]. Ausgehend hiervon ändert sich die Zusammensetzung der beiden Phasen, bis das Gleichgewicht erreicht ist und sich zwei in der Regel vollständig perkolierende Phasen ausgebildet haben [FUN03][GRE00].

## Theoretische Grundlagen

Abbildung 7 zeigt die schematische zeitliche Entwicklung tropfenförmiger (binodaler) und spinodaler Entmischung. Im Gegensatz zu binodaler Phasentrennung entsteht bei der spinodalen Entmischung ein dreidimensionales Durchdringungsgefüge mit tunnelartig verbundener Morphologie [MAX07].



**Abbildung 7** Mikrostruktur und schematische Entwicklung eines entmischten Natriumsilicatglases mit tropfenförmiger Phasentrennung (links) und mit spinodaler Entmischung (rechts), angelehnt an [RAW80][VAR94].

Die tropfenförmigen Ausscheidungen bei der binodalen Keimbildung zeigen von Beginn an eine festgelegte Zusammensetzung. Die Keime wachsen im Laufe der Zeit an, die Zusammensetzung bleibt jedoch unverändert. Diese weicht jedoch von der Zusammensetzung der Matrix ab. So kommt es um die Keime herum zu einer Verarmung der Elemente, aus denen der Keim bevorzugt aufgebaut ist. Zum Keimwachstum müssen die Atome dieses Elements durch die Verarmungszone hindurch entlang des Konzentrationsgradienten, weshalb die Keimbildung bzw. -wachstum auch als Berg-ab Diffusion (Diffusionsstrom  $> 0$ ) bezeichnet wird. Wird der Anteil der keimbildenden Phase in der Mischung erhöht, kann es dazu kommen, dass die einzelnen Keime sich auf Grund ihrer Größe berühren und dadurch auch bei der binodalen Entmischung eine vernetzte Morphologie entsteht [HAL68]. Bei der spinodalen Entmischung wachsen die Entmischungsbezirke an, ausgelöst durch spontane Konzentrationsschwankungen durch Diffusion, bis die Gleichgewichtszusammensetzungen a und b erreicht sind [TRE00]. Um zum Zentrum der entmischten Bezirke zu gelangen, müssen die Atome gegen ihren eigenen Konzentrationsgradienten diffundieren. Aus diesem Grund wird dieses Phänomen auch als Berg-auf Diffusion bezeichnet (negativer Diffusionsstrom) [CAH65][SKR79].

Physikalisch betrachtet ist der Endzustand von spinodaler und binodaler Entmischung identisch, die Morphologie des entstandenen Phasengemisches jedoch verschieden.

Die Phasentrennung wird nicht erst durch die Wärmebehandlung oberhalb der Transformationstemperatur ( $T_g$ ) erzeugt, vielmehr treten schon beim Abkühlvorgang des Glases Entmischungserscheinungen auf. Durch die erneute Temperaturbehandlung kommt es jedoch zu einer Verstärkung der Entmischung, d. h. zu einer Vergrößerung der Entmischungsbezirke [CHA64][RAF03]. Auf Grund der anwachsenden Entmischungsbereiche kommt es häufig zu einer Trübung der Gläser. Dennoch ist es möglich, dass auch optisch klare Gläser entmischt sind. Dies ist der Fall, wenn die Entmischungsbezirke zu klein sind, um Licht zu brechen [VOG62]. Durch die Entmischung trennt sich das Glas in mindestens zwei metastabile Phasen [ROY60]. Bei dem hier untersuchten Natrium-Borosilicatsystem separiert das Glas in eine natriumreiche Boratphase und eine fast reine Siliciumdioxidphase. Um das Glas vollständig auslaugen zu können ist es wichtig, dass die Entmischungsphasen nicht tropfenförmig (binodal), sondern komplett perkolierend (spinodal) vorliegen (siehe Abbildung 7 rechts). Die Natrium-Boratphase muss also die siliciumdioxidreiche Phase vollständig durchdringen. Hierfür müssen sowohl die Zusammensetzung als auch Temperaturbehandlung optimal zueinander angepasst werden.

Die beschriebene Entmischung tritt bei Gläsern, die grundsätzlich in einem metastabilen Zustand sind, häufig ungewollt bei unsachgemäßem Abkühlen der glasbildenden Schmelze auf. Im Gegensatz dazu wird die Herstellung poröser Gläser nach dem Vycor<sup>®</sup>-Verfahren gezielt auf diesem Phänomen aufgebaut.

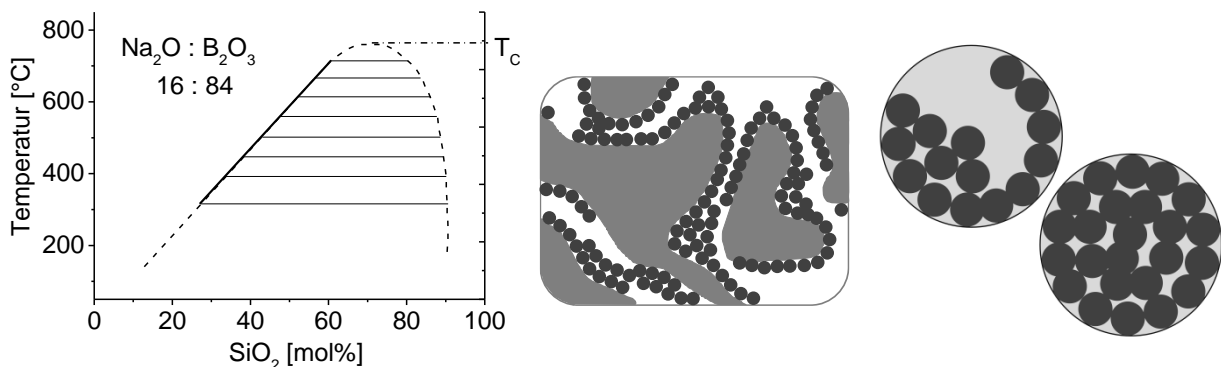
Das Konzept der Spinodalen bzw. der Binodalen ist schon sehr alt. Gibbs beschrieb diese beiden Grenzlinien 1877 in einem thermodynamischen Modell als eine Grenze der Metastabilität bei flüssigen Phasen [GIB61]. 1890 wurde die Bezeichnung Spinodale eingeführt und sie als die Grenze, jenseits derer eine homogene Phase nicht länger metastabil vorliegen kann, definiert [WAA90][WAA08]. Genauer beschrieben wurde das Phänomen der Spinodalen bzw. spinodalen Entmischung 1967 von Cahn [CAH67][CAH59][CAH68].

### **Sekundärentmischungen**

Unter Sekundärentmischungen versteht man das Phänomen, dass die durch Entmischung entstandenen Phasen erneut entmischen. Auf Grund der steilen Flanke der asymmetrischen Mischungslücke bei hohem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in Abbildung 8 ist die Löslichkeit von Natriumborat in der siliciumoxidreichen Phase sehr gering. Deshalb können sich nach der eigentlichen Entmischung nur sehr kleine tropfenförmige Ausscheidungen von Natriumborat in der  $\text{SiO}_2$ -Phase bilden. Im Gegensatz dazu besitzt Siliciumdioxid bei Temperaturen über ca. 580 °C

## Theoretische Grundlagen

eine sehr hohe Löslichkeit in der natriumreichen Boratphase. Dies führt zu einer signifikanten binodalen Ausscheidung von  $\text{SiO}_2$  in der löslichen Natrium-Boratphase durch die Temperung bei einer Temperatur über  $580\text{ °C}$  [FUN03][VOG92]. Das Ergebnis ist die Bildung von kolloidalem oder monodispersen Siliciumdioxid (im Folgenden auch Silica benannt) [HEY80][ANT08]. Dieses Material ist strukturell ungeordnet und komplett amorph [BOD81]. Neben der Temperatur haben auch die Zusammensetzung und die Auslaugebedingungen einen Einfluss auf die Entstehung bzw. die Gestalt von kolloidalem Silica [ENK01][TOQ11]. So kann ein hoher Gehalt an  $\text{Na}_2\text{O}$  die Löslichkeit der Natrium-Boratphase und der Siliciumdioxidphase ineinander erhöhen und so die Bildung von monodispersen Silica verstärken [HAM74]. Bei der Auslaugung des Glases wird die Natrium-Boratphase aufgelöst, nicht jedoch das darin fein verteilte kolloidale  $\text{SiO}_2$ . Dieses lagert sich in den Poren ab und führt zu einer völlig veränderten Porenstruktur. Abhängig von der Menge an monodispersen Silica kann dieses den Massetransport stark reduzieren oder im Extremfall sogar die Poren vollständig verstopfen [JAN82][TAN84]. Auch die Oberflächenbeschaffenheit in den Poren hängt stark von der Menge und der Art der Agglomeration des monodispersen Silica ab (siehe Abbildung 8 rechts) [TOQ11]. Während einzelne Kugeln eine konvexe Oberflächenstruktur bilden, wird durch zusammengelagerte Kugelverbände eine konkave Oberfläche erzeugt [HAL65]. Dies kann enorme Auswirkungen auf die Adsorption von Wasser oder anderen Molekülen haben.



**Abbildung 8** Asymmetrische Mischungslücke im  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System (links), angelehnt an [VOG85], Verteilung von monodispersen Silica im Porengefüge (rechts).

Durch das Zusammenlagern der einzelnen Silicapartikel entstehen dazwischen Poren (Schlitzporen) mit einem sehr kleinen Durchmesser [KRE03]. Hierdurch wird die spezifische Oberfläche des porösen Glases deutlich vergrößert. Dies kann für manche Anwendungen (z. B. Separation durch poröse Membranen) durchaus vorteilhaft sein [ENK01\_b]. Meist ist dies jedoch unerwünscht und die Silicapartikel werden durch zusätzliches Laugen mit Natronlauge, Kalilauge oder Flusssäure aus den Poren entfernt [VEN94][BEA90][VEN91][ZHU11]. Die Nachbehandlung geht allerdings mit einer partiellen Auflösung der Porenwände einher und kann daher nicht unbegrenzt angewendet werden [BIL96]. Kommerziell erhältliche poröse Vycor<sup>®</sup>-Gläser sind für gewöhnlich frei von monodispersen Silica.



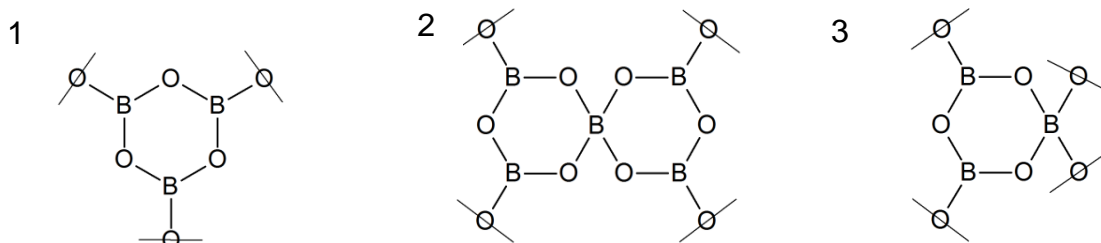
Zhdanov und Dobycin haben für das Auftreten von monodispersen Siliciumdioxid zwei verschiedene Mechanismen beschrieben [ZHD56][DOB55][ZHD89]. Bei dem einen löst sich das kolloidale Siliciumdioxid in der Säure auf, scheidet sich aber auf Grund einer zu hohen Konzentration wieder ab [ENK01]. Bei der anderen Überlegung bildet das  $\text{SiO}_2$  in der Natrium-Boratphase ein separates Netzwerk. Diese Mikrostruktur löst sich durch die Auslaugung nicht auf und liegt dann frei vor. Mazurin und Roskova haben diese Hypothese experimentell untersucht, wobei der zuerst genannte Mechanismus besser mit ihren Versuchsergebnissen übereinstimmt [MAZ84]. Neuere Untersuchungen zeigen, dass sich durch die Auslaugung mit Säuren hoher Konzentration (3 mol/l) und längerer Auslaugedauer (6 Stunden) aus den separierten Partikeln durch Polymerisation auch ein neues Netzwerk bilden kann [TOQ11].

Zusammenfassend ist die Bildung von kolloidalem Silica innerhalb der Poren ein sehr wichtiges und strukturbestimmendes Element bei der Herstellung von porösem Vycor<sup>®</sup>-Glas und ist bei der Analyse der Porenstruktur zu berücksichtigen.

### **Entmischungstendenz und Borsäureanomalie**

Die Entmischungsneigung bei Natrium-Borosilicatgläsern korreliert mit der Borsäureanomalie. Diese stellt das Maximum der Phasentrennung dar und liegt bei einem Molverhältnis von Boroxid zu Natriumoxid von etwa 84:16 (Molverhältnis: 5,25; Massenprozentverhältnis: 5,90) unabhängig vom Siliciumdioxidanteil (siehe Abbildung 3).

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung eines Alkali-Boratglases wird das Boroxid strukturell unterschiedlich eingebaut. In einem reinen Boratglas ist das Hauptstrukturelement ein komplett vernetzter Boroxolring (siehe Abbildung 9; 1). Bei geringem Alkali zu Bor-Verhältnis (0,5) bleibt das Glasnetzwerk völlig unbeeinflusst von den Kationen [KON76]. Mit steigendem Alkaligehalt ist jedoch ein Strukturwechsel zu beobachten und es sind Pentaborat- und Triboratgruppen in Form von Tetraborat- oder Diboratverknüpfungen zu finden (siehe Abbildung 9 und Abbildung 10, 2 bis 5) [KON75][WRI12].



**Abbildung 9** Strukturelemente der binären Natrium-Boratgläser in Abhängigkeit des Natriumoxidanteils: 1: Boroxolring, 2: Pentaborat, 3: Triborat, nach [VOG92].

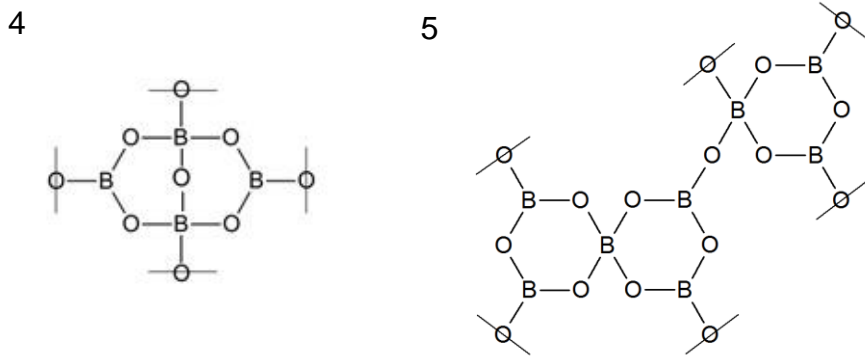


Abbildung 10 Strukturelemente der binären Natrium-Boratgläser in Abhängigkeit des Natriumoxidanteils: 4: Diborat, 5: Tetraborat, nach [VOG92].

Gläser tendieren dann zur Entmischung, wenn sie Strukturelemente mit unterschiedlichem Raumbedarf enthalten. Dies ist bei den Strukturwechseln im Boratglas gegeben. Während die Pentaborat- und Triboratgruppen sehr kompakt sind, bildet sich mit steigendem Alkalianteil die sperrige Tetraboratverknüpfung. Ab einem Natriumoxidanteil von 24 bis 30 mol% ist, auf Grund des geringen Anteils oder des völligen Verschwindens des Boroxolrings, keine Phasentrennung mehr zu beobachten. Dieser Effekt ist als Borsäureanomalie bekannt und hat entscheidenden Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Glassystems, neben der Entmischung auch z. B. auf den Ausdehnungskoeffizienten [VOG92]. Die anomalen Eigenschaften werden auch bei steigenden Mengen Siliciumdioxid im Natrium-Boratglas beobachtet und müssen deshalb ebenfalls bei der Vycor<sup>®</sup>-Glas-Herstellung berücksichtigt werden [SKA58].

Neben der Zusammensetzung des Glases hat vor allem die Temperung einen großen Einfluss auf die Entmischung und damit auch auf die Größe und Gestalt der Entmischungsbezirke. Die spinodale Entmischung ist ein endothermer Vorgang und ist mit Berg-auf Diffusion verbunden. Aus diesem Grund verursacht ein großer Energieeintrag (hohe Temperatur) größere Entmischungsbezirke und damit auch größere Poren [ELM70] [KUL12]. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 740 °C verschwindet die Phasentrennung. Diese Reversibilität der Entmischung gilt für alle Gläser vom Vycor<sup>®</sup>-Typ, ebenso wie für alle weiteren entmischenden Gläser [KÜH59].

Ausgehend von diesen allgemeinen Überlegungen zur Entmischung sollen im Folgenden die Alkali-Borosilicatgläser und deren spinodale Entmischung im Fokus stehen. Darauf basierend wird in dieser Arbeit ein systematisches Verständnis entwickelt, wie man die Poreneigenschaften, vor allem die Größe der Poren, gezielt einstellen kann. Durch eine Untersuchung grundlegender Glaskennwerte, wie die Viskosität und T<sub>g</sub>, soll eine einfache Korrelation zwischen den Glasparametern und den Poreneigenschaften gefunden werden. Darüber hinaus werden diese Zusammenhänge mit den Sorptionseigenschaften, vor allem für die Raumfeuchteregulierung, aber auch für andere Anwendungen entwickelt.

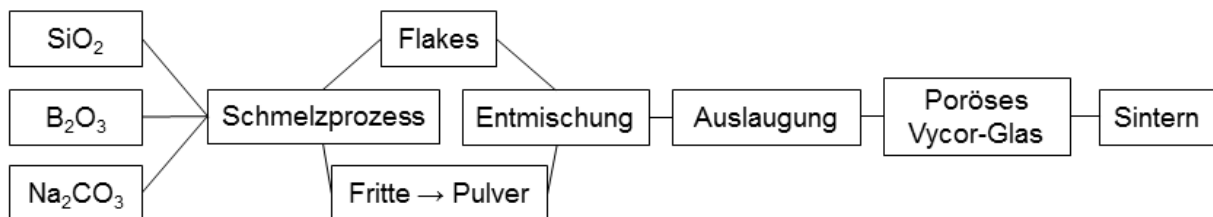
### 3.2.3 Vycor®-Glas

In dem von Hood 1934 patentierten Verfahren zur Herstellung von Vycor®-Gläsern werden Ausgangsgläser aus den Komponenten Siliciumdioxid, Boroxid und Natriumoxid erschmolzen [HOO34]. Tabelle 1 zeigt die möglichen Variationen der Zusammensetzung. Diese decken den Vycor®-Bereich aus Abbildung 3 jedoch nicht vollständig ab, sondern stellen nur einen Ausschnitt dessen dar.

**Tabelle 1** Ausgangsglaszusammensetzung der Vycor®-Gläser [VOG92].

| Komponenten                   | Massenanteile / MA% |
|-------------------------------|---------------------|
| SiO <sub>2</sub>              | 55 - 75             |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20 - 35             |
| Na <sub>2</sub> O             | 5 - 10              |

Anhand von Abbildung 11 sind die einzelnen Herstellungsschritte nachzuvollziehen. Das Rohstoffgemenge wird bei Temperaturen zwischen 1350 °C bis 1500 °C, abhängig hauptsächlich vom SiO<sub>2</sub>- und Na<sub>2</sub>O-Anteil, zu einem homogenen Glas erschmolzen.



**Abbildung 11** Fließschema des Vycor®-Prozesses zur Herstellung des dichten Glases.

An den eigentlichen Schmelzprozess kann ein Formgebungsschritt angeschlossen werden. Hierbei sind neben großen Formkörpern wie Rohre, Platten und komplexere Formen auch kleinere Strukturen wie Kugeln, Flakes oder Fasern möglich.

Anschließend findet die Temperung zur Einstellung der Entmischung bei Temperaturen zwischen 500 °C und 650 °C statt. Temperaturen oberhalb von 900 °C können zur Kristallisation von Siliciumdioxid zu Cristobalit führen. Dieses löst sich nicht mehr auf und macht damit eine weitere Verarbeitung zu porösem Glas unmöglich [JAS00].

Das in eine silicatreiche Phase und eine alkalireiche Boratphase entmischte Glas wird üblicherweise bei Temperaturen oberhalb von 90 °C mit anorganischen Säuren (1,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 mol/l HCl) behandelt. Die alkalireiche Boratphase soll dadurch vollständig aufgelöst und aus dem Silicagerüst entfernt werden [JAS03]. Das zurückbleibende poröse Siliciumdioxidgerüst wird mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

## Theoretische Grundlagen

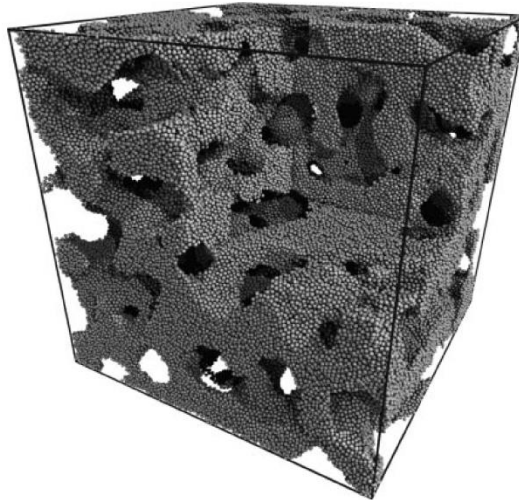
---

Durch Sinterung des porösen Glases bei ca. 1100 °C erhält man unter ca. 30%iger Schrumpfung ein transparentes SiO<sub>2</sub>-Glas. Die makroskopische Form, welche nach dem Schmelzen erzeugt wurde, bleibt auch nach dem Entmischungsvorgang, der Auslaugung oder dem Sintern erhalten [VOL61][JAN82].

Das dichte Endprodukt zeigt auch die eigentliche Intension dieses Verfahrens. Mittels des oben genannten Prinzips erhält man fast reines Quarzglas (ca. 97 %ig). Gegenüber der klassischen Fertigung von Quarzglas, welche Maximaltemperaturen von bis zu 2000 °C nötig macht, sind hier deutlich niedrigere Temperaturen ausreichend. Dies führt nicht nur zu einer Energieeinsparung, sondern auch zu deutlich geringerer Korrosion der verwendeten Glaskontaktmaterialien und erleichtert so den Schmelzaufbau. Das über den Vycor<sup>®</sup>-Prozess hergestellte Quarzglas kann auch in sehr komplexen Geometrien hergestellt werden und findet daher vor allem als Laborglas und als Lampenglas Verwendung [VOG92].

Für viele Anwendungen ist das Zwischenprodukt des Verfahrens interessanter. Wird auf das Sintern verzichtet, erhält man ein SiO<sub>2</sub>-Glas mit einer offenen porösen Struktur. Das so hergestellte poröse Glas zeichnet sich durch eine hohe mechanische und chemische Stabilität in Folge des hohen Siliciumdioxidanteils (95 % - 98 %) und durch eine enge Porengrößenverteilung aus [NOR44][INA13]. Daneben ist es bis ca. 1000 °C thermisch stabil (Dauerbelastung: 800 - 900 °C) und auf Grund des geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten sehr temperaturwechselbeständig. Die Oberfläche der porösen Gläser ist, analog zu anderen Silicaten, durch Kieselsäuregruppen bestimmt und kann deshalb als hydrophil und äußerst reaktiv bezeichnet werden [STO10][ENK10][MAR09\_1]. Boroxid- bzw. Borsäurereste an oder in der Nähe der Oberfläche können diese Reaktivität sogar noch verstärken [KUL10][ENK03][INA13]. Darauf aufbauend kann der organophile Charakter der Glasoberfläche durch organofunktionalisierte Silane modifiziert werden [RAF03].

Abbildung 12 zeigt ein Simulationsmodell eines ausgelaugten porösen Glases. Gut zu erkennen ist dabei die perkolierende Porenstruktur. Die Generierung dieser Struktur ist nur möglich, wenn die Natrium-Boratphase eine Durchdringungsstruktur aufweist und so komplett extrahiert werden kann. Diese Strukturbildung findet durch die beschriebene spinodale Entmischung im Zusammensetzungsbereich der Vycor<sup>®</sup>-Gläser (siehe Tabelle 1) statt [HAL65][ENK01].



*Abbildung 12 Modell eines entmischten und ausgelaugten Alkaliborosilicatglases [GEL99].*

Bei den porösen Gläsern, welche nach dem Vycor<sup>®</sup>-Verfahren hergestellt werden, kann zwischen dem PVG (Porous Vycor<sup>®</sup>-Glass) und dem von Haller entwickelten CPG (Controlled Pore-Glass) unterschieden werden [HAL65\_2]. PVG weist eine Porengröße zwischen 3 nm und 10 nm und eine Porosität von ca. 28 % auf [ELM91]. Die Porengrößenverteilung ist relativ breit, sodass PVG für Anwendungen in technischen Bereichen oder als Modellsystem für poröse Medien häufig nicht geeignet ist. Controlled Pore Glass hingegen ist in einem Porengrößenbereich von 4 nm bis 400 nm herstellbar und hat eine einstellbare Porosität zwischen 50 % und 75 % [SCH91]. Durch die Entfernung des kolloidalen Siliciumdioxid mit Natronlauge kann CPG eine spezifische Oberfläche von bis zu 350 m<sup>2</sup>/g aufweisen [WAL03][ENK01\_b]. Die Porengrößenverteilung ist im Vergleich zu PVG deutlich enger [TRI\_vit][LEV91]. Auf Grund dieser Eigenschaften eignet sich poröses Vycor<sup>®</sup>-Glas auch sehr gut als Modellsystem für Diffusionsuntersuchungen und chemische Reaktionen [KAE15]. Hierbei unterscheidet sich die Diffusion in porösem Glas in zwei Punkten von der in einfachen Kapillaren. Zum einen haben die Poren durch Verzweigungen eine endliche Länge, zum anderen sind die Porenkanäle zufällig orientiert [SHI85\_1][SHI85\_2].

In der porösen Struktur der Gläser können flüchtige Stoffe adsorbiert, gespeichert und gegebenenfalls wieder abgegeben werden. Kombiniert mit der durch die Prozessschritte anpassbaren Porenstruktur eignet sich dieses poröse Glas sehr gut als Ausgangsmaterial für Anwendungen im Feuchtemanagement.

### 3.3 Feuchteregulierung

Das Klima in Räumen kann in mehrere Aspekte, das thermische, akustische, visuelle und olfaktorische Raumklima unterteilt werden. Das für diese Arbeit relevante thermische Raumklima wird durch die Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftgeschwindigkeit beeinflusst. Da die Luftkonvektion in der Praxis entweder durch eine Zwangsbelüftung, Fehlstellen oder ungeeignete Bauteile stattfindet, ist diese nicht Gegenstand der Arbeit. Die Raumtemperatur und die Luftfeuchtigkeit beeinflussen sich gegenseitig und spielen eine Hauptrolle für die Behaglichkeit in Innenräumen. Die Luftfeuchtigkeit wird als relative Luftfeuchtigkeit (im Folgenden r. L. abgekürzt) gemessen und angegeben. Sie entspricht dem Verhältnis der Wasser(dampf)menge, die sich in einem Luftvolumen befindet zu der Wasser(dampf)menge, die dasselbe Volumen maximal aufnehmen kann. Diese Menge ist abhängig von der jeweiligen Lufttemperatur. Je höher die Temperatur, desto mehr Wasser(dampf) kann von der Luft aufgenommen werden. Bei gleicher Menge gelöstem Wasser sinkt somit die relative Luftfeuchtigkeit mit ansteigender Temperatur.

Die Luftfeuchtigkeit in Wohnräumen wird zum einen direkt durch den Menschen erhöht, da durch Atmung und Transpiration Feuchtigkeit in der Raumluft verteilt wird. Zum anderen entsteht durch die Nutzung z. B. durch Kochen, Waschen, Duschen oder Zimmerpflanzen Feuchtigkeit. Diese Feuchtigkeitsquellen lassen sich häufig nicht vermeiden und können im Tagesverlauf stark unterschiedlich sein.(siehe Abbildung 1) Die hohe r. L. in Kombination mit geringer Luftzirkulation kann jedoch zu Problemen wie Schimmelbildung und verminderter Behaglichkeit führen. Additive wie beispielsweise poröse Materialien in Wandanstrichen können durch eine Regulierung der r. L. in Wohnräumen zur Verminderung dieser Probleme, im Idealfall zur vollständigen Beseitigung, beitragen [BUM09].

Ist die Raumluftfeuchte höher als die Ausgleichsfeuchte im Material, dringt Wasserdampf infolge von Diffusion in das poröse Material ein und wird an der Oberfläche adsorbiert. Die Aufnahme findet solange statt bis ein Gleichgewicht erreicht wird. Dabei ist der Wasserdampfdruck in den Poren mit dem der Umgebungsluft identisch [SED07]. Solange sich die Bedingungen im Raum nicht ändern, wird das aufgenommene Wasser gespeichert. Da die Prozesse zur Wasseraufnahme reversibel sein können, kann das adsorbierte Wasser wieder an die Raumluft abgegeben werden, wenn die Luftfeuchte sinkt. Hierdurch wird das Raumklima reguliert, da die Feuchtigkeitsspitzen und -täler gebrochen werden. Das Ergebnis ist eine im Tagesverlauf weitgehend ausgeglichene Luftfeuchtigkeit. Da durch diesen Prozess der Wasserdampf zwischengespeichert und zeitlich verschoben an die Umgebung abgegeben werden kann, erleichtert dies auch das Lüften zur Entfernung der überschüssigen Feuchtigkeit aus dem Raum. Auf Grund der hohen spezifischen Oberfläche

und des Porenvolumens eignen sich poröse Materialien sehr gut, um die Funktionalität von Wandanstrichen durch eine zusätzliche Regulierung des Raumklimas zu erweitern.

Die Angabe der Feuchte eines Materials geschieht häufig durch den massenbezogenen Wassergehalt (siehe Gleichung 2).

$$\text{Wassergehalt [MA\%]} = \frac{\text{Masse des Wassers}}{\text{Masse der trockenen Probe}} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 2}$$

### 3.4 Sorption

Unter Adsorption versteht man die Anreicherung eines flüchtigen Stoffes an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Der umgekehrte Vorgang wird als Desorption bezeichnet. Tabelle 2 erläutert die bei der Sorption beteiligten Komponenten bzw. Begriffe.

**Tabelle 2**     *Definition der bei der Sorption beteiligten Stoffe.*

| Begriff   | Definition   |
|-----------|--|
| Adsorptiv | Noch nicht angelagerter Stoff (Fluide Phase, Gas)      |
| Adsorbens | Sorbierender Stoff (Feststoff, Flüssigkeit)            |
| Adsorbat  | System aus Substrat (Adsorptiv) und angelagertem Stoff |

Die Ursache für die Adsorption sind Wechselwirkungen chemischer und/oder physikalischer Art. Im Baubereich wird dabei häufig nur die Physisorption betrachtet, bei der die adsorbierten Moleküle durch Van-der-Waals-Bindungen an der Oberfläche gebunden werden. Die Chemisorption wird häufig vernachlässigt, da zum einen die absolute Menge relativ gering ist, zum anderen das chemisch gebundene Wasser nur schwer wieder vom Adsorbens entfernt werden kann und dabei die Struktur des Adsorbens häufig zerstört wird. Zwischen der Adsorption und der Desorption besteht ein Gleichgewicht, welches durch äußere Parameter, wie z. B. Temperatur- oder Konzentrationsänderungen in seiner Lage beeinflusst werden kann. In Bezug auf die Temperatur ergibt sich eine annähernd lineare Beziehung. Der Gleichgewichtsfeuchtegehalt (Wassergehalt eines Baustoffs nach längerer Lagerung bei konstanter r. L. und konstanter Temperatur) ändert sich abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit hierbei um einen Faktor von ca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}/K$  [KRI78]. Neben den äußeren Bedingungen und der Größe der Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens sind auch die Transportmechanismen der diffundierenden Moleküle innerhalb der komplex aufgebauten Baustoffe für die Sorptionsrate entscheidend [PIM05].

### 3.4.1 Feuchtespeicherung: Poröse Systeme

Die Feuchtespeicherung in porösen Stoffen lässt sich in drei Bereiche (Sorptionsfeuchtebereich, überhygroskopischer Bereich/Kapillarwasserbereich und Übersättigungsbereich) unterteilen. Da bei den letzten beiden Teilen die Zuordnung des Wassergehaltes zur relativen Luftfeuchtigkeit ( $> 95\%$ ) nicht möglich ist und diese Bereiche auch meist nur beim direkten Kontakt des Feststoffs mit einer Flüssigkeit von Relevanz sind, soll hier nur der Sorptionsfeuchtebereich genauer betrachtet werden [KÜN94]. Dieser besteht aus der Bildung von mono- bzw. multimolekularen Schichten und der Kapillarkondensation

#### Mono- und Multimolekulare Schichten

Die Bildung bzw. das Anwachsen von Schichten kann auf zwei verschiedene Arten ablaufen. Zum einen können die Schichten lagenweise aufwachsen (Frank-van-der-Merwe-Wachstum) [FRA49]. Eine neue Schicht entsteht also erst, wenn die vorhergehende vollständig abgeschlossen ist. Häufig tritt dies bei Systemen auf, bei denen die Adhäsion auf der Monolage ähnlich zu der auf der reinen Oberfläche ist. Beim Volmer-Weber-Wachstum dagegen bilden sich dreidimensionale Inseln aus [VOL26]. Da hier die Adhäsion auf der neuen Schicht viel größer ist als auf der Substratoberfläche, bilden sich hier erst einzelne hohe Inseln, die dann bei weiterer Materialzufuhr zu Schichten zusammenwachsen. Zwischen den beiden Extremen liegt das Modell von Stranski und Krastanow. Hier bildet sich zuerst eine Monolage aus, auf der dann einzelne Inseln in die Höhe wachsen [STR38]. In der Realität liegt das Wachstum von Schichten zwischen den beiden vereinfachten Modellen. Entscheidend dafür, welcher Wachstumsmodus abläuft, ist die freie Oberflächenenergie von Substrat und Schicht, sowie die Grenzflächenenergien.

Bezogen auf die Adsorption von mono- bzw. multimolekularen Schichten an porösen Substraten lässt sich der Vorgang in vier Schritte unterteilen (siehe Abbildung 13 links). Bei niedrigem Relativdruck beginnt die Sorption. Wird die r. L. auf bis ca. 15 % erhöht, bildet sich eine monomolekulare Belegung der Feststoffoberfläche (2. Schritt). Ist diese vollständig, bildet sich bis ca. 50 % r. L. ein Mehrschichtsystem aus. Bei noch höherer Luftfeuchtigkeit kommt es zu einer vollständigen Füllung der Poren und zur Kondensation (häufig ab ca. 60 % r. L.) [PHI57]. Hierdurch wird das Porensystem gesättigt. Wie in Abbildung 13 erkennbar, werden zuerst die kleineren Poren (Mikroporen) und mit steigender Luftfeuchtigkeit auch die größeren Poren (Mesoporen) gefüllt [REI13]. Die Makroporen mit einem Durchmesser von mehr als 50 nm werden sehr selten durch Adsorption bzw. Kapillarkondensation, sondern häufig erst durch direkten Kontakt mit Wasser gefüllt [KON08].



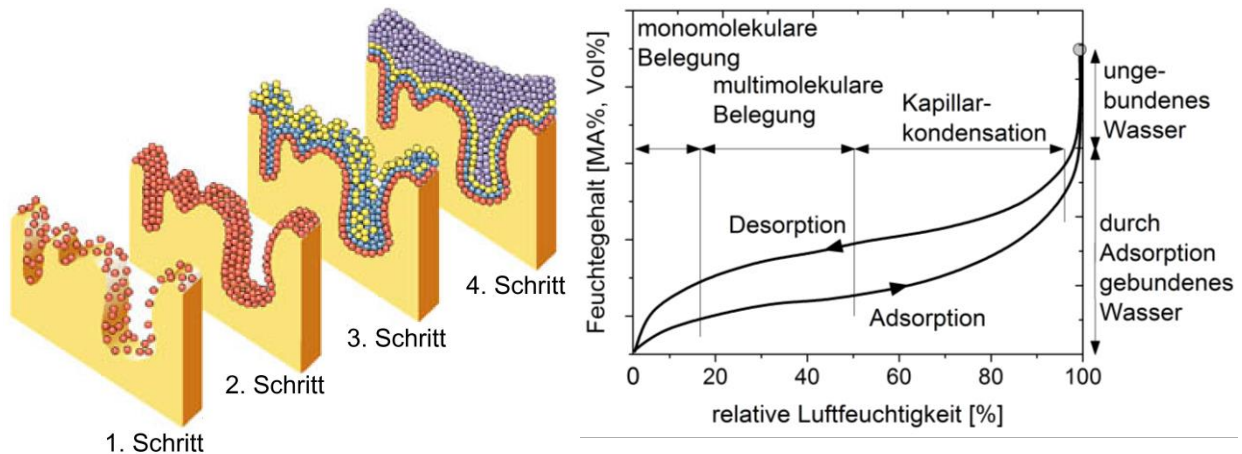


Abbildung 13 Schritte der Adsorption in porösen Materialien, angelehnt an [MIC13], Wassersorptionsisotherme mit Hysterese, angelehnt an [KIES83].

Abbildung 13 rechts zeigt die zur Sorption entsprechende Isotherme. Diese beschreibt für jeden Stoff den charakteristischen Zusammenhang zwischen Feuchtegehalt und relativer Luftfeuchte. Des Weiteren sind die Bereiche der Isotherme den Sorptionsschritten zugeordnet. Die Kondensation in den Poren und die hierdurch auftretende Hysterese werden im Folgenden beschrieben.

### Kapillarkondensation

An die Ausbildung von mono- bzw. multimolekularen Schichten schließt sich bei mesoporösen Materialien häufig ein Kondensationsprozess in den Poren an [BAT01]. Durch die Mehrschichtadsorption wächst die Schichtdicke des Adsorbats in den Poren an. Erreicht diese eine bestimmte Dicke, bildet sich eine Flüssigkeit mit einem konkaven Meniskus. Durch die konkave Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche sinkt der Dampfdruck an der Grenzfläche zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Folglich ist die freie Energie des Adsorbats geringer als die freie Energie des flüssigen Stoffes bei gleicher Temperatur. Aus diesem Grund findet die Kondensation der Gasmoleküle in einer Pore schon bei geringeren Gasdrücken (r. L.) statt. Die Dampfdruckdepression ist dabei vom Radius der Pore abhängig und wird durch die Kelvin-Gleichung (Gleichung 3) beschrieben [KIE80][ROU99]. Aus dieser ist ersichtlich, dass der Dampfdruck mit geringerem Porenradius abnimmt. Folglich ist die Kapillarkondensation bei kleineren Poren stärker ausgeprägt als bei großen [JAC03]. Die Oberfläche des Adsorbens wird dabei als inert angenommen [LIT63].

$$\ln \frac{p}{p_0} \sim -\frac{1}{r} \quad \text{Gleichung 3}$$

$p/p_0$  relativer Dampfdruck  
 $r$  Porenradius (zylindrische Pore)

## Theoretische Grundlagen

---

Die Kapillarkondensation ist in einer Sorptionsisotherme durch einen fast senkrechten Anstieg bei hohem relativem Dampfdruck und durch ausgeprägte Hystereseschleifen erkennbar [ROU99]. Bei einer Hysterese ist der Endpunkt nicht allein vom Ausgangszustand, sondern auch von dem Verlauf der Isotherme abhängig. Das unterschiedliche Verhalten bezüglich Adsorption und Desorption kann dabei nicht durch eine einfache Beziehung zwischen der Feuchtigkeit eines Materials und der Luftfeuchtigkeit beschrieben werden.

Trotz vollständiger Reversibilität unterscheidet sich der Verlauf von Adsorption und Desorption (siehe Abbildung 13 rechts). Dabei ist die im Adsorbens vorhandene Adsorbatmenge bei gegebenem Druck während der Desorption stets größer als bei der Adsorption [QIN08]. Bei Mikroporen und Makroporen fallen die Adsorptions- und Desorptionsisothermen zusammen. Es gibt also bei diesen Systemen keine Hysterese. Die verschiedenen Hysteresetypen werden im Kapitel 6.1.6 beschrieben. Die Ursachen für das Auftreten einer Hysterese werden im Folgenden erläutert.

Zum einen können metastabile Zustände, welche während der Adsorption auftreten, zu einer Hysterese führen [REI11]. Im Vergleich zur Desorption, bei der ein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, können bei der Adsorption Gasmoleküle in der Gasphase verbleiben, obwohl bereits kondensierte Flüssigkeit im Porengefüge existiert und diese thermodynamisch begünstigt ist. Eine Folge der verzögerten Kondensation ist das Füllen und Leeren der Poren bei unterschiedlichen Relativdrücken und somit das Auftreten einer Hystereseschleife [NEI00][RAV95].

Cohan erklärt dieses Verhalten makroskopisch. Bei der Kondensation ist die Form des Flüssigkeitsmeniskus zylindrisch, bei der Kapillarverdampfung rund. Dies führt zu verschiedenen Drücken beim Phasenübergang von flüssig zu gasförmig bzw. umgekehrt und folglich zur Entstehung einer Hysterese [COH38].

Außerdem kann es durch den sogenannten „Flaschenhalsporen-Effekt“ („Pore Blocking Effect“) bei verbundenen, jedoch ungleich großen Poren zu unterschiedlichen Verläufen von Adsorption und Desorption kommen. Diese Voraussetzung kann bei porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläsern unter anderem durch eine spinodale Entmischung ausgehend von Keimbildungsprozessen gegeben sein. Bei der Adsorption füllen sich abhängig von ihrem Radius und dem dazu determinierten Relativdruck zuerst die kleineren, dann die größeren Poren [KON08]. Bei der Desorption kann das Kondensat aus dem Porengefüge erst dann verdampfen, wenn ein Relativdruck erreicht wird, bei dem die kleineren Poren entleert werden. Dieser ist auf Grund des kleineren Radius des Porenhalses geringer als der Relativdruck, bei dem die Kapillarkondensation der größeren Pore stattgefunden hat [RAV02][BRU67]. Vorher verhindern die kleineren Poren ein Verdampfen des Kondensats aus den größeren Poren.

Die größeren Poren verhalten sich also beim Verdampfen ähnlich zu den kleineren im Gegensatz zu den Vorgängen bei der Adsorption.

Die beiden oben genannten Ursachen führen zum Auftreten von reproduzierbaren Hysteresen. Daneben können Verunreinigungen auf der Oberfläche des Substrats sehr leicht zu einer Hysterese führen, die nicht reproduzierbar ist. Aus diesem Grund ist eine gründliche Reinigung des Adsorbens unerlässlich [VOI54].

Hysteresen können also durch Effekte ausgehend von einzelnen Poren (Metastabilität) oder auf Grund des Netzwerkes (Pore Blocking Effekt) verursacht werden. Für die meisten Baustoffe ist die Ausprägung der Hysterese trotz mesoporösem Porengefüge jedoch relativ gering [KÜN82].

### **3.4.2 Feuchtetransport: Poröse Systeme**

Da für die Adsorption und Desorption von Wasser auch die Transportmechanismen innerhalb der Poren entscheidend sind, soll hierauf im Folgenden genauer eingegangen werden. Nach Kießl kann zwischen gasförmigem und flüssigem Transport unterschieden werden [KIE83]. Bei dem gasförmigen Feuchtetransport spielt vor allem die Dampfdiffusion und die Effusion eine Rolle. Bei den flüssigen Prozessen unterscheidet man analog zur Feuchtespeicherung zwischen Sorptionsfeuchte- und Kapillarwasserbereich. Im ersten Fall tritt vor allem Oberflächendiffusion, im zweiten Fall dagegen Kapillarleitung auf. In der Realität sind meist Kombinationen aus beiden Formen zu finden. Begleitet werden diese durch stetige Übergänge zwischen flüssiger und gasförmiger Phase [BUM09].

#### **Wasserdampfdiffusion und Effusion:**

Die Triebkraft bei beiden gasförmigen Transportprozessen sind Partialdruckunterschiede zwischen der Atmosphäre und dem Poreninneren. Ist die mittlere freie Weglänge größer als der Porendurchmesser, liegt Effusion (Knudsen'sche Molekularbewegung) vor und Stöße zwischen den Wassermolekülen und den Porenwänden bestimmen den Transport. Übersteigt der Porendurchmesser die freie Weglänge deutlich, so nimmt die Anzahl der Stöße von Wassermolekülen mit den Porenwänden ab. Der entsprechende Mechanismus wird als Wasserdampfdiffusion bezeichnet und ist von Stößen der Wassermoleküle untereinander bestimmt [KÜN97][PHI57].

#### **Oberflächendiffusion:**

Durch Adsorption von Wasser an der Oberfläche entsteht ein Sorbatfilm. Dessen Dicke wächst mit steigender Luftfeuchtigkeit an [BRU38]. Dadurch bedingt nimmt auch die Mobilität der adsorbierten Wassermoleküle zu und es findet eine Diffusion entlang der Oberfläche des Adsorbens statt [KLO74]. Die Molekülwanderung wird durch unterschiedliche

Konzentrationen, z. B. unterschiedliche Luftfeuchtigkeiten innerhalb und außerhalb der Pore bedingt und findet immer in Richtung des Dampfdruckgefälles statt [BAK10]. Gerade bei einer r. L. von über 50 % übertrifft der Fluss durch Oberflächendiffusion den durch Dampfdiffusion um ein Vielfaches. Grund hierfür ist ein zu Flüssigkeiten ähnlicheres Verhalten, welches durch die zunehmende Schichtdicke verursacht wird [KAW58]. Mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächendiffusion weiter zu. Zum einen ist dies auf die einfachere Überwindung von Adsorptions- und Aktivierungsenergien bei höherer Temperatur zurückzuführen, zum anderen nimmt die Viskosität des Wasserfilms mit steigender Temperatur ab [CHA56][SCH56].

### **Kapillarleitung:**

Die Kapillarleitung ist für einen großen Anteil des Feuchtigkeitstransportes und eine schnelle und großflächige Verteilung der Feuchte in porösen Medien verantwortlich. Neben der Oberflächenspannung des Wassers wird diese auch von der Grenzflächenspannung zwischen Substrat (Glasoberfläche) und Wasser bestimmt [BUM09]. Damit bewirken sowohl Kohäsionskräfte (zwischen den einzelnen Wassermolekülen) als auch Adhäsionskräfte (zwischen den beiden Phasen Glas und Wasser) den Transport durch die Kapillarporen und die Benetzung der Substratoberfläche [KRU95]. Die Triebkraft der Kapillarleitung ist der kapillare Unterdruck, wobei die Steighöhe  $h$  der Flüssigkeit im porösen Material nach Gleichung 4 umgekehrt proportional zum Porenradius  $r$  der Kapillare ist [KÜN94].

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g r}$$

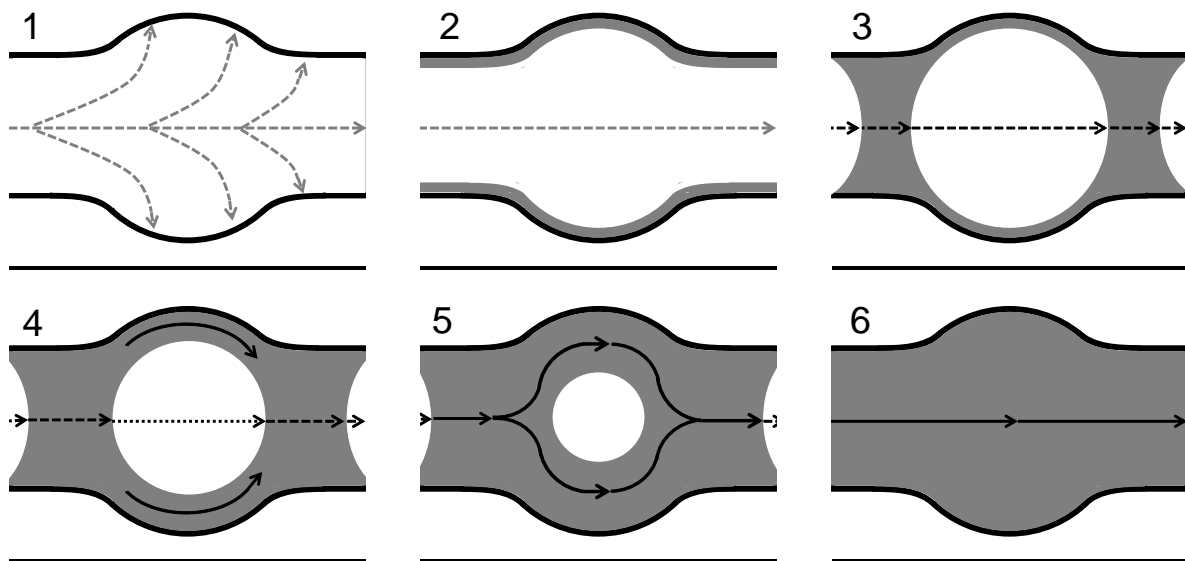
*Gleichung 4*

$\theta$ : Kontaktwinkel / °  
 $\sigma$ : Oberflächenspannung / J/m<sup>2</sup>  
 $\rho$ : Dichte der Flüssigkeit / kg/m<sup>3</sup>  
 $g$ : Erdbeschleunigung / m/s<sup>2</sup>  
 $r$ : Radius der Kapillare / m

Die Geschwindigkeit ist in größeren Poren (Kapillaren) jedoch auf Grund des geringeren Strömungswiderstandes höher [ATK06][SCH82]. Da die Oberflächenspannung nur in sehr geringem Maße von der Temperatur beeinflusst wird, ist die Temperaturabhängigkeit des Kapillartransportes vor allem durch die Viskosität der Flüssigkeit bestimmt [TYW91].

Abbildung 14 zeigt die verschiedenen Stadien der Befeuchtung eines hydrophilen Porensystems, vereinfacht dargestellt als einzelne Poren mit einer Verengung an jeder Seite. Von links tritt Wasser in Form von Wasserdampf in die Pore ein. Zu Beginn (1) wird der Wasserdampf an den Porenwänden adsorbiert. Die entsprechenden Transportmechanismen sind Dampfdiffusion oder Effusion. Im zweiten Schritt (2) bildet sich eine Wasserschicht an den Porenwänden, die je nach Fortschritt monomolekular oder mehrmolekular sein kann. Hier wird die Feuchtigkeit nicht nur durch Dampfdiffusion, sondern auch durch Oberflächendiffusion weitergeleitet. In den Stadien 3 und 4 kommt es zur Füllung, zuerst der

Bereiche mit kleinerem Durchmesser und dann zum allmählichen Füllen der großen Poren. Die bestimmenden Transportvorgänge sind Dampfdiffusion und Oberflächendiffusion. Der Schritt 5 ist vor allem durch die einsetzende Kapillarleitung geprägt und zeigt den zunehmenden Füllgrad der großen Pore [ROS63\_1]. Bis zu einer r. L. von 60 % sind die Transportkoeffizienten kaum vom Wassergehalt des Materials abhängig, steigen dann aber um mehrere Potenzen an. Selbst bei niedrigerem Wassergehalt übertrifft der Flüssigtransport den Diffusionstransport deutlich [WIN97]. Bei hoher Luftfeuchtigkeit wird schließlich auch die große Pore vollständig gefüllt. Der Weitertransport des Wassers findet hier ausschließlich durch Kapillarleitung statt [ROS63\_1][ROS63].

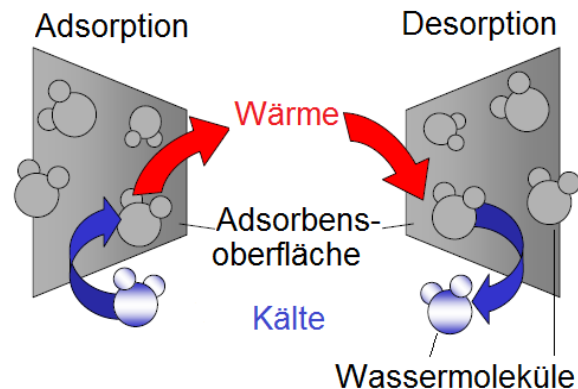


**Abbildung 14** Speicher- und Transportstadien eines kapillarporösen Materials mit steigender Luftfeuchtigkeit, angelehnt an [ROS63\_1], 1: Adsorption von Wasserdampf, 2: Bildung einer mono- oder mehrmolekularen Wasserschicht, 3: Füllen von kleinen Poren, 4: Füllen von größeren Poren, 5: und 6: zunehmende Kapillarleitung durch die Poren.

### 3.5 Energiebetrachtung

Jeder Sorptionsvorgang ist mit einer Änderung der Energie bzw. Enthalpie gekoppelt. Die Adsorption von Wasserdampf an einer Oberfläche (hier Glasoberfläche) verläuft exotherm. Damit wird die Luft nicht nur trockener, sondern auch wärmer. Für die Desorption von angelagertem Wasser wird Energie benötigt. Diese wird der Umgebung entzogen, die Luft wird kälter. Abbildung 15 veranschaulicht die Vorgänge von Adsorption und Desorption in Bezug auf Feuchte und Wärme. Wird das Wasser nicht nur adsorbiert, sondern in den Poren kondensiert, wird zusätzlich Kondensationswärme frei, welche an den Raum abgegeben wird. Bei einer Desorption mit gleichzeitiger Verdampfung wird diese dem Raum wieder entzogen [ARD05]. Die freiwerdende bzw. benötigte Energie kann die Raumtemperatur direkt beeinflussen und die damit benötigte Energie für das Heizen und Kühlen der Wohnräume reduzieren. Das Raumklima wird also nicht nur durch die Regulierung der

Feuchtigkeit, sondern auch durch die damit verbundene Regulierung der Raumtemperatur verbessert.



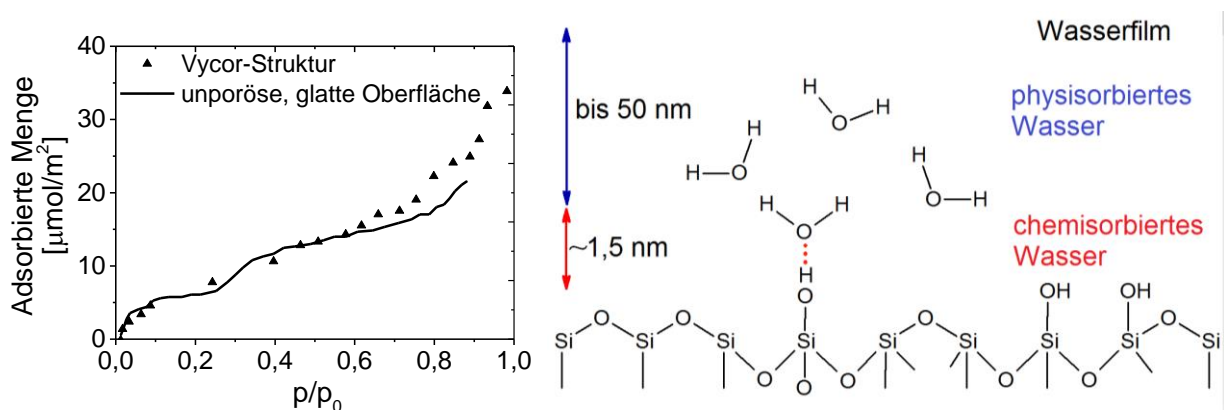
*Abbildung 15 Adsorptions- und Desorptionsvorgang von Wasser an der Glasoberfläche, angelehnt an [KRO09].*

Die Wärmespeicherung und Wärmetransportvorgänge sind immer an den Feuchtigkeitshaushalt und den Feuchtigkeitstransport gekoppelt und beeinflussen sich gegenseitig [KON08]. Dabei kann der Wärmetransport sowohl mit als auch ohne Feuchtetransport stattfinden und ist vom Wassergehalt des Materials abhängig [FUN08]. Mit steigendem Feuchtegehalt nimmt auch die Wärmeleitfähigkeit zu [HÄU01]. Da hierzu in der vorliegenden Arbeit keine detaillierten Untersuchungen durchgeführt wurden, soll der Wärmetransport und der Zusammenhang zwischen Feuchte und Wärme nicht weiter ausgeführt werden.

### 3.6 Feuchtigkeit an porösen Gläsern

Poröses Glas wird häufig als „thirsty“, also durstiges Glas bezeichnet [PAG93]. Die aufgenommene Wassermenge steigt dabei proportional zur Depositionszeit an, bis das Porensystem gesättigt ist [ITO75]. Der hydrophile Charakter der porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläser wurde unter anderem von Spohr et. al. durch Simulationen gezeigt [SPO99]. Die Hydrophilie ist auf die Oberflächenstruktur des Glases zurückzuführen. Belegt wird dies durch die Untersuchung der Adsorptionsisothermen von Puibasset [PUI04]. Durch Überschichtung von porösem Glas mit flüssigem Wasser zeigt die Isotherme einen steilen Anstieg bei niedrigem Druck. Dies deutet auf starke Adsorbent-Substrat-Wechselwirkung hin (siehe Abbildung 16 links) (bei  $p/p_0 < 0,1$ ). Die starken Wechselwirkungen zwischen Siliciumdioxid und Wasser bedingen dabei auch Veränderungen der Wasserstruktur. Zwar sind die Wassermoleküle immer noch über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft, das Netzwerk ist jedoch stark verzerrt [SPO99].

Auf der Glasoberfläche sind neben verbrückenden Sauerstoffatomen vor allem OH-Gruppen zu finden. Über diese polaren Gruppen können Wassermoleküle durch Chemisorption direkt an das Glas gebunden werden [ZAE09]. Die folgenden Schichten werden dann mittels Physisorption auf die Monolage aufgebaut (siehe Abbildung 16 rechts) [RAE09]. Im Gegensatz zu hydrophoben Oberflächen, bei denen häufig nur eine sehr dünne Adsorbatschicht ( $< 2$  nm) ausgebildet wird, ist bei porösem Glas keine Beschränkung der Schichtdicke zu erwarten [DER57]. Das Wasser im porösen Glas liegt also als adsorbiertes Wasser (chemisorbiert) und als Porenwasser (physisorbiert) vor [ZIM57][REN77]. Diese beiden Wassertypen unterscheiden sich unter anderem in ihren Beweglichkeiten. Die dem Substrat nahen Wasserschichten (ca. 0,4 nm) weisen eine deutlich langsamere Dynamik im Vergleich zum restlichen Wasser in den Poren auf [GAL03]. Außerdem zeigen chemisorbiertes und physisorbiertes Wasser auch ein unterschiedliches Verhalten gegenüber dem Phasenwechsel, sodass bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes neben Eis auch nicht gefrorenes Wasser vorliegt [FOU02].



**Abbildung 16** Links: Vergleich der Adsorptionsisotherme von poröser Vycor®-Oberfläche und unporöser SiO<sub>2</sub>-Oberfläche, angelehnt an [PUI04]  
Rechts: Glasoberfläche mit chemisorbiertem und physisorbiertem Wasser, angelehnt an [RAE09].

Neben den Oberflächeneigenschaften ist auch die poröse Struktur für die Wasseraufnahmefähigkeit der PVG verantwortlich. Im Vergleich zu einer glatten SiO<sub>2</sub>-Glasoberfläche lagert sich an dem porösen Vycor®-Glas auf Grund von Kapillarkondensation deutlich mehr Wasser an [PUI04]. Nach der Adsorption kommt es zur Kondensation in den Poren. Auf diese Weise werden die Poren schon bei Drücken unterhalb des Sättigungsdrucks vollständig gefüllt [LIJ00]. Sind die Poren vollständig gefüllt und die r. L. beträgt über 90 %, kann es auch auf der externen Oberfläche des Glases zur Kondensation kommen [ALV01].

Trotz der komplexen Porenstruktur ist PVG (v. a. Vycor® No. 7930) und CPG in vielen Studien ein beliebtes Modellsystem für Untersuchungen und Modellierungen von Adsorptionsmechanismen, Kondensation und den Auswirkungen kleiner Porenvolumina auf

die Eigenschaften der aufgenommenen Stoffe (z. B. Xenon) [VPG7930][THO94][Ben98][LIT63][WIL99]. Dabei zeigt z. B. der Vergleich von experimentellen und berechneten Isothermen, dass die Hysterese bei porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläsern maßgeblich auf Netzwerkeffekte sowie auf die Kapillarkondensation und weniger auf die Zustände in den einzelnen Poren zurückzuführen ist [BAL89][PAG93].

Hirama untersuchte dazu mittels NMR den Einfluss von stark polarem (Wasser) und weniger polaren Lösungsmitteln (Methanol, Ethanol) auf die Aufnahmefähigkeit von porösen Gläsern (Vycor<sup>®</sup> No. 7930). Hierzu wurden unbehandelte und mit Hexamethyldisilazan beschichtete Gläser mit dem flüssigen Lösungsmittel überschichtet. Die schwach polaren Lösungsmittel wurden von dem unbehandelten Glas kaum aufgenommen. Das hydrophobierte Glas zeigte ein genau umgekehrtes Verhalten. Dies zeigt den entscheidenden Einfluss der Oberflächenchemie auf die Sorptionseigenschaften [HIR96].

### **3.7 Materialien zur Regulierung des Raumklimas**

Bei der Beurteilung der Praxistauglichkeit eines Materials spielen neben den Zyklisierungseigenschaften, also der reversiblen Wasseraufnahme, -speicherung und der Abgabe vor allem das Verhalten der Additive in den Wandanstrichen, die resultierenden Putzeigenschaften, das Verhalten des Putzes beim Auftragen und gesundheitliche Aspekte, wie z. B. die Lungengängigkeit eine Rolle. Im Folgenden soll die Eignung für die Regulierung des Raumklimas von prinzipiell geeigneten Materialien beschrieben werden. Im Ergebniskapitel 4.6.2 liegt der Fokus vor allem auf den Sorptionseigenschaften und den dafür verantwortlichen porösen Strukturen.

#### **Anorganische Regulierungsmaterialien:**

Anorganische poröse Materialien, die als Feuchteregulierungsadditive eingesetzt werden können, sind vor allem Zeolithe. Dies sind hydratisierte kristalline Alumosilicate und weisen eine mikroporöse Gerüststruktur auf. An deren Oberfläche können sich andere Stoffe, z. B. Wasser oder Gase anlagern. In größerem Maßstab finden Zeolithe z. B. auch als chemischer Wärmespeicher Anwendung. Auf Basis eines Sorptionswasserspeichers kann hier drei- bis viermal so viel Energie wie in einem herkömmlichen Wassertank gespeichert werden [BRE14]. Zeolithe können entweder aus natürlichen Vorkommen abgebaut oder chemisch synthetisiert werden [HOL95][CHE99]. Abhängig von den Lagerstätten und den Herstellungsparametern sind verschiedene Porencharakteristika möglich, sodass es eine Reihe von Zeolithen mit genau an die Anforderungen angepassten Eigenschaften gibt. Des Weiteren weisen Zeolithe, ebenso wie poröse Vycor<sup>®</sup>-Gläser, einige für Bauanwendungen vorteilhafte Eigenschaften, wie z. B. Nichtbrennbarkeit oder Nichttoxizität, auf. Ein genauerer Vergleich zwischen den beiden genannten Materialien ist in Kapitel 4.6.2 beschrieben.

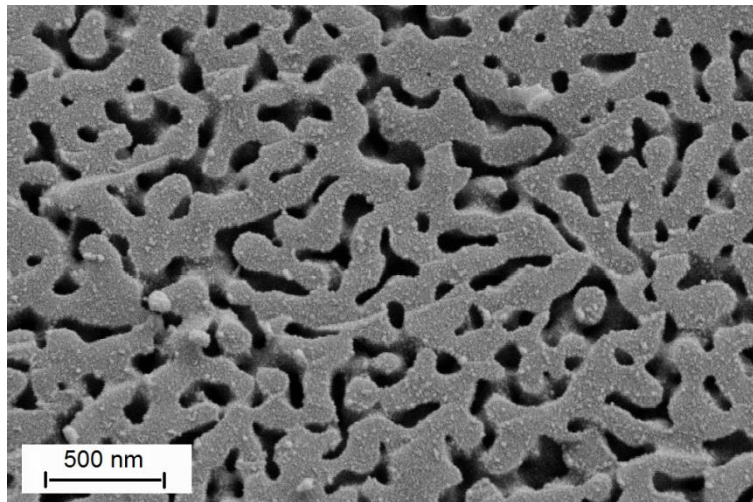


### **Organische Regulierungsmaterialien:**

Organische Materialien zur Regulierung der Raumfeuchte, wie Holzfaserplatten, Zellulose und Flachs können zwar hohe spezifische Oberflächen aufweisen, diese sind aber meist mit deutlichen Nachteilen verbunden. Bei Kontakt mit Wasser zeigen sie ein Setzungsverhalten, außerdem können flüchtige organische Stoffe in die Raumluft entweichen. Auch brandschutztechnische Aspekte, die gerade im Baubereich eine Rolle spielen, sprechen gegen den Einsatz von organischen Materialien. Des Weiteren sind organische Substanzen ein guter Nährboden für Mikroorganismen, wodurch die Schimmelbildung noch begünstigt werden kann. Häufig sind poröse organische Materialien aus Fasern aufgebaut. Diese weisen zwar eine hohe spezifische Oberfläche auf, können jedoch auf Grund der fehlenden Kondensation nur eine geringere Wassermenge reversibel speichern. In Folge der oben beschriebenen Nachteile wird auf eine genauere Betrachtung von organischen Feuchteregulierungsmaterialien in dieser Arbeit verzichtet.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

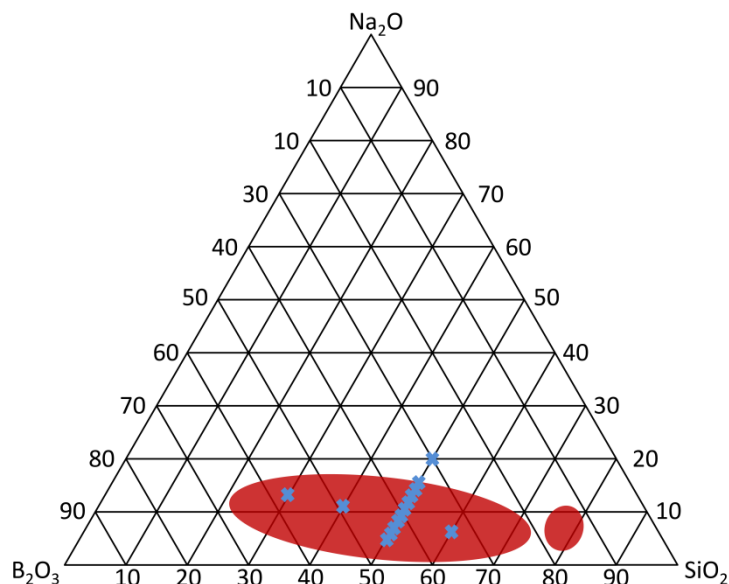
Poröses Glas, hergestellt nach dem Vycor<sup>®</sup>-Verfahren, eignet sich auf Grund seiner interpenetrierenden offenen Porenstruktur (vgl. Abbildung 17) potentiell sehr gut zur Feuchtigkeitsregulierung [HOO34][HOO38]. Die hierfür entscheidenden Eigenschaften, wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porengröße, können durch Anpassung der Glaszusammensetzung im ternären System ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ ) und der Parameter während des Entmischungs- und Auslaugenvorganges eingestellt werden. Die systematische Betrachtung dieser Einflussgrößen und die daraus abgeleiteten Erkenntnisse zur spinodalen Entmischung und dem Zusammenhang zwischen der Porenstruktur und der Sorptioncharakteristik werden in den folgenden Kapiteln 4.1 bis 4.3 vornehmlich mit Hilfe von REM-Aufnahmen, Stickstoffsorptionsuntersuchungen und Wassersorptionsversuchen charakterisiert und diskutiert.



*Abbildung 17 REM-Aufnahme von porösem Glas, hergestellt nach dem Vycor<sup>®</sup>-Verfahren.*

#### 4.1 Variation des Glasherstellungsprozesses

Bei porösen Gläsern wird zwischen strukturbestimmenden und strukturlenkenden Parametern unterschieden. Während die Grundzusammensetzung strukturbestimmend ist, lässt sich die Entmischung in eine Borat- und eine silica-reiche Phase über den Abkühlprozess, die Temperatur und Dauer der anschließenden thermischen Behandlung strukturell lenken. Die anschließende Auslaugung bei verschiedenen Bedingungen zählt ebenfalls zu den lenkenden Parametern. Die Zusammensetzung von Vycor<sup>®</sup>-Gläsern, welche sich durch eine poröse Durchdringungsstruktur auszeichnen, ist auf einen kleinen Bereich beschränkt. Bei einem konstanten Molprozentverhältnis von Boroxid zu Natriumoxid von 5,25 erhält man entlang dieser sogenannten Anomaliegeraden eine maximale, fast spannungsfreie Entmischung [KÜH55][MAR09\_1]. In dieser Arbeit wird das Verhältnis von  $B_2O_3$  zu  $Na_2O$  stets auf die Massengehalte der Komponenten bezogen.



**Abbildung 18** Phasendiagramm des ternären  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$ -Glassystems mit Lage der Vycor<sup>®</sup>-Glazusammensetzung und der in dieser Arbeit hergestellten Glazusammensetzungen (blaue Punkte) in MA%, angelehnt an [VOG92].

Um Entmischungseffekte bei unterschiedlichen Glazusammensetzungen zu untersuchen, wurde sowohl der Siliciumdioxidanteil als auch das Verhältnis von Boroxid zu Natriumoxid variiert. Während durch letzteres vor allem die Entmischung gesteuert werden kann, bestimmt der Anteil von  $SiO_2$  in der Ausgangsglazzusammensetzung den Porenanteil und die Gerüststruktur bzw. die Dicke der Porenwände. Aus diesem Grund wurde der  $SiO_2$ -Anteil vor allem im Hinblick auf eine hohe mechanische Stabilität und möglichst großer Porosität optimiert. Ausgehend von einem  $SiO_2$ -Anteil von 50 MA% wurde das Verhältnis von Boroxid zu Natriumoxid variiert. Zusammensetzungen mit einem  $B_2O_3/Na_2O$ -Massenprozentverhältnis von größer als 5,25 zeigten eine geringe mechanische Stabilität während der Auslaugung. Bei diesen Gläsern ist die Entmischung bei gegebener Temperatur

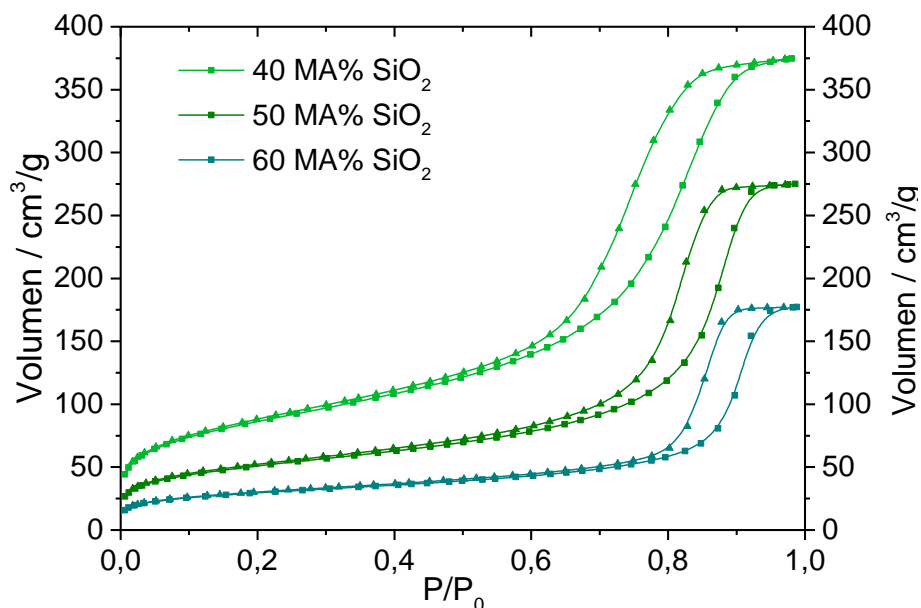
weit fortgeschritten (siehe Kapitel 4.1.2). Hierdurch kommt es zu großen Poren, welche sich wie Schneiden bzw. breite Kanäle durch das gesamte Partikel ziehen und ein Zerfallen des Partikels bewirken können. Aus diesem Grund wurden Gläser mit einem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis von 5,25 beginnend hin zu Gläsern mit geringerem Boroxidanteil im Ausgangsglas (Grenzkante des Zweiphasengebietes) untersucht. Neben den Zusammensetzungen innerhalb des publizierten Vycor<sup>®</sup>-Bereiches wurden auch Gläser außerhalb untersucht, um so die Grenzen der Entmischung genauer zu beleuchten. Für die Untersuchungen der Glaszusammensetzung wurden jeweils Glaspartikel, keine Flakes, verwendet.

Die Phasentrennung der Vycor<sup>®</sup>-Gläser kann durch die Zugabe von Aluminiumoxid zum Grundglas noch gezielt gesteuert werden. Dieses liegt im Glas vierfach koordiniert vor und ist dem Hauptnetzwerkbildner  $SiO_4$  hinsichtlich der Raumbeanspruchung sehr ähnlich [HUD02]. Auf Grund dessen wird die Entmischung gehemmt und die Phasentrennung verlangsamt [DUF00][HAM74]. Eine Beimengung von 0,5 bis 4,0 Massen%  $V_2O_5$  kann ebenfalls die Bildung des porösen Vycor<sup>®</sup>-Glases beeinflussen, da die Phasentrennung zunimmt und die Auslaugerate beschleunigt wird [ZHA89]. Eine Zugabe von Kaliumoxid kann die Säurebeständigkeit erhöhen, Phosphorpentoxid sorgt für eine höhere spezifische Oberfläche bei einheitlicherer Porengröße [HER07]. Um die allgemeinen Effekte auf das Glassystem zu vereinfachen und die Kosten für die spätere Anwendung zu minimieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine Untersuchung zusätzlicher Komponenten, welche die Vycor<sup>®</sup>-Glasbildung und die Struktur beeinflussen können, verzichtet.

### 4.1.1 $SiO_2$ -Anteil - Einfluss auf die Struktur

Da nur das  $SiO_2$ -Gerüst nach der Auslaugung bestehen bleibt und die Bereiche der Natrium-Boratphase ausgelaut werden, bestimmt der  $SiO_2$ -Anteil in der Ausgangsglaszusammensetzung vor allem die spätere Gesamtporosität des Glases. Zur Charakterisierung der Porenstruktur im unteren Nanometerbereich eignet sich vor allem die Stickstoffsorptionsuntersuchung. Eine genaue Beschreibung, sowie eine Betrachtung der Messunsicherheit, ist in Kapitel 6.1.6 aufgeführt. Abbildung 19 zeigt die Isothermen der Stickstoffsorption von Gläsern mit unterschiedlichem Siliciumdioxidanteil. Die Form der Isotherme der Glasprobe mit 30 MA% Siliciumdioxid weicht von den anderen ab. Wegen der zunehmenden Sinterung bei niedrigem  $SiO_2$ -Anteil sintern nicht nur einzelne Partikel, sondern auch Porenkanäle zusammen. Dies lässt sich auch auf REM-Aufnahmen erkennen. Zwar zeigen diese noch eine perkolierende Struktur, jedoch ist das entstandene Netzwerk auf Grund der Temperatureinwirkung deutlich verändert. Dies wirkt sich auch auf die Sorptionsisothermen aus, weshalb diese im Weiteren nicht direkt mit den Isothermen der anderen Glasproben verglichen werden sollen.

Nach der Definition der IUPAC handelt es sich in Abbildung 19 um Typ IV Isothermen. Diese sind charakteristisch für geordnete mesoporöse Materialien und spiegeln eine starke Wechselwirkung des Adsorptivs zum Substrat wider. Ein Überblick über verschiedene Isothermentypen ist in Kapitel 6.1.6 zu finden. Bei niedrigen Relativdrücken ähneln diese dem Verlauf der Typ II Isothermen, die von dichten oder makroporösen Materialien verursacht werden. Bei höherem Druck folgt ein steiler Anstieg und die Systeme zeigen einen deutlichen Hystereseverlauf. Dabei ist der Adsorptionsast zu höheren Relativdrücken verschoben. Das Auftreten von Hysteresen hat verschiedene Ursachen, deren Form ist jedoch charakteristisch für das jeweilige Material und lässt Rückschlüsse auf die Porenweite und Geometrie zu [IUPAC85][ILE79][PHU13]. Hysteresen können z. B. vom Ink-Bottle-Effekt verursacht werden. Dieser drückt aus, dass die Kondensation bei der Porenfüllung von der tatsächlichen Porenweite abhängt, während bei der Desorption die Weite des Zugangs zur Pore die Verdampfung bestimmt (siehe Kapitel 3.3). Auf der anderen Seite können auch Perkolations-effekte in vorhandenen Netzwerken oder unterschiedliche Menisken bei der Ad- und Desorption eine Hysterese hervorrufen [BAM09][MAS82][MAS88].



**Abbildung 19** Stickstoffsorptionsisotherme von porösen Glaspartikeln in Abhängigkeit vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ( $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75) in der Ausgangsglaszusammensetzung (Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 90 °C, 1 Stunde).

Im „Henry“-Bereich (bei niedrigen Relativdrücken,  $p/p_0 = 0,0$  bis  $0,1$ ) ist eine hohe Steigung ein Zeichen für das Vorliegen von Mikroporen. Je geringer der  $\text{SiO}_2$ -Anteil im Glas, desto höher ist die Steigung und damit der Anteil der Mikroporen. Bei geringerem Siliciumdioxidanteil hat die Entmischung bei gegebener Temperatur einen größeren Einfluss auf den Fortschritt der Entmischung, die Porengröße nimmt also zu (siehe Kapitel 4.2.1). Da dies den Ergebnissen der Stickstoffsorption widersprechen würde, ist davon auszugehen, dass die fortgeschrittene Entmischung bei dem Glas mit 40 MA%  $\text{SiO}_2$  weitere

## Ergebnisse und Diskussion

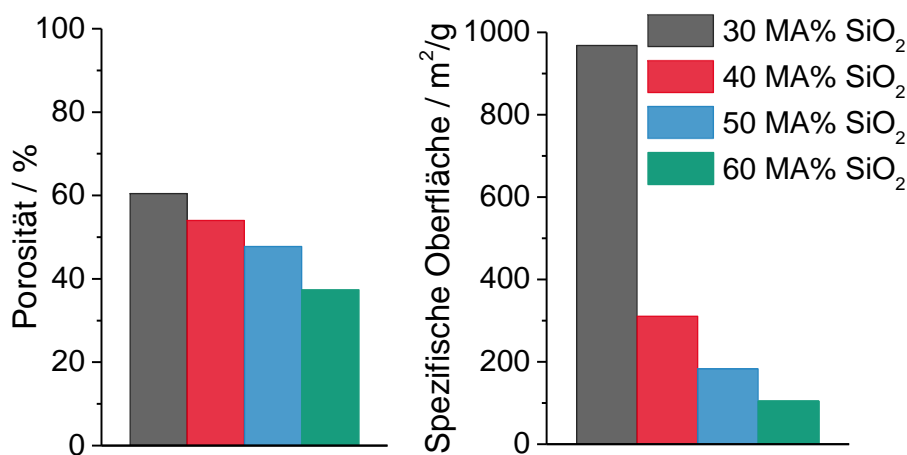
---

strukturbildende Auswirkungen verursacht. Eine Erklärung ist das Auftreten von Sekundärentmischungen, durch welche sehr feine, monodisperse Siliciumdioxidpartikel generiert werden. Die Lücken zwischen diesen Silicapartikeln können von der Stickstoffsorption als Mikroporen detektiert werden. Genaueres hierzu kann in Kapitel 4.3.4 nachgelesen werden. Beim Übergang der ersten Steigung hin zum linearen Bereich wird der Punkt überschritten, an dem sich eine vollständige Monolage an angereichertem Stickstoff gebildet hat. Der lineare Bereich im mittleren Relativdruckbereich ( $p/p_0 = 0,1$  bis  $0,5$ ) weist eine mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im Ausgangsglas geringere Steigung auf. Dies bedeutet, dass die Bildung der kritischen Filmdicke schneller voranschreitet. Aus diesem Grund tritt die Hysterese als Folge der eigentlichen Kapillarkondensation bei dem Glas mit 40 MA%  $\text{SiO}_2$  auch bei niedrigerem Relativdruck auf.

Die Form der Hystereseschleife ist bei allen drei Proben sehr ähnlich und kann am besten mit dem Typ H1/H2 beschrieben werden, da die beiden Hysteresearme nicht senkrecht zur x-Achse, aber dafür fast parallel zueinander verlaufen. Eine genaue Beschreibung der Hysteresetypen kann im Experimenterteil auf Seite 137 nachgelesen werden. H1-Hysteresen treten unter anderem häufig bei porösen Materialien auf, die aus Agglomeraten bestehen oder eine sehr regelmäßige Porenstruktur aufweisen. Typisch für diesen Typ ist auch die enge Porengrößenverteilung. Viele poröse Adsorbentien tendieren zur H2-Schleifenform. Bei dieser ist die Verteilung der Porengröße und die Porenform nicht exakt definiert, jedoch gibt es auf Grund des „Flaschenhalsporeneffekts“ unterschiedliche Mechanismen für die Adsorption und Desorption [SIN85]. Unterstützt durch REM-Aufnahmen kann gefolgert werden, dass die Mischform aus H1- und H2-Hysterese für eine enge Porengrößenverteilung mit einheitlicher Porenform und einem moderaten Auftreten des „Flaschenhalsporeneffekts“ spricht. Die Breite der Hysterese unterscheidet sich bei den drei Proben kaum und ist relativ schmal. Folglich ist keine große Druckänderung nötig, um das Adsorbat wieder zu entfernen. Am Ende der Sorption bei hohem Relativdruck ist bei allen drei Proben eine Sättigung zu beobachten. Das Porensystem ist also vollständig gefüllt, und das Vorhandensein von Makroporen kann somit ausgeschlossen werden.

Nach der Regel von Gurvich kann in der Nähe des Sättigungsdampfdrucks das kondensierte Gasvolumen mit dem Porenvolumen gleichgesetzt werden (siehe ab Seite 135) [ROU94\_1]. Die Lage des Sättigungsdampfdrucks, wie auch die horizontale Verschiebung der Isothermen, zeigt, dass bei kleinerem Siliciumdioxidanteil im Ausgangsglas mehr Stickstoff im Porensystem aufgenommen werden kann. Ein niedriger  $\text{SiO}_2$ -Anteil bedingt einen hohen Anteil an säurelabiler Natrium-Boratphase, welche nach dem Auslaugen den Porenraum darstellt.

Basierend auf den Ergebnissen der Sorptionsisothermen zeigt Abbildung 20 die Porosität und die spezifische Oberfläche von Gläsern mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Anteil. Die theoretisch mögliche maximale Porosität liegt bei Gläsern mit 60 MA%  $\text{SiO}_2$  bei 40 %, bei Gläsern mit 50 MA%  $\text{SiO}_2$  bei 50 %, die weiteren Gläser analog hierzu. Die aus dem Porenvolumen und der Reindichte des Glases berechnete Porosität stimmt sehr gut mit dem theoretisch berechneten Porenanteil überein. Folglich kann angenommen werden, dass das Glas vollständig ausgelaugt wurde. Die spezifische Oberfläche korreliert sehr gut mit der Porosität und zeigt, dass die für die Adsorption zur Verfügung stehende Glasoberfläche mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Anteil abnimmt. Im Vergleich zur Porosität fällt die spezifische Oberfläche deutlich schneller ab. Dies ist auf die veränderte Porenstruktur der Probe mit 30 MA%  $\text{SiO}_2$  zurückzuführen und durch die teilweise Versinterung und die fortschreitende Entmischung in Abhängigkeit von der Viskosität des Glases begründet. Hierfür geben die Transformationstemperaturen (siehe Tabelle 3) der Vycor<sup>®</sup>-Gläser einen ersten Anhaltspunkt.



**Abbildung 20** Porosität und spezifische Oberfläche (BET) in Abhängigkeit vom  $\text{SiO}_2$ -Anteil bei konstantem  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 4,75, (Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 90 °C, 1 Stunde).

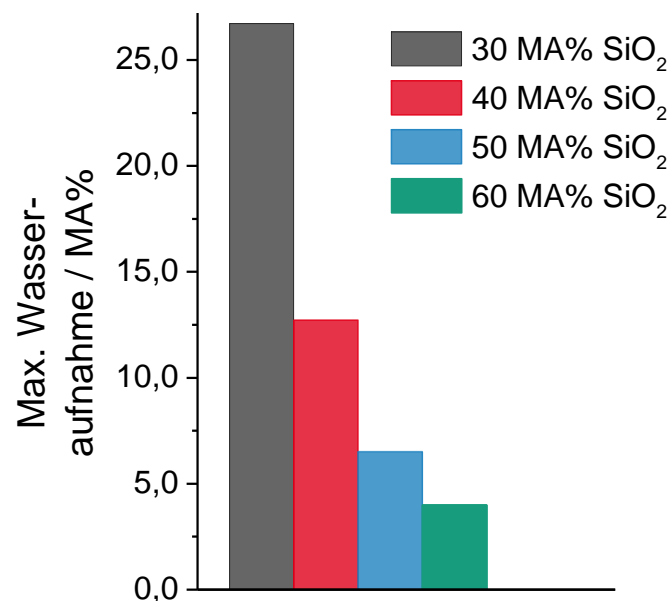
Die mit der DTA (siehe Seite 133) bestimmten Transformationstemperaturen ( $T_g$ ) der Grundgläser steigen, wie zu erwarten, mit höherem  $\text{SiO}_2$ -Anteil in der Ausgangsglaszusammensetzung an. Da das Verhältnis von  $\text{B}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  bei allen Gläsern identisch ist, ist hier die Zunahme der Transformationstemperatur ausschließlich auf einen höheren Anteil der viskositätserhöhenden Komponente Siliciumdioxid zurückzuführen. Folglich zeigt sich, dass mit zunehmendem Siliciumdioxidanteil nicht nur der Porenanteil abnimmt, sondern auch die Entmischung bei gegebener Temperatur weniger weit fortgeschritten ist. In Kapitel 4.2.1 wird auf diese Thematik näher eingegangen.

**Tabelle 3** Transformationstemperatur mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Anteil im Glas (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis 5,25) bestimmt mittels DTA (Beschreibung der Methode und der Fehlerbetrachtung siehe Kapitel 6.1.1.).

| SiO <sub>2</sub> -Anteil / MA% | Tg-Wert / °C |
|--------------------------------|--------------|
| 30                             | 438          |
| 40                             | 447          |
| 50                             | 453          |
| 60                             | 465          |

Für die Anwendung als Feuchteregulierungsmaterial ist eine reversible Feuchtaufnahme, also die Aufnahme von Wasser aus der Raumluft, unerlässlich. Durch die vorhergehenden Ergebnisse, die bei dem porösen Vycor<sup>®</sup>-Glas eine hohe spezifische Oberfläche und das Vorliegen von Mikro- bzw. Mesoporen bestätigen, ist hierfür eine gute Basis gegeben.

Die Wasseraufnahme wird in dieser Arbeit über die Massenzunahme der Probe während der Konditionierung bei festgelegten Bedingungen (Temperatur und r. L.) gravimetrisch bestimmt. Die Menge des adsorbierten Wassers kann so direkt mit der erhöhten Masse des Glases korreliert werden. Eine große Porosität und eine hohe spezifische Oberfläche führen zu einer hohen maximalen Wasseraufnahmekapazität, da sowohl eine große Fläche für die Adsorption als auch ein großes Volumen für die an die Oberflächenadsorption anschließende Kapillarkondensation zur Verfügung steht. In Abbildung 21 ist diese Wasseraufnahme in Abhängigkeit des Siliciumdioxidanteils aufgeführt. Mit steigendem Siliciumdioxidanteil nimmt diese ab.



**Abbildung 21** Maximale Wasseraufnahme bei steigendem SiO<sub>2</sub>-Anteil (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Lagerbedingungen: 20 °C, 67 % r. L.), (Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).



Der sehr hohe Unterschied zwischen 30 MA% SiO<sub>2</sub> (27 MA% Wasseraufnahme) und 60 MA% SiO<sub>2</sub> (4 MA% Wasseraufnahme) ist aber nicht nur auf das kleinere Porenvolumen zurückzuführen, sondern auch auf die Porenstruktur, welche in den unterschiedlichen Entmischungsstrukturen der Gläser begründet ist (siehe Kapitel 4.2.1). Mit der Umrechnung von Massen% in Volumen%, (Faktor ca. 2,2) ergibt sich für das Glas mit 30 MA% Siliciumdioxidanteil eine Wasseraufnahmekapazität von ca. 60 Vol%. Dies zeigt, dass das Porensystem weitgehend mit Wasser gefüllt ist.

Die Betrachtung der Wasseraufnahme ist aber nicht ausreichend zur Beurteilung der Gläser im Hinblick auf eine Anwendung als Feuchteregulierungsmaterial. Hierfür muss das adsorbierte Wasser wieder komplett abgegeben werden können. Um sowohl die Wasseraufnahme als auch die -abgabe zu untersuchen, wurden Zyklisierungsversuche durchgeführt. Dabei können die aufgenommenen und abgegebenen Wassermengen und die zeitliche Verzögerung der Adsorptions- und Desorptionsprozesse betrachtet werden. Zum Teil wurden die Anfangsmassen der Gläser in den Sorptionskurven auf null normiert. Zwar kann die maximale Wasseraufnahme bzw. der Anteil dieser am Gesamtzyklisierungshub nicht betrachtet werden, jedoch ist der Massenhub der Proben besser vergleichbar. Als Massenhub wird im Folgenden die prozentuale Differenz zwischen dem Massenmaximum und dem Massenminimum bezeichnet. Als Klimaprofil für die Sorptionsuntersuchungen wurde eine konstante Temperatur (25 °C) und ein veränderliches Feuchteprofil gewählt. Bei diesem wird die r. L. nach einer kurzen Haltezeit (30 Minuten) innerhalb von zwei Stunden von 90 % auf 30 % verringert. In diesem Bereich kann die Desorption untersucht werden. Nach einer weiteren kurzen Haltezeit ist die Adsorption der porösen Gläser bei der Erhöhung der Luftfeuchtigkeit von 30 % auf 90 % zu beobachten. Vor der eigentlichen Messung wurden die porösen Glasproben bei 67 % r. L. (siehe Kapitel 6.1.7.) konditioniert. Dieser Vorbereitungsschritt ist nötig, da die Gläser im trockenen Zustand auch bei geringer r. L. Wasser adsorbieren würden. Eine Reaktion auf Schwankungen der Luftfeuchtigkeit würde so von der starken Wasseraufnahme der trockenen und hydrophilen Gläser überlagert werden.

Abbildung 22 zeigt exemplarisch die Zyklisierung von Gläsern mit unterschiedlichem SiO<sub>2</sub>-Anteil, alle weiteren Parameter (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis, Entmischungstemperatur, Auslaugebedingungen) wurden konstant gehalten. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Glas mit 30 MA% SiO<sub>2</sub>-Anteil den größten Hub aufweist. Dies ist auf die hohe Porosität von ca. 60 % und die hohe spezifische Oberfläche zurückzuführen. Alle Proben zeigen eine hohe Desorptionsmenge. Diese ist im Vergleich zu Abbildung 21 höher als die dort aufgenommene Wassermenge. Dies liegt an den veränderten Konditionierungsbedingungen (Klimakammer: Wasseraufnahme: 67 % r. L.; Klimaschrank: Zyklisierung: 90 % r. L.)

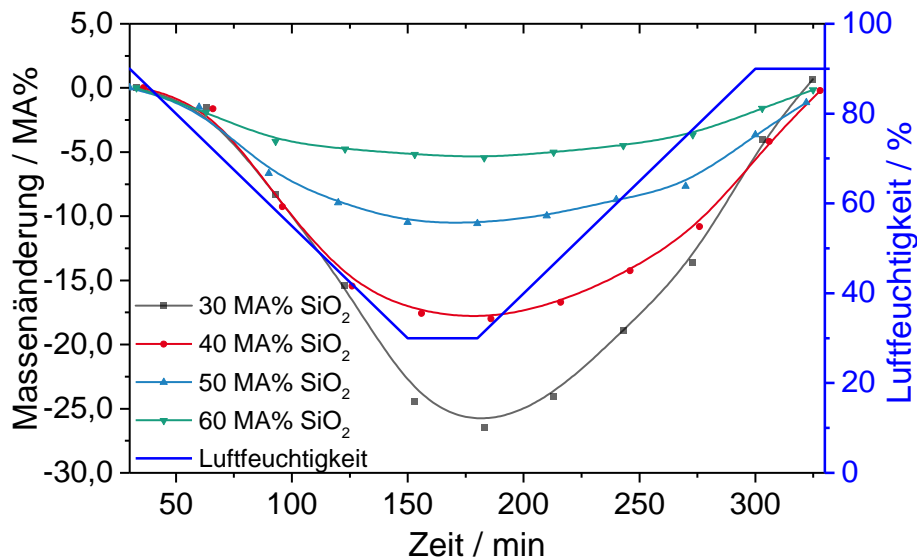


Abbildung 22 Wasseraufnahme und -abgabe bei variierender Luftfeuchte (25 °C) von Gläsern mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Anteil (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75), (Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

Vor allem Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen den großen Einfluss des SiO<sub>2</sub>-Anteils auf die Sorptionseigenschaften, wobei deutlich wird, dass grundsätzlich ein möglichst niedriger Anteil an SiO<sub>2</sub> anzustreben ist.

Im Allgemeinen ist das Vycor<sup>®</sup>-Glas auf Grund des sehr großen SiO<sub>2</sub>-Anteils chemisch äußerst stabil. Dies konnte auch durch gravimetrische Untersuchungen gezeigt werden. Nach vollständiger Auslaugung bei einem Glas mit 30 MA% SiO<sub>2</sub> bleiben lediglich 30 % an Gerüstmaterial übrig. Damit übersteigt der Anteil an Poren den Gerüstanteil und die Wände der Poren werden sehr dünn. In Folge dessen weisen die Gläser mit einem geringeren SiO<sub>2</sub>-Anteil eine schlechtere mechanische Stabilität auf. Diese ist aber vor allem während des Auslaugvorgangs wichtig, da hier stark gerührt werden muss, um eine Aufkonzentration der aufgelösten Natrium-Boratphase oder ein Zusammenlagern der Glaspartikel zu vermeiden. Die geringere mechanische Stabilität zeigt sich unter anderem in der Verringerung der mittleren Partikelgröße durch Zerbrechen der Glaspartikel. Hierdurch nimmt auch die Materialausbeute ab, da die beim Auslaugen zerbrochenen kleinen Partikel nicht abgetrennt werden konnten und als Feinanteil im Auslaugemedium verbleiben. Die sehr hohe spezifische Oberfläche kann zudem der Säure eine große Angriffsfläche bieten, wodurch es zum verstärkten Auflösen des SiO<sub>2</sub>-Netzwerks kommen kann.

Der SiO<sub>2</sub>-Anteil in der Ausgangsglaszusammensetzung muss also eine möglichst hohe Adsorption von Wasser bei gleichzeitig ausreichender Stabilität vor allem während des Auslaugens gewährleisten. Um dabei eine gute Materialausbeute an Glaspartikeln bei ausreichenden Sorptionseigenschaften zu erhalten, wurde der Standard-SiO<sub>2</sub>-Anteil auf 50 MA% festgelegt und der Großteil der folgenden Untersuchungen mit einem SiO<sub>2</sub>-Anteil von 50 MA% im Ausgangsglas durchgeführt.

### 4.1.2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis

Neben Siliciumdioxid enthält das Ausgangsglas Boroxid und Natriumoxid in einem variierbaren Mengenverhältnis (siehe Abbildung 18). Neben diesem spielt aber auch der absolute Anteil dieser beiden Komponenten eine große Rolle. Übersteigt der Boroxidanteil 55 MA% oder ist der Natriumoxidanteil zu hoch oder zu niedrig, entmischt sich das Glas schon in der Schmelze in mehrere Phasen und wird instabil. Bei sehr geringem Anteil an Na<sub>2</sub>O ist zudem eine sehr hohe, großtechnisch nur schwer realisierbare, Schmelztemperatur nötig [HAM74].

Durch das Auslaugen mit Säuren sollten die beiden Komponenten komplett aus dem Glas entfernt werden. Da ein Restgehalt an Boroxid oder Natriumoxid in den Poren zum Beispiel die Sorption an der Oberfläche beeinflussen kann, ist es wichtig, die Mengen der Restgehalte dieser beiden Elemente zu bestimmen und mögliche Ursachen für deren Auftreten zu diskutieren.

Tabelle 4 zeigt die Restgehalte an Boroxid und Natriumoxid im porösen Glas als Funktion des B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnisses. Der Natriumoxidgehalt wurde nach einem Flusssäure-Aufschluss, der Boroxidgehalt nach einem alkalischen Schmelzaufschluss mittels Atomemissionsspektroskopie bestimmt (siehe Kapitel 6.1.10). Während das Natriumoxid fast vollständig aus dem Glas entfernt wurde, verbleibt ein beträchtlicher Anteil des Boroxids (bis zu 10,8 MA%) im Glas. Dafür gibt es mehrere Erklärungen. Zum einen kann es sich dabei um Entmischungsbereiche im SiO<sub>2</sub>-Gerüst handeln, die auf Grund ihrer Unzugänglichkeit von außen nicht ausgelaugt wurden. Weiterhin ist es möglich, dass durch die Schwefelsäure die Natrium-Boratphase nicht vollständig aufgelöst wurde oder die aufgelösten Stoffe nicht aus dem porösen Gefüge abtransportiert werden konnten. Auf Grund einer hohen Boratkonzentration im Auslaugemedium kann es auch zur Ablagerung von bereits gelöstem Boroxid kommen.

Die Restmenge an Boroxid nimmt mit steigendem Boroxid-Anteil in der Ausgangsglaszusammensetzung zu. Ausgehend von der Annahme, dass die Löslichkeit und Abscheiderate von Boroxid unabhängig von der Ausgangsglaszusammensetzung ist, ist es naheliegend, dass in der Siliciumdioxidphase eine sekundäre, tropfenförmige Boratphase vorliegt. Da diese auf Grund ihres Einschusses in die SiO<sub>2</sub>-Phase nicht mehr durch die Säure angegriffen und damit ausgelaugt werden kann, ergibt sich ein höherer Restgehalt an Boroxid im porösen Glas. Die Bildung dieser sekundären Boratphase kann entweder durch eine Sekundärentmischung oder durch eine unvollständige Entmischung zustande kommen. Wie Abbildung 23 zeigt (Erklärung siehe Seite 45), ist jedoch bei einem höheren Boroxid/Natriumoxid-Verhältnis die Phasentrennung weiter fortgeschritten, sodass die

## Ergebnisse und Diskussion

---

Sekundärentmischung als Ursache für den steigenden Restanteil an Boroxid wahrscheinlich ist. Um diese Hypothese zu überprüfen, könnten SAXS-Messungen an Modellproben durchgeführt werden.

Die chemische Analyse von weiteren porösen Gläsern hat gezeigt, dass mit steigendem Porendurchmesser der Restgehalt von Boroxid und Natriumoxid in gleichem Maße steigt. Größere Poren entstehen durch höhere Temperaturen bei der Entmischung (siehe 4.2.1). Bei höherer Temperatur kommt es zur verstärkten Bildung von Sekundärentmischungen, (siehe Seite 15) also zur Ausbildung von weiteren Entmischungsbezirken innerhalb der Phasen. Der steigende Anteil nicht herausgelöster Natrium-Boratanteile ist also ein weiteres Indiz dafür, dass sich im Siliciumoxidnetzwerk noch verteilte Natrium-Boratphase befindet, welche auf Grund der Unzugänglichkeit nicht von dem Auslaugemedium aufgelöst werden kann.

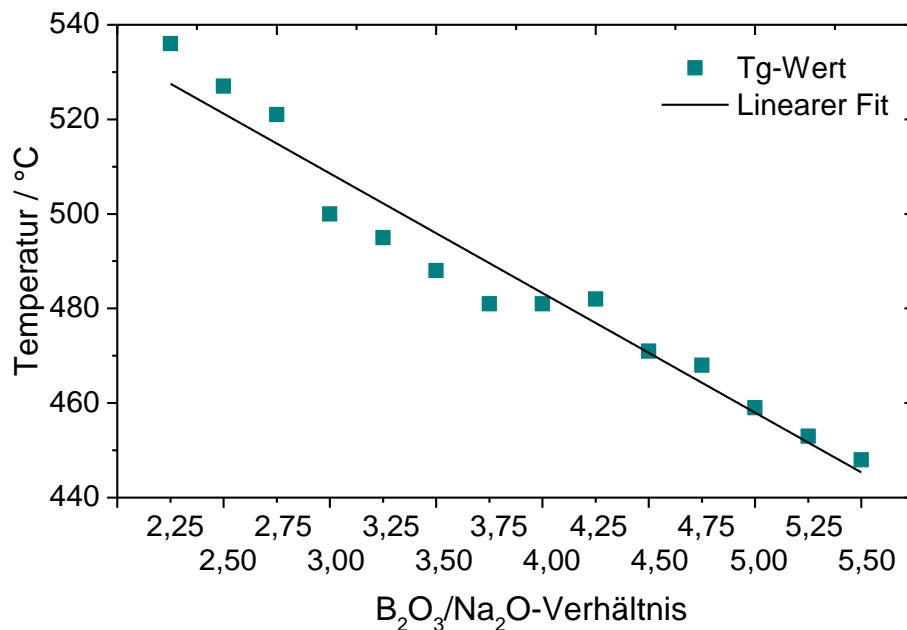
**Tabelle 4** Chemische Analyse von entmischten (550 °C, 2 Stunden) und ausgelaugten (1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 Stunde, 90 °C) Gläsern (Pulver) mit steigendem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis (SiO<sub>2</sub>-Anteil 50 MA%).

| Probenbeschreibung<br>B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zu Na <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> /<br>MA% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /<br>MA% | Na <sub>2</sub> O /<br>MA% |
|--|---------------------------|--|----------------------------|
| 4,50   | 85,7                      | 6,5                                    | 0,2                        |
| 4,75   | n. b.                     | 5,6                                    | 0,1                        |
| 5,00   | n. b.                     | 9,8                                    | 0,4                        |
| 5,25   | n. b.                     | 10,0                                   | 0,4                        |
| 5,50   | n. b.                     | 10,8                                   | 0,4                        |

Der Einfluss der beiden Komponenten Boroxid und Natriumoxid auf die Entmischung soll im folgenden Kapitel genauer untersucht werden. Da die Entmischung als Diffusionsvorgang stark temperaturabhängig ist und erst dann abläuft, wenn die Viskosität des Glases einen bestimmten Wert unterschreitet, kann die Transformationstemperatur einen Hinweis darauf geben, wie sich das Verhältnis von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Na<sub>2</sub>O auf den Verlauf der Entmischung auswirkt.

Wie Abbildung 23 zeigt, nimmt mit steigendem Verhältnis von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Na<sub>2</sub>O die Transformationstemperatur ab. Eigentlich zählt Boroxid im Gegensatz zu Natriumoxid zu den Netzwerkbildnern. In Gegenwart von SiO<sub>2</sub>, welches ein sehr festes Netzwerk verursacht, ist es aber unwahrscheinlich, dass beigemischtes Boroxid das Netzwerk noch weiter stabilisiert. Durch den Einbau von Bor in ein SiO<sub>2</sub>-Netzwerk wird dieses also aufgelockert. Aus der Literatur bekannt ist, dass Boroxid bei einem bestimmten Anteil an SiO<sub>2</sub> im Glas von einem Netzwerkbildner zu einem Netzwerkwandler wird [SHI87][ZHA04]. Da aber eine steigende Beimischung von Boroxid im Vergleich zu Natriumoxid bei gleichbleibendem SiO<sub>2</sub>-Anteil eine

geringere Transformationstemperatur verursacht, konnte erstmals gezeigt werden, dass im Fall der Vycor<sup>®</sup>-Gläser der eigentliche Netzwerkbildner Boroxid das Glasnetzwerk sogar noch stärker auflockert als der eigentliche Netzwerkwandler Natriumoxid. Mit Erhöhung des  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnisses von 2,25 auf 5,5 werden ungefähr 8 MA% mehr Boroxid dem Glas beigemischt. In diesem Bereich nimmt die Transformationstemperatur um ca. 90 °C ab. Die Variation des  $SiO_2$ -Anteils um 10 % (siehe Kapitel 4.1.1) ändert dagegen die Transformationstemperatur nur um ca. 8 °C. Somit hat das Verhältnis von Boroxid zu Natriumoxid und die damit einhergehende Netzwerkauflockerung einen deutlich größeren Einfluss auf die Entmischungstemperatur als der  $SiO_2$ -Anteil an sich.



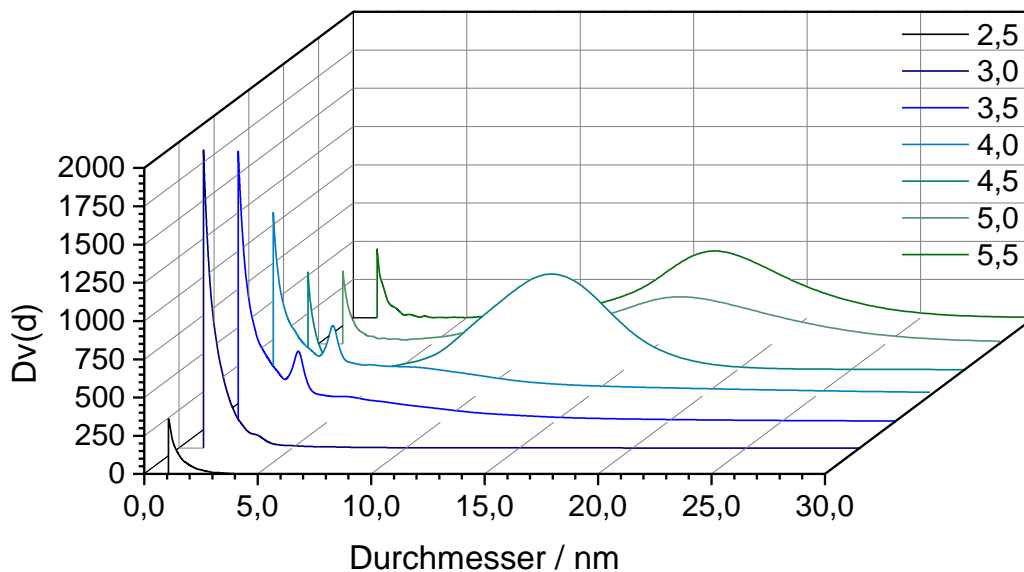
**Abbildung 23** Transformationstemperatur bei steigendem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis (bestimmt mittels DTA-TG, Messmethode und Fehlerabschätzung siehe Kapitel 6.1.1),  $SiO_2$ -Anteil: 50 MA%.

Die Transformationstemperatur (Tg) entspricht dem ersten Einsetzen des Fließverhalten von Gläsern bzw. Schmelzen und kann damit zur Beschreibung von Transportcharakteristika eines Materials beitragen [GRA07]. Unterhalb von Tg kann man ein Glas noch als Festkörper betrachten, oberhalb von Tg dagegen als eine (zunächst zähflüssige) Schmelze. Bei Temperaturen kleiner als die Transformationstemperatur sind alle Bewegungsvorgänge in einem Glas diffusiver Natur, über Tg können auch nicht-diffusive Transportvorgänge auftreten. Aus diesem Grund ist der Tg ein guter Anhaltspunkt, um auf die Entmischungskinetik bei gegebener Temperatur zu schließen, sodass durch die Einordnung der Transformationstemperatur die Entwicklung der Porenstruktur vorab abgeschätzt werden kann. Dies wird beispielhaft durch Abbildung 24 belegt. Aufgetragen ist die mittels Stickstoffsorption bestimmte Porengröße bzw. deren Äquivalentdurchmesser (siehe Kapitel 6.1.6 BJH-Methode) in Abhängigkeit des  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnisses. Bei sehr geringem  $B_2O_3$ -

## Ergebnisse und Diskussion

Anteil, ist nur ein Peak bei 1,1 nm zu erkennen, welcher durch monodisperses Silicia verursacht wird. Bei höheren  $B_2O_3$ -Anteilen, bei denen die Gläser eine niedrigere Transformationstemperatur aufweisen, ist die Schmelze mobiler und es bilden sich somit größere Poren, die bis zu 25 nm groß sind, aus.

Bei einem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis von 2,5 bildet sich eine sehr feine Primärentmischung. Das Glasnetzwerk ist sehr stabil. Befindet sich mehr Boroxid in der Ausgangsglaszusammensetzung, wird das Glasnetzwerk aufgelockert,  $T_g$  wird kleiner und bei einer gegebenen Temperatur von 550 °C kommt es zur Entmischung, wodurch, nach der Auslaugung, die Durchdringungsstruktur freigelegt wird. Der Porendurchmesser wächst mit steigendem Boroxidgehalt, sodass bei einem Verhältnis von  $B_2O_3$  zu  $Na_2O$  von 5,5 Porengrößen bis zu 18 nm erhalten werden können. Wie aus Abbildung 23 zu erwarten, ist die Entmischung und damit die Vergrößerung der Poren bei gegebener Temperatur bei einem höheren  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis weiter fortgeschritten. Der  $T_g$  erlaubt also eine Einschätzung über den Grad der Entmischung und damit über die Entwicklung der Porengröße bei gegebener Temperatur.



**Abbildung 24** Porengrößenverteilung bei steigendem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis,  $SiO_2$ -Anteil: 50 MA% (Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l  $H_2SO_4$ , 1 Stunde, 90 °C).

Der Peak um 1 nm, welcher für die Lücken zwischen dem fein dispersen Siliciumdioxid steht, nimmt ab einem Verhältnis von 3,0 stetig und deutlich ab. Durch die größeren Poren kann das feindisperse Siliciumdioxid besser abtransportiert werden, sodass der Anteil an fein verteilten Siliciumdioxidpartikeln in den Porenkanälen kleiner wird.

Um den Einfluss von  $B_2O_3$  und  $Na_2O$  und deren Verhältnis auf die Entmischung, aber vor allem auf das resultierende Porengefüge und die Sorption zu untersuchen, wurden Vycor<sup>®</sup>-Gläser mit steigendem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis, aber identischen  $SiO_2$ -Gehalt und identischen

Entmischungsbedingungen (538 °C, 2 Stunden) und Auslaugebedingungen (1,50 mol/l Schwefelsäure, 1 Stunde, 90 °C), hergestellt. Tabelle 5 zeigt die aus der Helium-Pyknometrie und der Stickstoffsorption bestimmten Porositäten. Der Beginn des Vycor®-Entmischungsbereiches im Phasendiagramm liegt ungefähr bei einem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis von 2,0. Dies lässt sich auch an der niedrigen Porosität bei 2,5 erkennen. Mit steigendem Verhältnis nimmt die Porosität zu, bis bei 4,0 ein Plateau erreicht wird. Diese Entwicklung bestätigt die aus der Literatur bekannte zunehmende Entmischungsneigung hin zur Lage der Anomaliegeraden [GRJ54][HUE12].

**Tabelle 5** Porosität (bestimmt mittels Stickstoffsorption und He-Pyknometrie) von Gläsern mit steigendem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis, SiO<sub>2</sub>-Anteil: 50 MA% (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis | Porosität / % |
|---|---------------|
| 2,5   | 10            |
| 3,0   | 33            |
| 3,5   | 31            |
| 4,0   | 46            |
| 4,5   | 49            |
| 5,0   | 44            |
| 5,5   | 45            |

Abbildung 25 zeigt die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit vom B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis der oben genannten Gläser. Die spezifische Oberfläche ist am größten, wenn Boroxid und Natriumoxid in einem Verhältnis von 3,25 im Ausgangsglas vorliegen. Würde die spezifische Oberfläche ausschließlich auf der Porosität basieren, würde hier eine Diskrepanz zu Tabelle 5 auftreten. Die Erklärung liegt in der Porengröße: Je höher das Verhältnis von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Na<sub>2</sub>O ist, desto geringer ist die entsprechende Transformationstemperatur (siehe Abbildung 23). Dies bedeutet, dass die Entmischung bei gegebener Temperatur schon weiter fortgeschritten ist als bei Gläsern mit höherem T<sub>g</sub> und dementsprechend geringerem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis. Mit fortschreitender Entmischung nimmt auch der Porendurchmesser zu. Ein Material mit größeren Poren weist aber eine kleinere spezifische Oberfläche auf. Dies erklärt, dass sich bei dem porösen Vycor®-Glas mit einem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis von 3,25 im Vergleich zu dem Glas mit 4,5 erst bei höherer Temperatur das Porengefüge vergrößert und deshalb das System bei einer Temperatur von 538 °C eine hohe spezifische Oberfläche aufweist. Mit kleiner werdendem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis wird diese, bedingt durch den kleineren Porendurchmesser, durch die geringere Porosität (siehe Tabelle 5) überlagert.

## Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend ist bei einer Entmischungstemperatur von 538 °C die höchste spezifische Oberfläche bei 3,25 zu notieren, bei niedrigerer Temperatur verschiebt sich diese auf Grund des Zusammenspiels aus Porengröße und Porosität zu höheren  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnissen. Diese Entwicklung kann auch durch die Ergebnisse auf Seite 62 und 63 bestätigt werden.

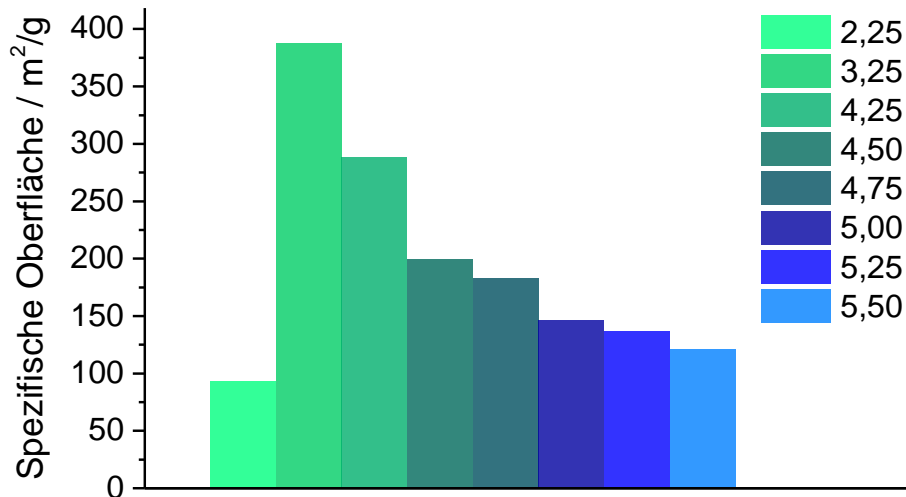


Abbildung 25 Spezifische Oberfläche (aus Stickstoffsorption) bei konstantem  $SiO_2$ -Anteil von 50 MA% und variierendem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l  $H_2SO_4$ , 90 °C, 1 Stunde).

Ebenso wie die Stickstoffsorption zur Charakterisierung der Oberfläche wird die Wassersorption bei variierender Luftfeuchtigkeit sowohl durch die Porosität als auch durch die Porengröße bzw. deren Verteilung bestimmt. In Abbildung 26 ist die auf einen gemeinsamen Bezugspunkt normierte Massenänderung als Funktion der Luftfeuchtigkeit und des  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnisses aufgetragen.

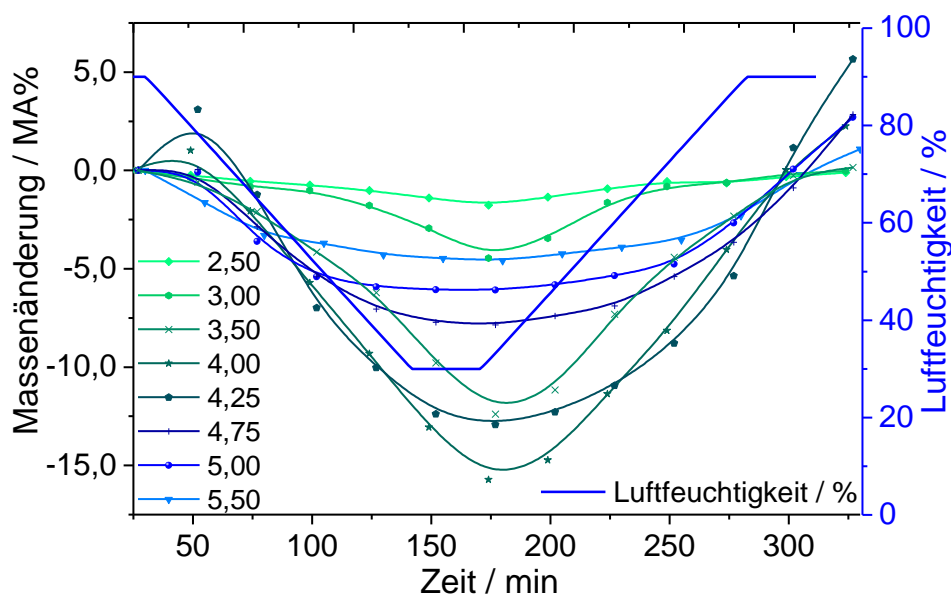
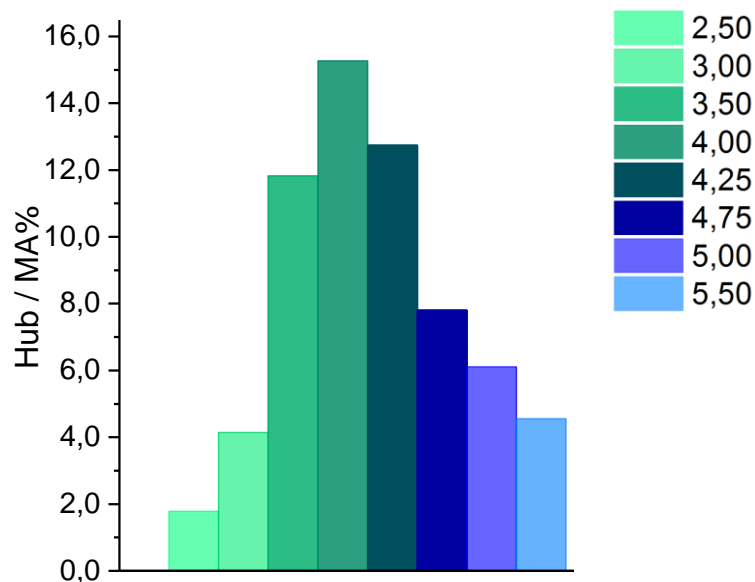


Abbildung 26 Zyklisierung (25 °C, 90 % - 30 % - 90 % r. L.) von porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläsern mit steigendem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis,  $SiO_2$ -Anteil: 50 MA%, (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l  $H_2SO_4$ , 90 °C, 1 Stunde).



Das Diagramm verdeutlicht, dass sowohl die Wasseraufnahme als auch der Massenhub (Differenz zwischen Massenmaximum und Massenminimum) (siehe Abbildung 27) ein Maximum bei einem bestimmten  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis aufweisen. Interessanterweise liegt dieses bei einem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis von 4,0 und damit zwischen dem Glas mit der maximalen Porosität (4,5) und dem mit der größten spezifischen Oberfläche (3,25). Diese Probe weist eine Porengröße von ungefähr 4 nm auf und hat eine sehr enge Porenweitenverteilung. Der Hub und damit die eigentliche Feuchteregulierung ist ein dynamisches Zusammenspiel aus Adsorption und Desorption. Damit ist nicht nur eine hohe Wasseraufnahmemenge, hervorgerufen durch kleine Poren, sondern auch die Speicherung und die Wasserabgabe, getriggert durch große Poren, entscheidend. Folglich muss also das Porensystem im Hinblick auf den Porenradius (siehe Kapitel 4.2.1 Entmischungstemperatur) und die Porosität (siehe v. a.  $SiO_2$ -Anteil in Kapitel 4.1.1) optimiert werden. Das Verhältnis von  $B_2O_3$  zu  $Na_2O$  beeinflusst das Porengefüge durch den unterschiedlichen Fortschritt der Entmischung bzw. der Porenbildung bei gegebener Temperatur, jedoch wird dieser Effekt zum Teil durch die Entmischungstemperatur überlagert (siehe Kapitel 4.2). Die zeitliche Verzögerung, nachdem das Massenminimum nach Erreichen des Feuchtigkeitsminimums bei 30 % detektiert werden kann, beträgt bei allen Proben ca. 30 Minuten. Das Massenminimum wird dabei bei Proben, die viel Wasser abgeben, etwas später erreicht. Ein Grund dafür sind vermutlich stärkere Kapillarkräfte auf Grund kleinerer Poren.



**Abbildung 27** Massenhub aus Zyklisierungsexperimenten (siehe Abbildung 26) (25 °C, 90 % - 30 % - 90 % r. L.) von porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläsern mit steigendem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis bei konstantem  $SiO_2$ -Anteil (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l  $H_2SO_4$ , 90 °C, 1 Stunde).

### 4.1.3 Formgebung

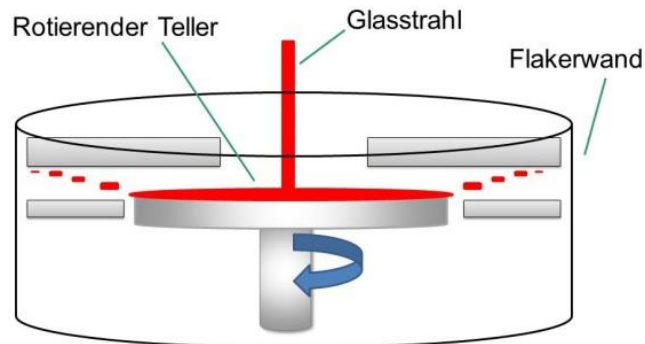
Die Untersuchungen der Grundeigenschaften des porösen Vycor<sup>®</sup>-Glases im Hinblick auf die Variation der Glaszusammensetzung zeigten eine prinzipielle Eignung als Feuchteregulierungsmaterial. Ausgehend von diesen Ergebnissen soll im Folgenden die Form der Glaspartikel und deren Größe näher untersucht werden, da sich diese Größen sowohl auf die Feuchteregulierungseigenschaft als auch auf die Verarbeitbarkeit im Putz auswirken können.

Ein großer Vorteil von porösem Glas, hergestellt nach dem Vycor<sup>®</sup>-Verfahren, gegenüber porösen Keramiken, Zeolithen etc. ist die Möglichkeit, das Glas direkt aus der Schmelze in verschiedene Formen bringen zu können. Hierbei bieten sich mehrere für die spätere Anwendung angepasste Formen an. Neben verschiedenen Pulvergrößen und Verteilungen sind hier insbesondere Fasern und Flakes zu nennen. Für die angedachten Bauanwendungen eignet sich hierbei vor allem die Form der Flakes. Flakes sind Partikel mit einem sehr großen Verhältnis von Durchmesser zu Dicke. Sie zeigen im Vergleich zu sphärischen Partikeln in Suspensionen, wie z. B. in Wandfarben, ein geringeres Absinkverhalten und neigen weniger zur Bildung von Agglomeraten. Des Weiteren richten sich Flakes auf Grund von Scherkräften beim Auftragen auf die Wand mit Pinsel oder Raketel parallel zur Oberfläche aus und bieten damit eine große Fläche zur Adsorption von Feuchtigkeit aus der Luft. Sowohl bei der Verarbeitung als auch beim applizierten Wandanstrich besteht bei Flakes im Gegensatz zu sphärischen oder anisotropen Partikeln eine geringere Gefahr der Lungengängigkeit. Gerade die hier untersuchten Flakes mit einer Dicke von ca. 10 µm und einem Durchmesser von bis zu 300 µm gelangen nicht über die Luftröhre in die Atemwege. Des Weiteren weisen Flakes ein hohes Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis auf, wodurch kürzere Diffusionszeiten und damit eine schnellere Reaktion der porösen Flakes auf Feuchtigkeitsänderungen im Raum erreicht werden könnten.

Zur Herstellung von Glasflakes eignet sich neben dem Aufblasen von Lamellen aus der glasbildenden Schmelze vor allem für die Fertigung größerer Mengen ein Rotationsflaker [WAT88]. Die Glasflakes für diese Arbeit wurden mit einem Rotationsflaker hergestellt, welcher im Projekt „ForGlas“ in Zusammenarbeit zwischen der Universität Bayreuth und der Firma Eckart entwickelt wurde. Der Aufbau dieses Flakers ist in Abbildung 28 schematisch skizziert.

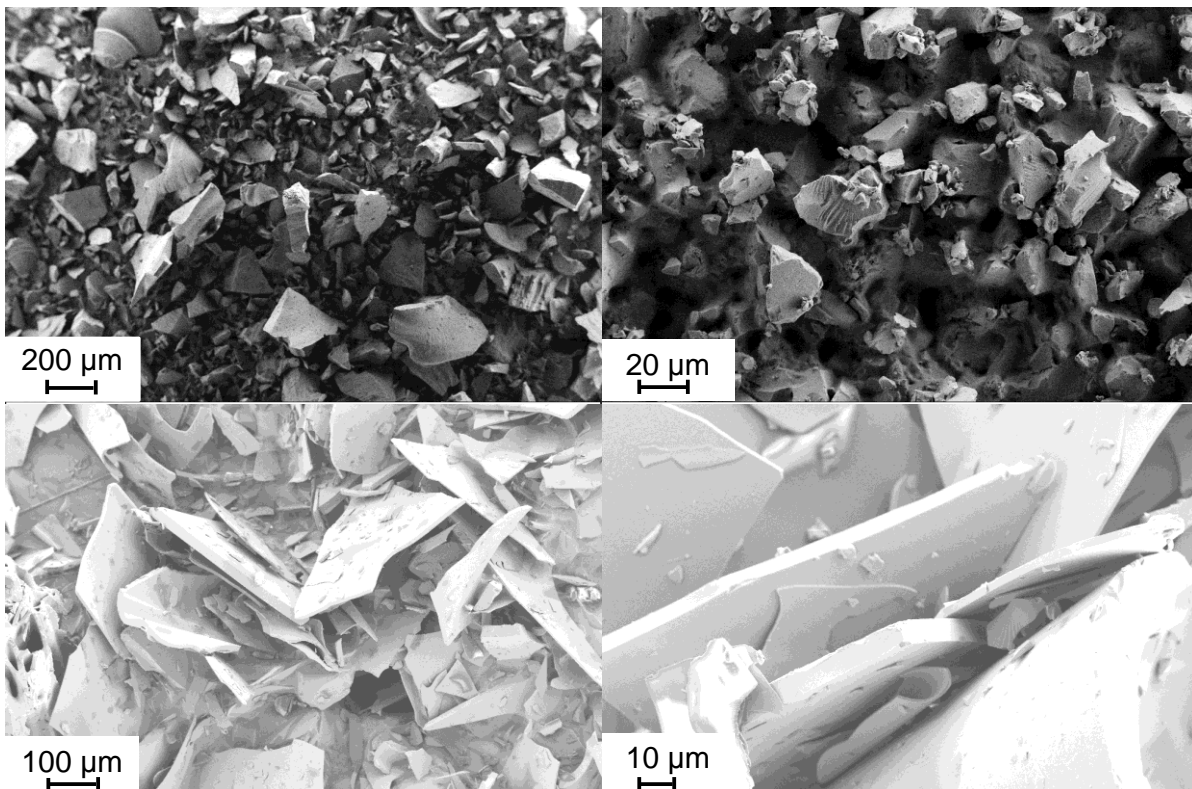
Der Flaker wird unter dem Auslass der Schmelzwanne positioniert. Direkt aus dem Schmelztiegel wird die glasbildende Schmelze auf einen rotierenden Teller aus hochtemperaturbeständigem Stahl gegossen (Glastemperatur: 957 °C). Durch die Rotation (6000 U/min) wird die Schmelze nach außen geschleudert und es entstehen dünne Lamellen. Auf dem Weg hin zur kalten Edelstahlwand wird die Transformationstemperatur

des Glases unterschritten und die Lamellen zerbrechen durch den Aufprall an der Wand. Die entstehenden Flitter werden direkt abgesaugt und aufgefangen. Durch anschließendes Mahlen und Sieben können die Glasflakes auf den gewünschten Enddurchmesser zerkleinert und nach Größe sortiert werden.



**Abbildung 28** Rotationsflaker (schematisch) zur Herstellung von Glasflakes.

In Abbildung 29 sind REM-Aufnahmen von isotropen Partikeln unterschiedlicher Partikelgrößen und Glasflakes gezeigt. Auffällig ist die sehr geringe Dicke der Flakes im Vergleich zum großen Durchmesser. Die Flakes wurden durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 360  $\mu\text{m}$  von groben Bestandteilen getrennt. Da keine weiteren Abtrennungen durchgeführt wurden, ist ein großer Anteil an Feinfraktion zu erkennen. Die Dickenverteilung der Glasflakes ist im Anhang ab Seite 166 aufgeführt.



**Abbildung 29** REM-Aufnahmen von anisotropen Glaspartikeln mit unterschiedlichem Durchmesser (links oben:  $D_{50} = 80 \mu\text{m}$ , rechts oben:  $D_{50} = 8 \mu\text{m}$ ) und Glasflakes mit einer Dicke von 5  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  und Durchmessern bis 300  $\mu\text{m}$ . (unten)

## Ergebnisse und Diskussion

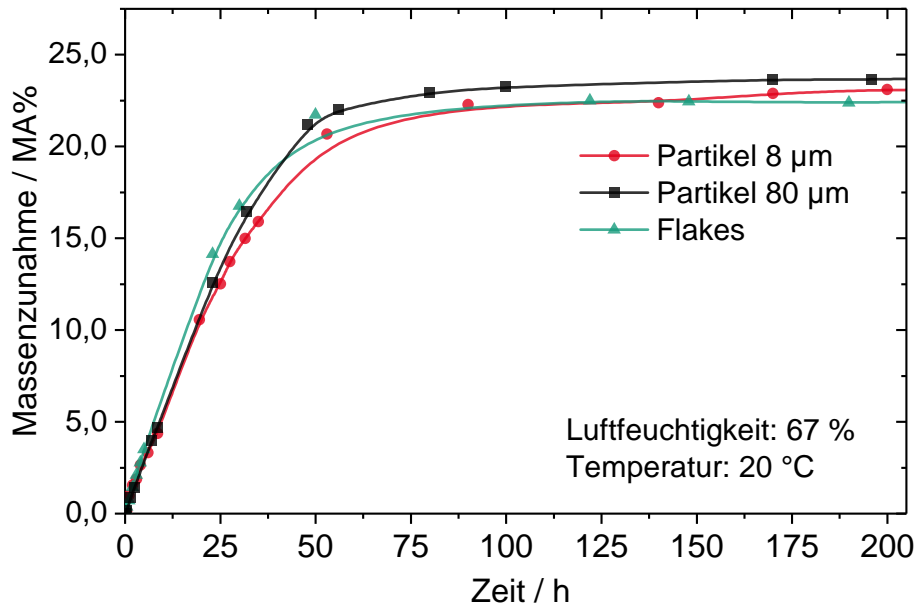
Die Glasflakes wurden in einem Minimelter erschmolzen und, wie oben beschrieben, geflakt. Dieser Minimelter hat ein Volumen von 50 Liter und ist mit keramischem Feuerfestmaterial ausgekleidet [AKH10]. Die Beheizung der Schmelze erfolgt elektrisch über Molybdänelektroden. Für die Herstellung der Glaspulver wurde das Gemenge in einem induktiv beheizten Platintiegel erschmolzen, zwischen zwei Messingplatten abgepresst, um einer ungleichmäßigen Abkühlung vorzubeugen, und anschließend in einer Planeten- bzw. Scheibenschwingmühle vermahlen. Tabelle 6 zeigt die Zusammensetzung der Glasflakes und der Glaspulver im Vergleich zur theoretischen (anhand der eingesetzten Rohstoffe berechneten) Glaszusammensetzung. Für Siliciumdioxid sind die theoretischen Werte in guter Übereinstimmung mit den Messwerten. Der Anteil an Boroxid ist im Glas geringer als berechnet. Dies liegt vor allem an dem, im Vergleich mit anderen Glaskomponenten, relativ niedrigen Dampfdruck von Boroxid, weshalb dieses im Tiegel bei einer Schmelztemperatur von 1350 °C in geringem Maße verdampft. Der Verdampfungsverlust von Boroxid bei der Herstellung von Glasflakes im Minimelter ist auf Grund der längeren Schmelzzeit höher. Ein ähnliches Abdampfen, wenn auch etwas abgeschwächt, kann bei Na<sub>2</sub>O beobachtet werden. Bei den Glasflakes können Verunreinigungen von Aluminiumoxid und Zirkonoxid detektiert werden. Diese stammen vom Feuerfestmaterial der Glaswanne und lassen sich nicht vollständig vermeiden, durch die Wahl der richtigen Rohstoffe und geringere maximale Schmelztemperaturen jedoch deutlich reduzieren.

**Tabelle 6** Chemische Zusammensetzung der hergestellten Vycor®-Gläser mittels ICP-OES.

| Komponenten                    | Soll-Zusammensetzung / MA% | Ist-Zusammensetzung / MA% |            |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------|
|                                |                            | Glasflakes                | Glaspulver |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -                          | 2,35                      | 0,02       |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 41,3                       | 37,2                      | 39,5       |
| CaO                            | -                          | 0,03                      | 0,02       |
| Na <sub>2</sub> O              | 8,7                        | 8,01                      | 8,88       |
| SiO <sub>2</sub>               | 50,0                       | 51,0                      | 50,3       |
| ZrO <sub>2</sub>               | -                          | 1,37                      | -          |

Neben den mechanischen und applikativen Verbesserungen des Putzes durch die Glasflakes im Vergleich zu anisotropen Partikeln soll auch der Einfluss der Partikelgröße bzw. der Partikelform auf die Sorption von Wasserdampf untersucht werden. Abbildung 30 zeigt dazu exemplarisch die Wasseraufnahme von trockenen porösen Gläsern, welche sich lediglich durch ihre Größe und Form unterscheiden. Im Rahmen der Messungenauigkeit

(siehe Kapitel 6.1.7) kann eine identische Wasseraufnahme bei konstanten Bedingungen (67 % r. L.) beobachtet werden. Dies ist eine Folge der identischen Porengröße und spezifischen Oberfläche. Die maximale Wasseraufnahme ist demnach nicht abhängig von der Partikelgröße oder -form.



**Abbildung 30** Wasseraufnahme von anisotropen Vycor<sup>®</sup>-Glas-Partikeln bzw. Glasflakes unter konstanten Bedingungen (20 °C, 67 % r. L.) Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

In Abbildung 31 ist das Zyklisierungsverhalten der Gläser während eines Herbsttages in einem Wohnraum aufgetragen. Die gesamte Messzeit betrug insgesamt 12 Stunden. Die für einen Tagesverlauf typischen Änderungen der r. L. und der Temperatur wurden also gestaucht, sodass die in 1 Stunde auftretenden Änderungen innerhalb von 30 Messminuten realisiert wurden. Normiert zeigen die kleinen Partikel und die Flakes eine identische Wasseraufnahme, die großen Partikel adsorbieren, nach der eigentlichen Konditionierung, kaum noch Wasser aus der Luft. Ungefähr eine halbe Stunde nach Absinken der Luftfeuchtigkeit beginnt auch die Desorption an der Glasoberfläche. Hierbei geben die porösen Glasflakes deutlich mehr Wasser ab als die isotropen Partikel. Nachdem die Luftfeuchtigkeit wieder ansteigt, adsorbieren die porösen Gläser nach ca. 30 Minuten wiederum das Wasser aus der Luft. Vergleichend mit Abbildung 30 zeigt sich, dass die Partikelgröße und -form zwar keinen Einfluss auf die maximale Wasseraufnahme hat, dafür aber auf die Kinetik der Adsorption und Desorption. Auf Grund der langen Zeitskala bei der reinen Wasseraufnahme lässt sich dort dieser Effekt nicht beobachten. Beim Zyklisierungsversuch dagegen zeigen die Glasflakes eine größere Steigung der Massenabgabe bzw. -zunahme. Die Glasflakes, weisen auf Grund des Aspektverhältnisses eine größere äußere Oberfläche auf, die direkt mit der Umgebung wechselwirken kann, ohne dass das adsorbierte Wasser durch Porenkanäle in das Partikelinnere transportiert werden

## Ergebnisse und Diskussion

muss. Die porösen Glasflakes reagieren damit schneller auf Luftfeuchtigkeitsschwankungen, auch wenn die maximal adsorbierte bzw. desorbierte Wassermenge sich nicht unterscheidet. Einen ähnlichen Einfluss bei Stickstoffsorptionsmessungen zeigte C. Reichenbach, jedoch nur für die Partikelgröße [REI13]. Eine Untersuchung der Partikelform, also eines unterschiedlichen Aspektverhältnisses bei gegebener mittlerer Teilchengröße, wurde nicht durchgeführt.

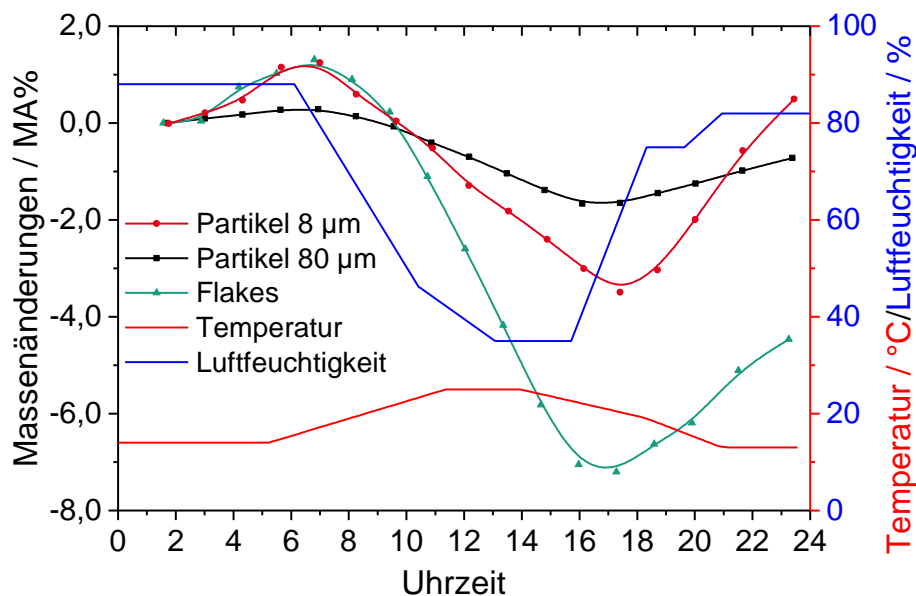
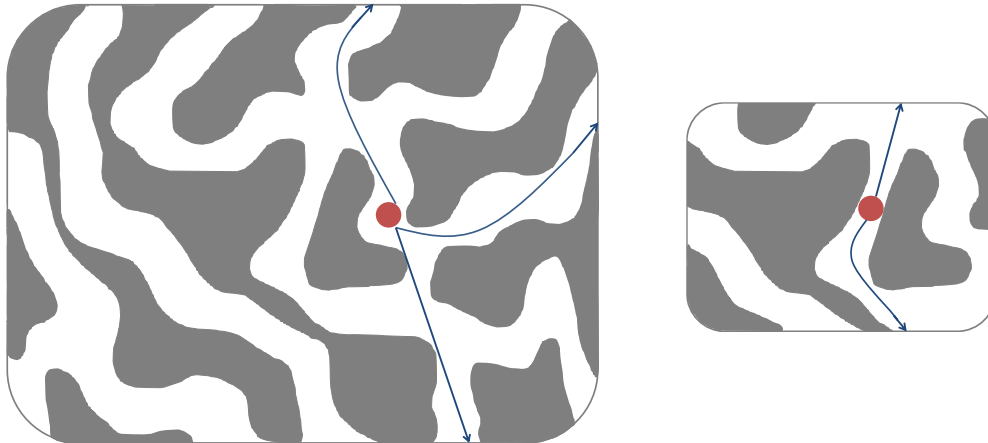


Abbildung 31 Zyklisierung bei 25 °C in Abhängigkeit von der Partikelform bzw. -größe (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde)

Der Einfluss der Diffusionswege zeigt sich auch beim Auslageverhalten. Die chemische Analyse von porösen Gläsern mit steigendem Partikeldurchmesser zeigt, dass nach identischer Auslagedauer kleinere Partikel (8 µm) weniger Restgehalt an Boroxid und Natriumoxid enthalten als größere Partikel (160 µm). Dies kann gut über die unterschiedlich langen Diffusionswege erklärt werden und bestätigt damit die These, dass die Auslaugung, zumindest bei ausreichend hoher Säurekonzentration, diffusionskontrolliert verläuft [SHI72]. Der Weg des reinen Auslaugemediums von der Lösung hin zur Grenzfläche durch die poröse Glasschicht, als auch der Weg hydratisierten Produkte hin zur Oberfläche, ist bei kleineren Partikeln deutlich kürzer (siehe Abbildung 32).



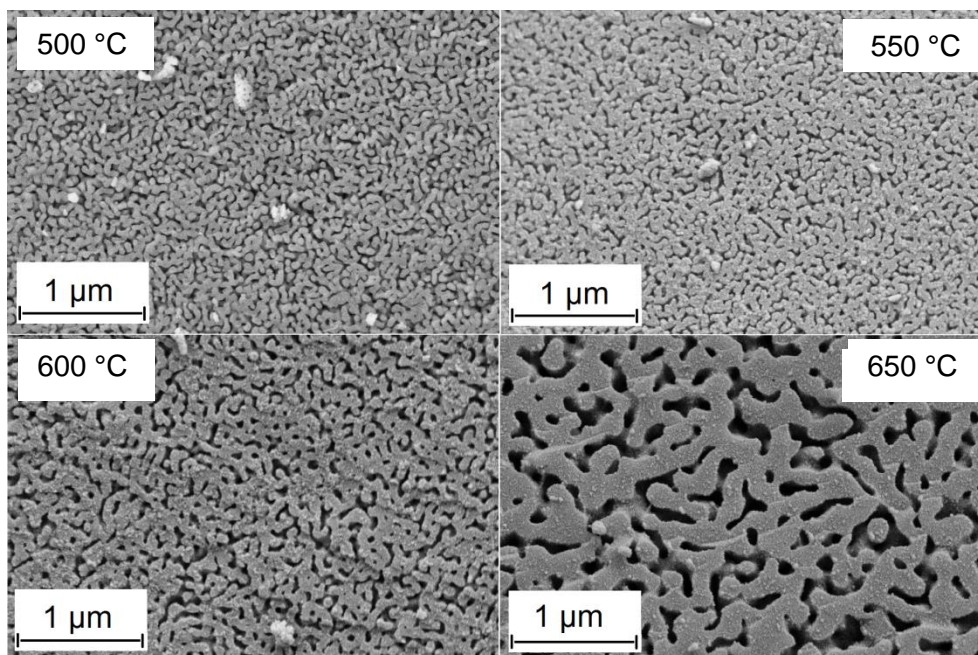
*Abbildung 32 Skizzierter Vergleich der Diffusionswege eines Teilchens (rot) in einem großen Partikel (links) und einem kleinen Partikel (rechts). (Das Gefüge ist in der Realität mehrere Größenordnungen kleiner als die Partikelgröße).*

Auf den Vollständigkeitsgrad der Auslaugung haben auf der einen Seite die direkten Auslaugebedingungen (Medium, Konzentration, Zeit, Temperatur, Rühren) maßgeblichen Einfluss (siehe Kapitel 4.3). Aber auch andere Parameter, wie die Zusammensetzung, der Grad der Entmischung sowie die Größe und Geometrie der Partikel beeinflussen die Diffusionswege, und damit bei einer endlichen Auslaugezeit den Grad der Auslaugung. Eine genauere Betrachtung der für die Auslaugung relevanten Parameter erfolgt in Kapitel 4.3.

### 4.2 Variation der Entmischungsbedingungen

#### 4.2.1 Temperaturabhängigkeit

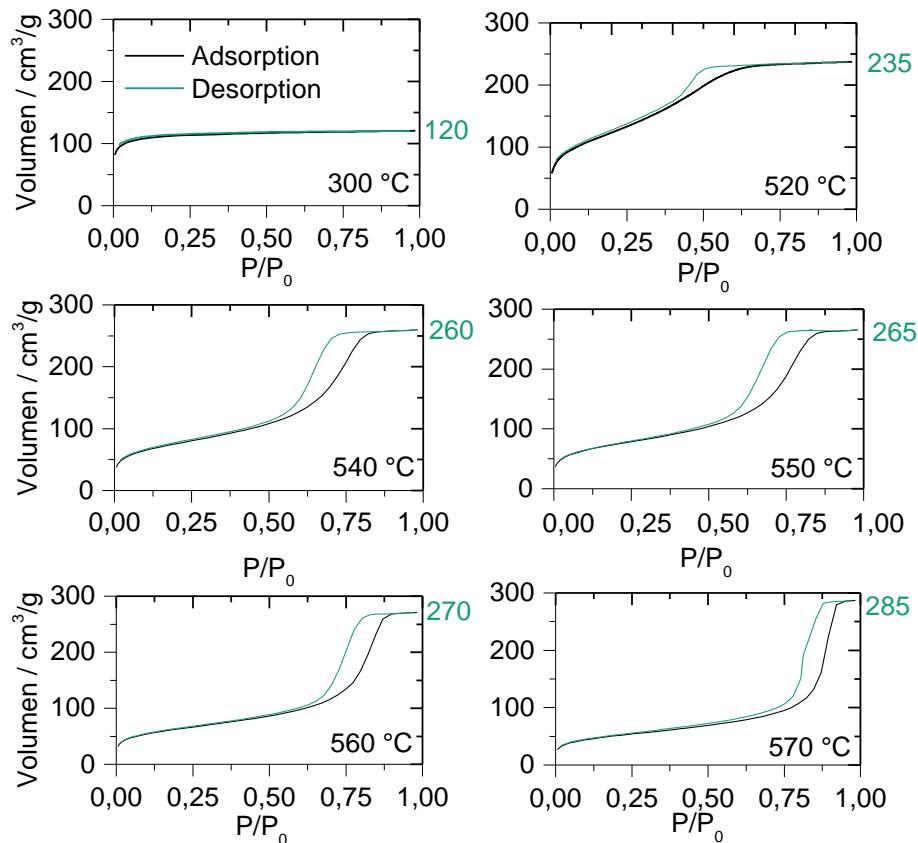
Die Porengröße und damit verbunden die spezifische Oberfläche werden vor allem durch die Entmischungsbedingungen bestimmt. Bei der Entmischung wird eine Phasentrennung in eine siliciumdioxid-reiche und eine natriumborat-reiche Phase erzeugt bzw. verstärkt. Die Temperatur und die Dauer der Temperaturbehandlung bestimmen die Größe der Entmischungsbezirke und die Vollständigkeit der Phasentrennung. Abbildung 33 zeigt anhand von REM-Bildern die Vergrößerung des Porengefüges mit steigender Entmischungstemperatur. Die Geometrie der Poren bleibt erhalten. Die Phasentrennung verläuft nach einer spinodalen Entmischung (siehe Kapitel 3.2.2). Diese wird auch als Bergauf Diffusion bezeichnet und ist endotherm. Bei höherer Temperatur wird mehr Energie in das Glas eingebracht und die zu Beginn kleinen Entmischungsbezirke wachsen durch ein Zusammendiffundieren aus der Umgebung zu wenigen großen Entmischungsbezirken an. Dieser Vorgang erklärt auch das beobachtete Durchdringungsgefüge, welches sich deutlich von tropfenförmigen Poren, wie sie z. B. durch Keimwachstum entstehen, unterscheidet.



*Abbildung 33 REM-Aufnahmen des Porengefüges bei steigender Entmischungstemperatur (500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 2 Stunden) (Zusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).*

Die Vergrößerung der Glasstruktur wurde über Stickstoffsorptionsmessungen quantifiziert. Exemplarisch sind in Abbildung 34 sechs Isothermen von porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläsern abgebildet, welche bis auf eine unterschiedliche Entmischungstemperatur identisch sind. Anhand des Isothermenverlaufs, der Hysteresen und der Endpunkte soll die Entwicklung des Porengefüges beschrieben werden.





**Abbildung 34** Stickstoffsorptionsisothermen von porösen Glasflakes (Auslaugung: 1,50 mol/l  $H_2SO_4$ , 90 °C, 1 Stunde) in Abhängigkeit von der Entmischungstemperatur (Dauer: 2 Stunden) (Glaszusammensetzung: 50 MA%  $SiO_2$ ,  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis: 4,75) Die in grün geschriebenen Werte entsprechen dem Endvolumen der Stickstoffsorption und sind in  $cm^3/g$  angegeben.

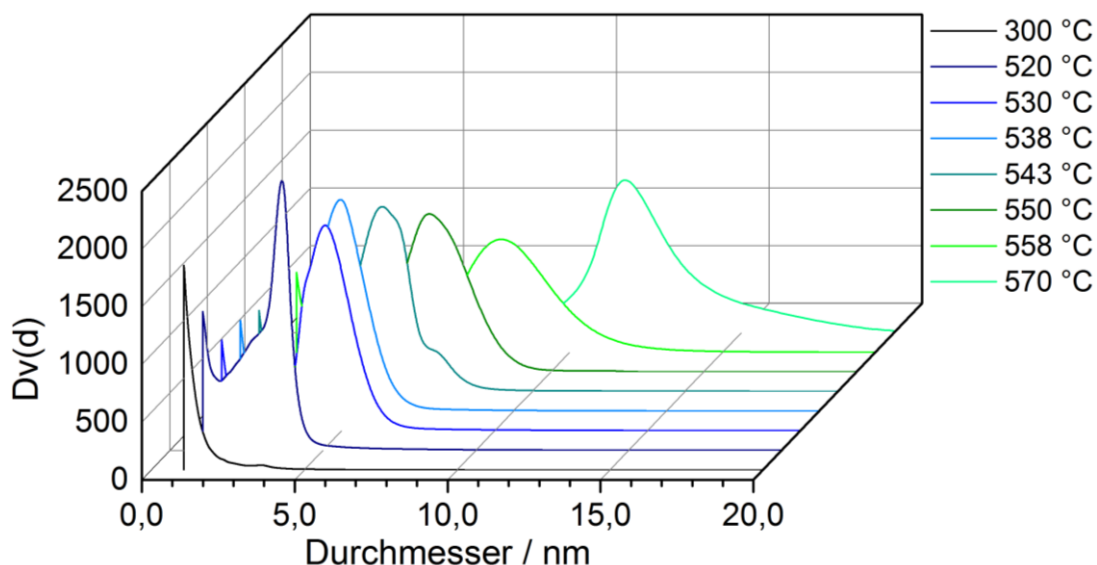
Bei 300 °C ist im niedrigen Druckbereich ein Anstieg zu erkennen, welcher der starken Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkung in Mikroporen zugeschrieben werden kann. Dies und der anschließende lange horizontale Verlauf über einen großen Druckbereich sind charakteristisch für Typ I Isothermen (siehe Kapitel 6.1.7). Auch wenn ein weiterer Anstieg bei  $p/p_0 \rightarrow 1$ , der auf die Bildung einer Monolage hinweisen würde, nicht zu erkennen ist, so ist trotzdem davon auszugehen, dass ein Siliciumdioxidnetzwerk mit Mikroporen vorliegt. Die Entmischungsbezirke im porösen Glas haben sich aber auf Grund der geringen Entmischungstemperatur noch nicht vergrößert. Erst ab 520 °C ist eine Hysterese, die auf die Existenz von Mesoporen hinweist, zu detektieren. Die gemessenen Isothermen können dem Typ IV mit dem Hysteresetyp H1/H2 zugeordnet werden. Nach dem kleinen Anstieg zu Beginn weisen die Isothermen aller porösen Gläser einen linearen Bereich auf, wobei dessen Steigung mit zunehmender Temperatur geringer wird. Mit höherer Entmischungstemperatur verschiebt sich der Beginn bzw. der Mittelpunkt der Hystereseschleife zu höheren Relativdrücken. Beide Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Kapillarkondensation auf Grund größerer Poren erst später, d. h. bei höherem Druck, auftritt. Außerdem nähern sich die Hystereseschleife mit steigender Entmischungstemperatur

## Ergebnisse und Diskussion

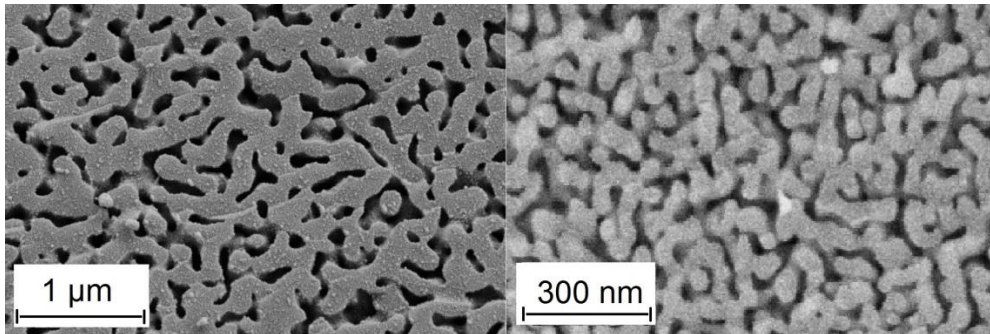
einander an und werden steiler. Ein Grund hierfür ist normalerweise eine engere Porengrößenverteilung. Am Endpunkt der Sorption befindet sich immer ein Plateau, welches auf die Sättigung des Adsorbens mit Adsorbat schließen lässt. Die Lage des Plateaus steigt proportional zur Temperatur an und erreicht bei 570 °C bei ca. 285 cm<sup>3</sup>/g einen Maximalwert. Das Porenvolumen steigt also mit zunehmendem Entmischungsfortschritt an.

Materialien mit einem Porengrößenbereich von wenigen Nanometern (ab ca. 2 nm) besitzen ein hohes Adsorptionspotential, u. a. für Wasser.[KUH55][KRE06]. Aus diesem Grund wurde dieser Bereich in kleineren Intervallen untersucht.

Abbildung 35 zeigt die Porengrößenverteilung als Funktion der Entmischungstemperatur bei konstanter Entmischungsdauer (2 Stunden). Unterhalb von 500 °C ist nur ein schmaler Peak bei einem Porendurchmesser von ca. 1,8 nm zu erkennen. Diese Porosität wird durch den Abkühlvorgang des Glases nach dem Schmelzen erzeugt. Genauer wird dies in Kapitel 4.2.2 „Anfangsentmischung“ betrachtet. Bei steigender Temperatur wird dieser Peak immer kleiner und es entsteht ein weiterer Peak. Dieser verschiebt sich bei höherer Entmischungstemperatur zu größeren Porendurchmessern. Eine zweistündige Entmischung bei 570 °C generiert Poren im Bereich von 12 nm. Die Porengröße wächst also mit zunehmender Temperatur an, zusätzlich ist auch eine breitere Porengrößenverteilung zu beobachten [SHA13]. Diese eindeutige Korrelation der Porenstruktur mit den Isothermen der Stickstoffsorption (siehe Abbildung 34) zeigt die Eignung der Vycor<sup>®</sup>-Gläser als Modellsystem für poröse Materialien, zu deren erweiterten Verständnis diese Arbeit beitragen soll.



**Abbildung 35** Porendurchmesser (BJH) von entmischten (2 Stunden) und ausgelagten (1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde) Glasflakes in Abhängigkeit von der Entmischungstemperatur (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75).



*Abbildung 36 REM-Aufnahmen des Porengefüges bei 500 °C Entmischungstemperatur (links) und bei 650 °C (rechts) (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischungsdauer: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).*

Wie auf dem REM-Bild (Abbildung 33) und an den Ergebnissen der Stickstoffsorption erkennbar, nimmt mit steigender Entmischungstemperatur die Porengröße zu. Vergleicht man das REM-Bild (Abbildung 36 links) mit dem rechten Bild, bei dem der Maßstab so angepasst wurde, dass die Porengröße dem linken Bild entspricht, so kann festgestellt werden, dass die Morphologie der Porenstruktur jedoch identisch ist.

Die spinodale Phasentrennung der Vycor<sup>®</sup>-Gläser beruht auf der Diffusion der Glaskomponenten, so dass sich ein dreidimensionales durchdringendes Netzwerk ausbildet. Aus diesem Grund spielt nicht nur die über die Temperatur eingebrachte Energie eine wichtige Rolle (siehe Abbildung 35), sondern auch das Fließverhalten des Glases bei gegebener Temperatur, also die Viskosität. Diese wird durch den Gehalt an SiO<sub>2</sub>, der viskositätserhöhenden Komponente des Glassystems, beeinflusst. (siehe Kapitel 4.1.1). Aber auch das Verhältnis der beigemischten Komponenten Boroxid und Natriumoxid tragen zu einer Beeinflussung der Viskosität bei.

### **Betrachtung der Viskosität:**

Unter Viskosität versteht man den Widerstand einer Flüssigkeit gegenüber einer extern wirkenden mechanischen Kraft hin zur makroskopischen Formänderung [TAI84][ZHA04]. Die Viskosität ist abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung [PRI01]. Sie ist eine der entscheidendsten Kenngrößen zur Beschreibung flüssiger und fester Zustände von amorphen Materialien und insbesondere von Gläsern [OJO12]. Sowohl bei Rührvorgängen in der glasbildenden Schmelze und dem Läturvorgang als auch bei der Weiterverarbeitung, wie dem Gießen, dem Pressen oder dem Flaken, spielt sie eine entscheidende Rolle [SCH88]. Weiterhin sind die Keimbildung, die Kristallisation und Mikrostrukturbildungsprozesse, wie die Entmischung, stark von der Viskosität abhängig [HAA56].

## Ergebnisse und Diskussion

---

Das Verständnis der Viskosität beruht auf dem Konzept der Brown'schen Molekularbewegung. Wie von R. Brown 1827 beschrieben, befinden sich die Moleküle eines Körpers in ständiger Bewegung [EIN05][SMO06]. Diese schwingen in Festkörpern um eine unveränderliche Ruhelage, in Flüssigkeiten und Gasen bewegen sich diese unregelmäßig. Die Wärmeenergie des Körpers ist dabei die Ursache für eine Bewegung. Je höher die Temperatur des Körpers ist, desto größer ist die Schwingungsamplitude der Moleküle. Dabei werden die Bindungen zwischen den Teilchen gelockert. Je fester die Bindungen in der glasbildenden Schmelze sind, desto höher liegt der Erweichungspunkt. Werden durch genügend hohe Temperaturen Bindungen gelöst, nimmt die Beweglichkeit der Teilchen zu und damit die Viskosität ab. Werden Bindungen wieder geschlossen, wie es zum Beispiel beim Abkühlen der Glasschmelze der Fall ist, steigt die Viskosität an. Empirisch wird beobachtet, dass der Temperaturverlauf der Viskosität der meisten homogenen Gläsern sehr ähnlich ist.

Da die Viskosität von den allermeisten glasbildenden Schmelzen einen qualitativ ähnlichen Verlauf haben, kann man sie über eine Reihe von Fixpunkten aus der Glasfertigungstechnologie beschreiben. Dabei gibt der Wert jeweils die Viskosität an, bei der bestimmte Produktionsschritte am besten durchgeführt werden können. In der Abbildung im Anhang auf Seite 166 werden die Viskositätsfixpunkte mit den dazugehörigen Produktionsschritten aufgelistet [SPA77].

Die genaue Bedeutung dieser Fixpunkte mit den dazugehörigen Messmethoden können bei Dietzel nachgeschlagen werden [DIE57]. Eine der wichtigsten Kennpunkte ist die Transformationstemperatur ( $T_g$ ) bei einer Viskosität von  $10^{13,3}$  dPa·s. Im Bereich um  $T_g$  zeigen viele Glaseigenschaften eine starke Änderung ihrer Temperaturabhängigkeit. Der  $T_g$  kann unter anderem mittels Dilatometrie (Längendehnung bei Temperaturerhöhung) oder DTA bestimmt werden. G. Tammann bezeichnet damit die Temperatur, bei der beim Abkühlen einer glasbildenden Schmelze die Sprödigkeit eintritt [TAM33]. Unterhalb  $T_g$  spricht man von einem Glas, oberhalb von einer glasbildenden Schmelze.

Für die Auftragung der Temperatur in Abhängigkeit der Viskosität gibt es mehrere Modelle, welche eine Auswertung von zusätzlichen Parametern oder eine Erweiterung des Betrachtungsbereiches ermöglichen. Neben dem VFT-Modell (Vogel-Fulcher-Tammann), kann auch durch das von Mauro et al. 2009 vorgestellte topologische Modell die Viskosität über einen weiten Temperaturbereich erweitert werden [OJO12][MAU09][MAU13]. Über die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Rotationsviskosimetrie stehen sehr viele Messwerte zur Verfügung. Die oben genannten Modelle basieren auf Annahmen, die nur bei homogenen Flüssigkeiten gelten und sind zum Teil beim Auftreten von Entmischungen oder

Kristallisationen nicht mehr gültig. Ausgehend hiervon wurde im Weiteren nur die direkte Auftragung zwischen Viskosität und Temperatur betrachtet.

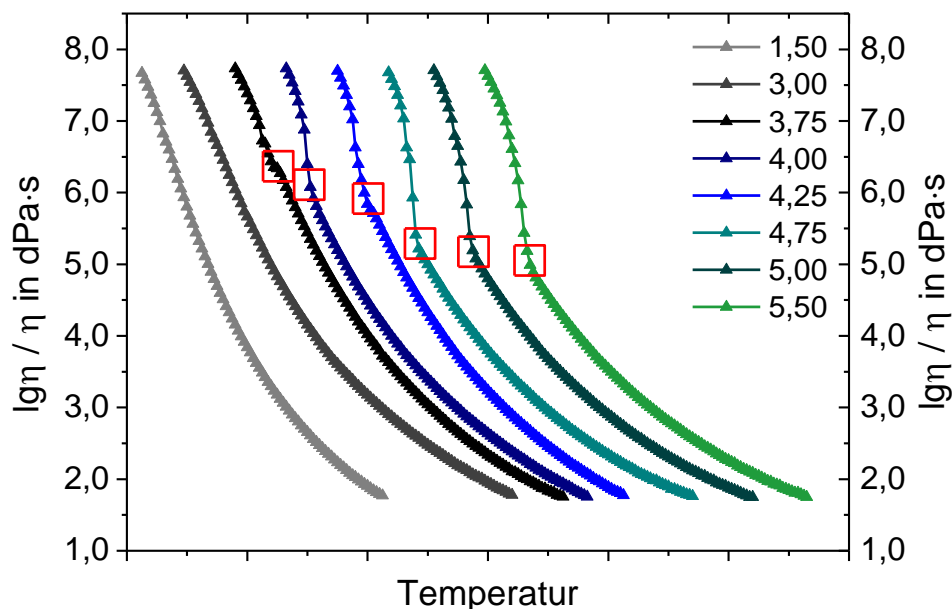
Die Viskosität von Alkali-Borosilicatgläsern wurde unter anderem von Simmons et al. und Tomozawa et al. untersucht [SIM74][TOM92]. Gegenstand der Analysen waren jedoch nicht homogene glasbildende Schmelzen, sondern vorentmischte Gläser. Die Viskosität der entmischten Gläser wird vor allem von der Zusammensetzung der hochschmelzenden Phase, hier der Siliciumdioxidphase, bestimmt. Der Effekt der Mikrostruktur dagegen ist recht gering und vor allem dann erkennbar, wenn sich durch Entmischung die hochviskose Phase durchgehend, also dreidimensional, ausbildet [TAK79][AKI91]. Aber auch bei der Viskositätsmessung der homogenen Probe (ohne Vorentmischung) hat der Siliciumdioxidanteil im Glas erwartungsgemäß einen großen Einfluss auf die Viskosität. Steigt der Anteil an  $\text{SiO}_2$ , so ist eine stetige Zunahme der Viskosität zu beobachten (siehe Abbildung „Viskosität von Vycor®-Gläsern in Abhängigkeit des Siliciumdioxidanteils“ im Anhang auf Seite 167). Dies ist vor allem durch die Zunahme von Si-O-Si-Bindungen und damit einer Erhöhung von tetraedrischen Strukturanteilen erklärbar [TAI84]. Interessanter für die vorliegende Arbeit ist jedoch der Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit des Boroxid/Natriumoxid-Verhältnisses.

Abbildung 23 (Seite 45) zeigt die Transformationstemperatur von Vycor®-Gläsern in Abhängigkeit vom  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis. Der Einfluss von Dotierungselementen auf die Viskosität ist besonders groß, wenn das Glasnetzwerk relativ intakt ist. Bei stark aufgelockerten Glasnetzwerken, wie es auch bei den untersuchten Vycor®-Gläsern vorliegt, ist die Wirkung einer Änderung der Glaszusammensetzung auf die Viskosität bzw. auf den Transformationspunkt eher gering. Trotzdem ist in Abbildung 23 eine deutliche Korrelation zu erkennen. Die Vergrößerung des Verhältnisses von  $\text{B}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$ , also die Zunahme von Boroxid im Glas, bedingt eine stetige Abnahme von  $T_g$ . Je niedriger die Transformationstemperatur ist, desto geringer ist in der Regel - auf Grund des universellen Kurvenverlaufs der Viskosität von homogenen Glasschmelzen - auch die Viskosität bei gegebener Temperatur. Neben der Transformationstemperatur kann ebenfalls der gesamte Verlauf der Viskositätskurve in Abhängigkeit von der Temperatur Informationen zur Entmischung liefern. Da die Kurven sehr dicht zusammen liegen und teilweise auch Überschneidungen auftreten, wurden in Abbildung 37 die Viskositätskurven äquidistant verschoben und sind deshalb nicht mehr direkt einer Temperatur zuzuordnen. Das Originaldiagramm der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur ist im Anhang ab Seite 167 zu finden. Die Kurven in Abbildung 37 zeigen ab einem  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 3,75 einen Knick. Ein solcher Knick kennzeichnet immer eine plötzlich auftretende Änderung der Probe, z. B. das Auftreten eines makroskopischen Strukturwechsel oder die Entstehung einer

## Ergebnisse und Diskussion

Mikrostruktur [SIM74]. Die Temperatur, bei der der Knick auftritt, korreliert mit dem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis. Wird der Anteil an Boroxid im Vergleich zu Natriumoxid im Glas erhöht, nimmt die dem Knick entsprechende Temperatur ab. Bei gegebener Temperatur nimmt im Fall der Vycor<sup>®</sup>-Gläser mit steigendem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis die Viskosität ab und die glasbildende Schmelze wird dünnflüssiger. Die Entmischung in zwei Phasen wird bei geringeren Temperaturen hervorgerufen, und so findet die Strukturbildung bzw. die Vergrößerung des Durchdringungsgefüges früher statt. Diese Beobachtung korreliert also sehr gut mit den Transformationstemperaturen der Gläser. Der in der Viskositätskurve deutlich erkennbar Knick kennzeichnet somit die obere Grenze des Entmischungsbereiches.

Die Gläser mit einem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis von 1,50 und 3,00 zeigen keinen Knick. Diese beiden Gläser liegen am Rand bzw. außerhalb des Vycor<sup>®</sup>-Entmischungsbereiches (siehe Abbildung 18) und weisen somit nur eine sehr schwache bzw. keine Entmischung auf.

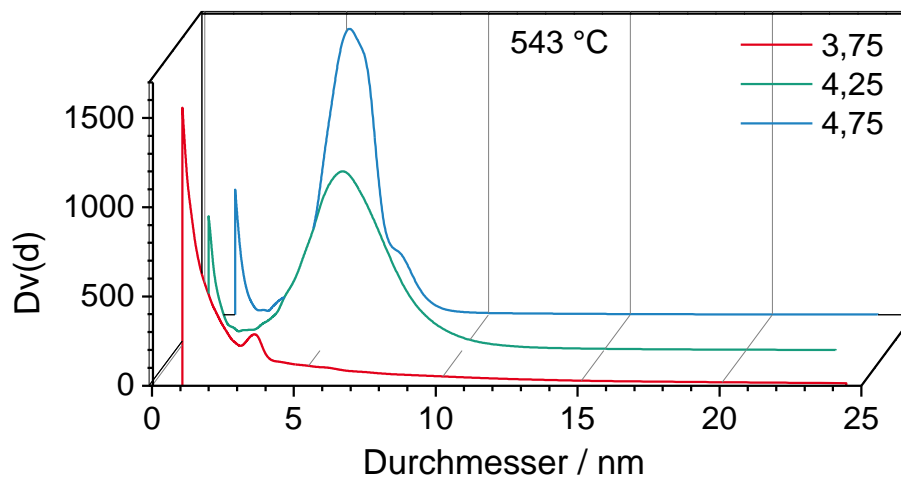


**Abbildung 37** Viskosität der Vycor<sup>®</sup>-Gläser mit unterschiedlichem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die Temperatur jeweils um 70 °C verschoben. Aus diesem Grund ist keine Skalierung der x-Achse aufgetragen.

Der Zusammenhang des Entmischungsfortschritts in Abhängigkeit von der Viskosität und damit von Zusammensetzung lässt sich anhand von Abbildung 38 verdeutlichen. Abgebildet sind die Porengrößenverteilungen von drei Gläsern mit steigendem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis nach einer Entmischung bei 543 °C. Während das Glas 3,75 hauptsächlich Poren um 1,0 nm aufweist und der Peak bei 3,8 nm noch sehr niedrig ist, ist die Entmischung bei den anderen beiden Gläsern deutlich vorangeschritten. Wird eine höhere Entmischungstemperatur gewählt, ist auch bei dem Glas 3,75 eine Vergrößerung des Porengrößenanteils bei 3,8 nm zu beobachten. Innerhalb des Vycor<sup>®</sup>-Bereichs kann so weitgehend unabhängig von dem

Verhältnis Boroxid zu Natriumoxid durch die Wahl geeigneter Entmischungsbedingungen die gewünschte Porengröße bzw. -verteilung eingestellt werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Entmischung, und parallel auch die Diffusion der verschiedenen Phasen, deutlich von der Viskosität des Glases abhängig ist. Kann die Viskosität nicht direkt bestimmt werden, ist z. B. die Transformationstemperatur  $T_g$ , welche mittels Dilatometrie oder DTA bestimmt werden kann, ein Richtwert, ab welcher Temperatur bei einer bestimmten Zusammensetzung eine Vergrößerung der Entmischungsbezirke zu erwarten ist.

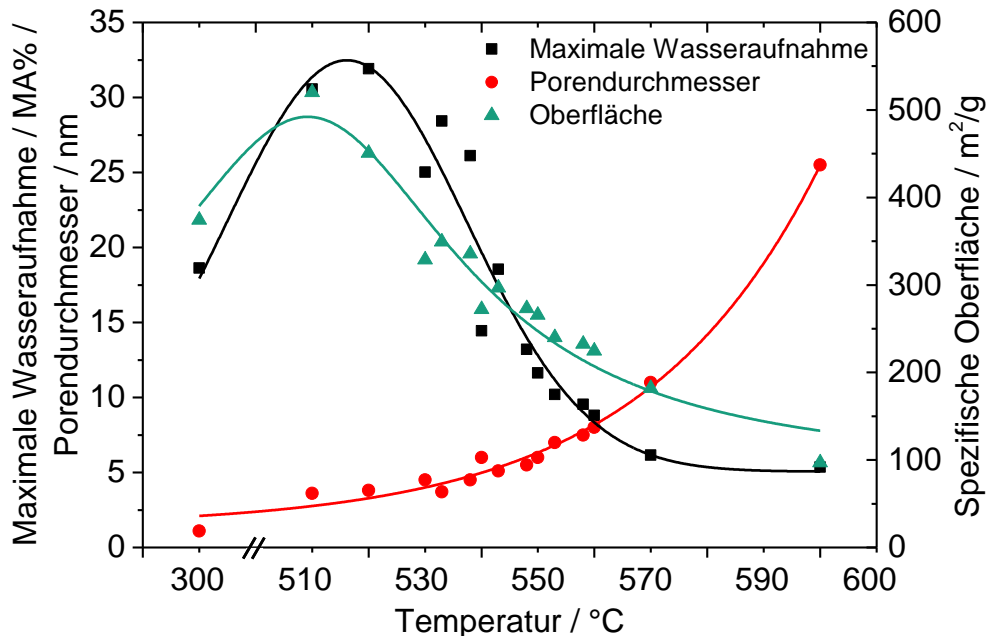


**Abbildung 38** Porengrößenverteilung von entmischten (543 °C, 2 Stunden) und ausgelagten (1,50 mol/l  $H_2SO_4$ , 90 °C 1 Stunde) Glaspartikeln in Abhängigkeit vom  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis (50 MA%  $SiO_2$ ).

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen soll der Temperatureinfluss auf die Porenstruktur noch einmal zusammengefasst werden. Dazu sind in Abbildung 39 der Porendurchmesser, die maximale Wasseraufnahme und die spezifische Oberfläche der porösen Gläser als Funktion der Entmischungstemperatur vergleichend dargestellt. Die Porengröße lässt sich im Bereich von ca. 4 nm (510 °C) bis 12 nm (570 °C) präzise einstellen, bei höheren Temperaturen steigt der Porendurchmesser auf Grund der niedrigeren Viskosität des Glases stark an. Anhand dieser Auftragung lässt sich der direkte Zusammenhang zwischen der Porengröße, der spezifischen Oberfläche und der maximalen Wasseraufnahme beobachten. Poröse Gläser mit einer Porengröße von vier bis sechs Nanometer zeigen ein Maximum bei der spezifischen Oberfläche und adsorbieren gleichzeitig sehr viel Wasser. Das Maximum liegt dabei bei ca. 32 MA%. Dies entspricht ca. 70 Vol% und zeigt, dass der Porenraum vollständig gefüllt, möglicherweise zusätzlich auch die äußere Oberfläche des Glases teilweise benetzt ist. Das Optimum für die Adsorption von Wasser ist damit ein Zusammenspiel aus dem richtigen Porendurchmesser und einer großen spezifischen Oberfläche. Mit steigender Porengröße reduziert sich auch die mit der spezifischen Oberfläche korrelierende Aufnahmefähigkeit von Wasser. Oberhalb von 25 nm

## Ergebnisse und Diskussion

ist auf Grund von geringeren Kapillarkräften die maximale Wasseraufnahme merklich reduziert. Die in Abbildung 39 gezeigte exakte Einstellung der Porengröße demonstriert die unmittelbare Auswirkung der Temperatur auf die Entmischung, sowie die daraus folgende Wirkung auf die Sorption von Wasser an der porösen Glasoberfläche.



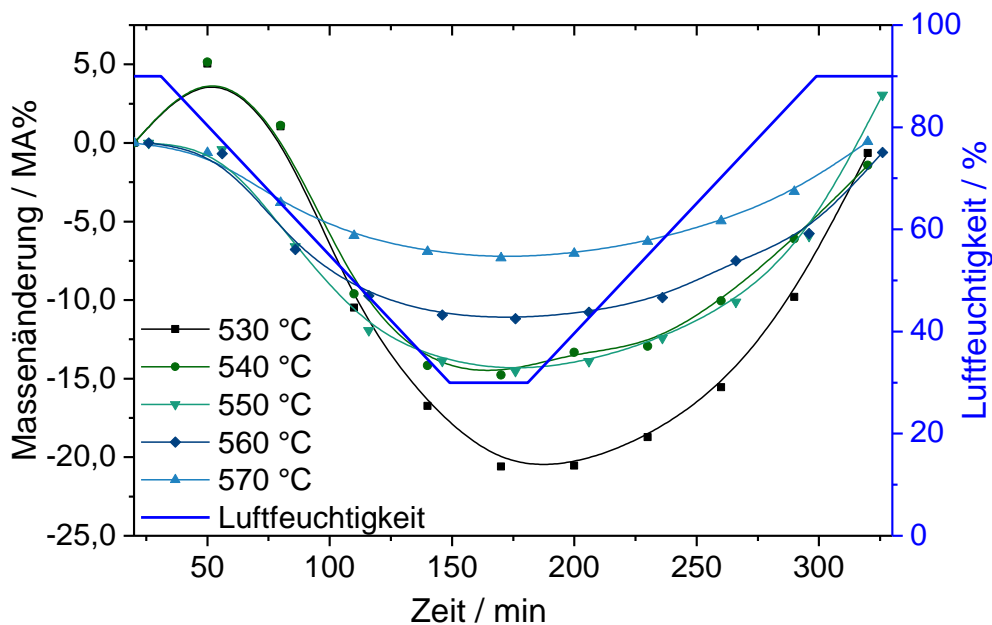
**Abbildung 39** Korrelation von maximaler Wasseraufnahme mit dem Porendurchmesser und der spezifischen Oberfläche bei unterschiedlicher Entmischungstemperatur (Entmischungsdauer: 2 Stunden, Glaszusammensetzung der Glaspartikel: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

In Ergänzung zu den oben aufgeführten Untersuchungen ist für die Anwendung als Feuchtespeichermaterial nicht nur die maximal absorbierbare Wassermenge entscheidend, sondern die Kinetik der Wasseraufnahme, also das Zusammenspiel zwischen Wasseraufnahme und -abgabe. Eine hohe Wasseraufnahme ist essentiell, da die adsorbierte Wassermenge einen wesentlichen Teil zum Massenhub beiträgt. Falls jedoch die Desorption nicht in vergleichbarem Maß wie die Adsorption möglich ist, besitzt das poröse Glas keine praktisch relevante Feuchteregulierungseigenschaft. In Zyklisierungsversuchen (siehe Abbildung 40) sind die Wasseraufnahme- und -abgabekurven von Gläsern mit steigender Entmischungstemperatur und damit steigender Porengröße gezeigt. Da die maximale Wasseraufnahmefähigkeit schon in Abbildung 39 thematisiert wurde, sind die Massenänderungskurven der porösen Glasflakes auf einen gemeinsamen Startpunkt normiert.

Nach der Konditionierung der Gläser bei 67 % r. L., wurden diese in den Klimaschrank bei 90 % Luftfeuchtigkeit eingebracht. Die Gläser, welche bei 530 °C und 540 °C entmischt wurden, zeigen zu Beginn eine hohe Wasseraufnahme von bis zu 5 MA%, was auf den kleinen Porendurchmesser zurückzuführen ist. Die anderen Proben zeigen keine weitere

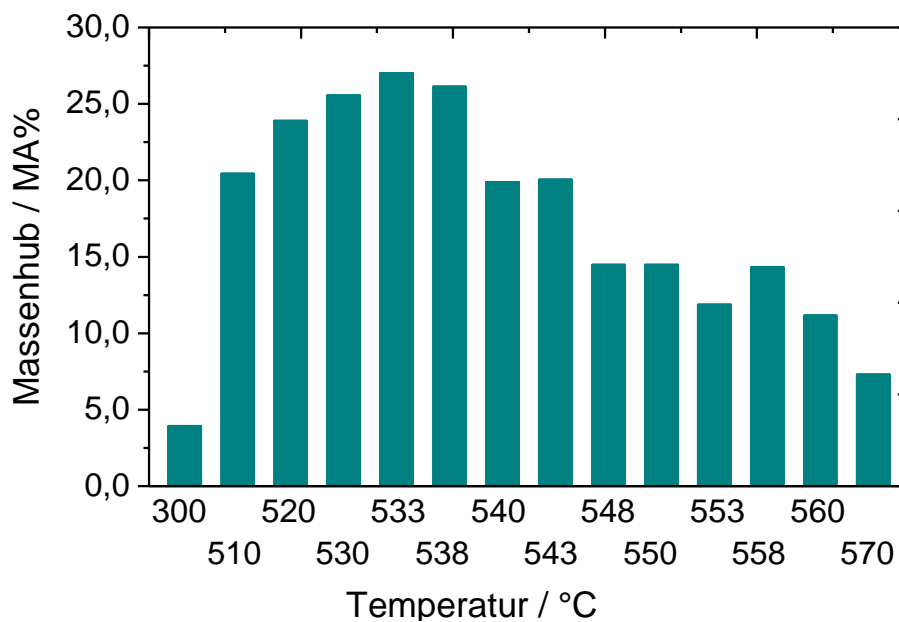


Adsorption. Bei Verringerung der Luftfeuchtigkeit auf 30 % geben die porösen Glaspartikel das adsorbierte Wasser wieder ab. Dies geschieht ohne zeitliche Verzögerung. Bei den Gläsern mit den größeren Poren (hohe Entmischungstemperatur) sollte die Desorption auf Grund der geringeren Kapillarkräfte schneller und vollständiger stattfinden. Dies bestätigt sich beim Vergleich mit der maximalen Wasseraufnahmemenge. Innerhalb von 150 Minuten geben die Gläser 540 °C, 550 °C, 560 °C und 570 °C einen Großteil des adsorbierten Wassers ab. Die porösen Glasflakes, welche bei 530 °C entmischt wurden, geben ca. 20 MA% Wasser ab. Bei einer maximalen Adsorptionsmenge von ca. 26 MA% verbleibt ein Restgehalt an Wasser im Porensystem. Die absolut desorbierte Wassermenge ist hier am größten, obwohl die Poren im Vergleich zu den anderen Gläsern kleiner sind und das Wasser über die Kapillarkräfte am stärksten binden. Dies macht den großen Einfluss der Wasseraufnahmefähigkeit auf die zyklisierbare Wassermenge deutlich.



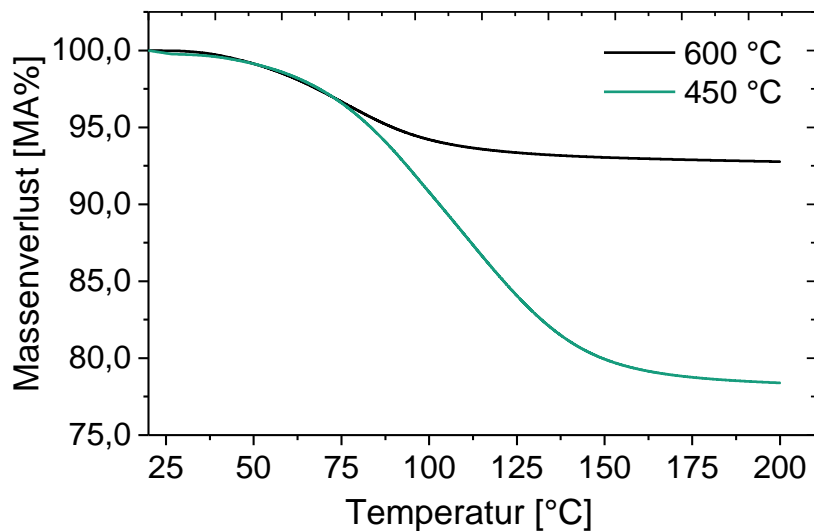
**Abbildung 40** Zyklisierung bei variierender Luftfeuchtigkeit (25 °C) von Glaspartikeln (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75) mit steigender Entmischungstemperatur (Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

Dies ist auch in Abbildung 41 zu erkennen, in welcher der aus Zyklisierungsversuchen ermittelte Massenhub mit steigender Entmischungstemperatur aufgetragen ist. Bei hohen Temperaturen werden die Poren so groß, dass weniger Wasser adsorbiert wird, auch wenn grundsätzlich das gesamte aufgenommene Wasser desorbiert werden kann. Bei sehr kleinen Poren (niedrigere Entmischungstemperatur) wird zwar sehr viel Wasser aufgenommen, die Kapillarkräfte der Poren sind aber so groß, dass auch bei niedriger r. L. sehr viel Wasser im Porengefüge zurückgehalten wird. Das Maximum des Massenhubes liegt bei 533 °C. Dies entspricht einem mittleren Porendurchmesser von 3,8 nm. Die Porengröße dieses Gefüges ist dabei ein Optimum aus hoher Wasseraufnahme bei gleichzeitig hoher Desorptionsneigung.



**Abbildung 41** Massenhub aus Zyklisierungsversuch (90 % - 30 %, 25 °C) in Abhängigkeit von der Entmischungstemperatur (2 Stunden) (Glaszusammensetzung der Glaspartikel: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

Eine Feuchtedesorption der bei hoher Luftfeuchtigkeit konditionierten porösen Gläser kann nicht nur durch eine Erniedrigung der Luftfeuchtigkeit, sondern auch durch eine Erhöhung der Temperatur erreicht werden (siehe Abbildung 42). Mittels Thermogravimetrie wurde der Massenverlust von zwei Gläsern während eines Aufheizvorgangs auf 200 °C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen. Die beiden Gläser unterscheiden sich in ihrer Porengröße auf Grund unterschiedlich hoher Entmischungstemperaturen. Ein Glas, welches bei 450 °C 2 Stunden ausgelagert wurde, weist sehr kleine Poren von ca. 1,5 nm auf. In Folge der kleinen Poren konnte sehr viel Wasser (ca. 25 MA%) im Porengefüge gespeichert werden. Die andere Probe (600 °C) besitzt größere Poren und nahm in der Klimakammer nur etwa 6 MA% Wasser auf. Der Verlauf der beiden Kurven ist bis zu einer Temperatur von 80 °C nahezu identisch. Die Probe 600 °C erreicht dann ein Plateau, da das gesamte aufgenommene Wasser desorbiert wurde. Die Probe 450 °C gibt dagegen auch oberhalb von 80 °C noch Wasser ab und geht erst bei ca. 180 °C in ein Plateau über. Im Endzustand haben beide porösen Gläsern die gesamte Wassermenge abgegeben. Allerdings lassen sich auf Grund der hohen Aufheizrate keine signifikanten Unterschiede im Desorptionsverlauf in Folge der unterschiedlichen Porengrößen und damit Kapillarkräfte beobachten. Bei langsamerer Desorption (siehe Abbildung 40) ist die unterschiedliche Desorptionskinetik an Hand der verschobenen Massenminima zu beobachten. Diese treten bei kleineren Porendurchmessern zeitverzögert auf.



*Abbildung 42 Desorption von mit Feuchtigkeit beladenen porösen Glaspartikeln unterschiedlicher Porengröße (67 % Luftfeuchtigkeit, 20 °C) (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).*

#### 4.2.2 Anfangsentmischung

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, wird das Porengefüge vor allem im Bereich zwischen 500 °C und 700 °C stark verändert. Dieser Bereich wird auch bei der Abkühlung der Gläser während der Fertigung kurzzeitig durchlaufen. Aus diesem Grund ist es naheliegend, dass es bereits dabei zu einer Entmischung bzw. Verstärkung der Entmischung kommt [KOS90]. Da die Schmelze immer auf Raumtemperatur abgekühlt werden muss, ist die Abkühlgeschwindigkeit der entscheidende Faktor für das Auftreten einer eventuellen Anfangsentmischung [YAZ99]. So weisen z. B. Glasmonolithe eine minimale Porengröße von 4 nm auf. Nur durch ein spezielles, sehr schnelles Abkühlverfahren (Plattenquenching) können kleinere Porendurchmesser erzeugt werden [CHM11].

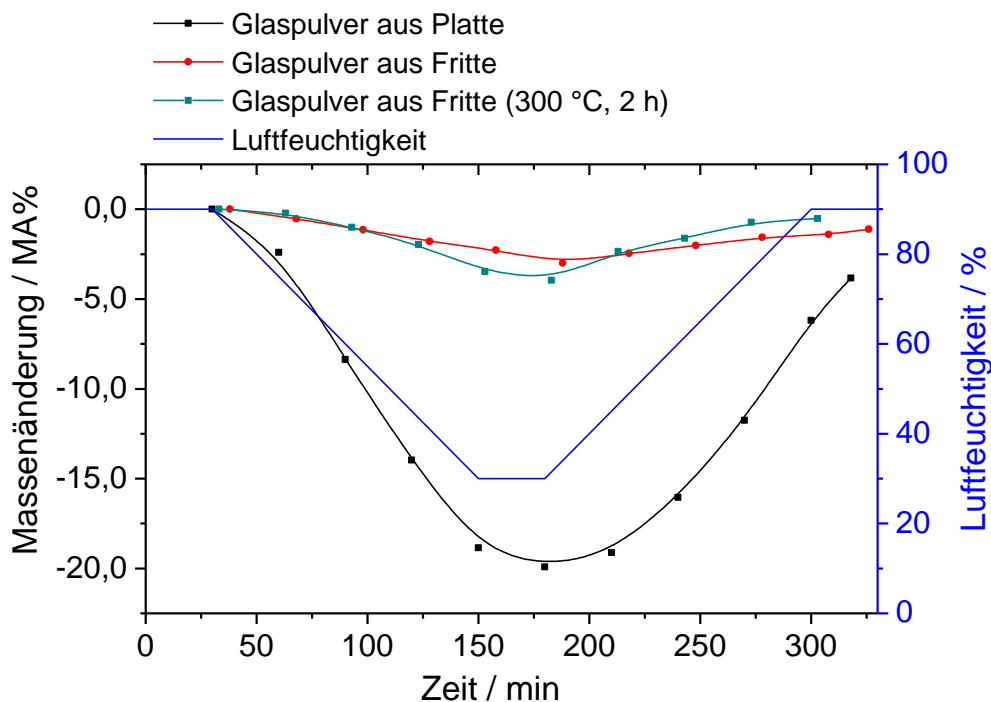
Um die Anfangsentmischung genauer zu untersuchen, wurden Glaspulver, die durch Einlaufen in kaltes Wasser schnell abgekühlt wurden (gefrittet), solche, die auf einer vorgewärmten Platte langsam entspannt wurden und solche, die aus Glasflakes gemahlen wurden, verglichen. Die Glasflakes wurden mit dem in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Rotationsflaker hergestellt und dabei extrem schnell zu dünnen Lamellen abgekühlt. Die Ergebnisse der Stickstoffsorption nach anschließender Laugung zeigen, dass bei dem Glas, welches langsam abgekühlt wurde, deutlich größere Poren (3,8 nm und 9 nm) zu finden sind. Die Glaspulver aus der Fritte und aus den Glasflakes zeigen beide eine Porengröße von 1,1 nm. Die kurzen Zeitspannen bei der schnellen Abkühlung durch den Kontakt mit Wasser bzw. im Flaker genügen nicht, um eine Entmischung auszulösen oder zu verstärken. Ein geringes Porenvolumen und die deutlich höhere spezifische Oberfläche der daraus hergestellten porösen Gläser bestätigen dieses Ergebnis.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 7** Poreneigenschaften von Gläsern mit unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit während der Glasherstellung, bestimmt mittels Stickstoffadsorption.

|                                      | Glaspulver aus Fritte | Glaspulver aus gepresster Platte | Glaspulver aus Flakes (Rotationsflaker) |
|--------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|---|
| Porendurchmesser / nm                | 1,1                   | 3,8; 9,0                         | 1,1                                     |
| Porenvolumen / cm <sup>3</sup> /g    | 0,24                  | 0,41                             | 0,27                                    |
| Spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> /g | 481                   | 295                              | 550                                     |

Die Wassersorptionsuntersuchung zeigt bei dem nicht oder nur wenig entmischten Glas mit 1,1 nm großen Poren nur ein minimales Ansprechen auf die Feuchtigkeitsänderung (siehe Abbildung 43). Der Massenhub und der Kurvenverlauf dieser Probe sind mit dem porösen Glas, welches für 2 Stunden bei 300 °C entmischte wurde, vergleichbar. Die Porengröße und die Zyklisierungseigenschaften des sehr langsam abgekühlten Glases liegen im Bereich der Gläser, welche für 2 Stunden zwischen 510 °C und 540 °C entmischte wurden. Es ist also möglich, alleine durch gezieltes Abkühlen der Gläser direkt nach der Schmelze den gewünschten Porendurchmesser einzustellen. Die nachfolgende separate Temperaturbehandlung erlaubt es aber, eine engere und gezieltere Porengrößenverteilung zu realisieren.



**Abbildung 43** Zyklisierung (25 °C) von unterschiedlich schnell abgekühlten Vycor<sup>®</sup>-Glaspulvern (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

### 4.2.3 Zeitabhängigkeit der Entmischung

Nicht nur in grundlegenden wissenschaftlichen Untersuchungen, sondern teilweise sogar in der Fertigung, werden die Natrium-Borosilicatgläser häufig bis zu 1000 Stunden entmischt [ANT95][VEN98][TAN84]. Die optimale Entmischungsdauer sollte aus energetischen Gründen möglichst kurz sein, jedoch muss sichergestellt sein, dass die Phasentrennung vollständig oder bis zu dem gewünschten Punkt stattgefunden hat.

Zur Bestimmung der optimalen Entmischungsdauer wurden Glasflakes verwendet, um zu garantieren, dass eine Anfangsentmischung durch langsames Abkühlen keinen Einfluss auf die Porengrößenverteilung hat. Die Flakes wurden in einen 550 °C heißen Ofen eingelegt und nach Zeiten von 0,5 Stunden bis 490 Stunden entnommen. Im Gegensatz zu den vorhergehend und nachfolgend betrachteten Proben erfuhren die Gläser weder eine Aufheiz- noch eine Abkühlphase. Abbildung 44 zeigt die Porengrößenverteilung der Gläser in Abhängigkeit von der Entmischungsdauer. Nach einer halben Stunde sind Poren im Bereich von 1,1 nm zu festzustellen (siehe Kapitel 4.2.2 Anfangsentmischung). Deren Anteil nimmt bis zu einer Dauer von 24 Stunden stetig ab und erreicht dann ein Plateau. Außerdem lässt sich eine Schulter erkennen, die auf die Bildung von Poren im Bereich von 2 nm schließen lässt. Diese verschiebt sich nach einer Stunde hin zu größeren Porendurchmessern, bis sich hieraus schließlich nach zwei Stunden ein zweiter Peak bei ca. 3,9 nm ausbildet. Dessen Intensität steigt bis 24 Stunden stetig an, seine Lage bleibt jedoch im Wesentlichen unverändert. Eine längere Entmischung (bis 500 Stunden) verändert das Porengefüge nur noch in geringem Maß, sodass die Entmischung des hier untersuchten Glassystems maximal 24 Stunden benötigt. Nach Gronau und Shakhov soll eine längere Wärmebehandlung die Porengröße weiter anwachsen lassen [GRO70][SHA13]. Dies ist hier nur bis ca. 2 Stunden zu beobachten, danach kann die Porengröße als konstant angesehen werden. Erklärt werden kann dies durch die hier ausschließlich vorliegende spinodale Entmischung. Ist für eine gegebene Temperatur die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht, ändert sich durch eine längere Entmischung bei dieser Temperatur weder die Gleichgewichtszusammensetzung noch die Größe der Entmischungsbezirke. Die Porengröße ist also hauptsächlich von der Höhe der Entmischungstemperatur abhängig (siehe Kapitel 4.2.1).

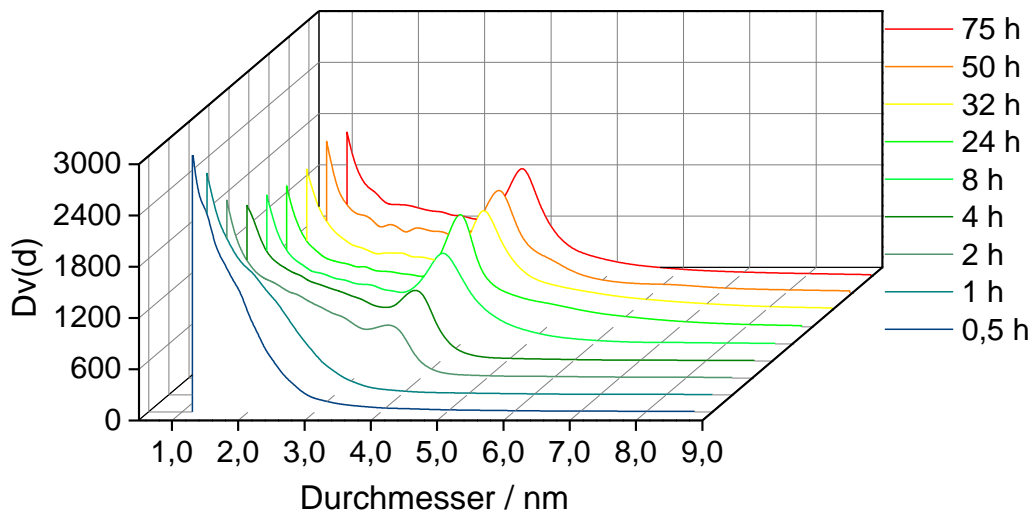


Abbildung 44 Porendurchmesser von entmischten (550 °C) und ausgelaugten (1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde) Glasflakes in Abhängigkeit von der Entmischungsdauer (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75).

Die Entwicklung der Poren lässt sich auch an Hand der spezifischen Oberfläche der porösen Gläser verdeutlichen (siehe Abbildung 45). Zu Beginn der Auslagerung liegen nur sehr kleine Poren mit einem Durchmesser von 1,1 nm vor. Dies hat eine hohe spezifische Oberfläche von 650 m<sup>2</sup>/g zur Folge. Mit steigender Auslagerungsdauer nimmt die spezifische Oberfläche zunächst stark ab, der Anteil kleiner Poren sinkt. Danach sinkt die spezifische Oberfläche bis 500 Stunden weiter ab, aber deutlich langsamer. Der Übergang liegt bei ca. 8 Stunden, wie man durch Anlegen von zwei Tangenten abschätzen kann. Dies entspricht der Entmischungsdauer, bei der der Strukturwechsel fast vollständig abgeschlossen ist. Zu Beginn verringert sich die spezifische Oberfläche mit der Entmischungsdauer um etwa 30 m<sup>2</sup>/(g\*h), oberhalb von 100 Stunden dagegen nur noch extrem langsam um 0,2 m<sup>2</sup>/(g\*h).

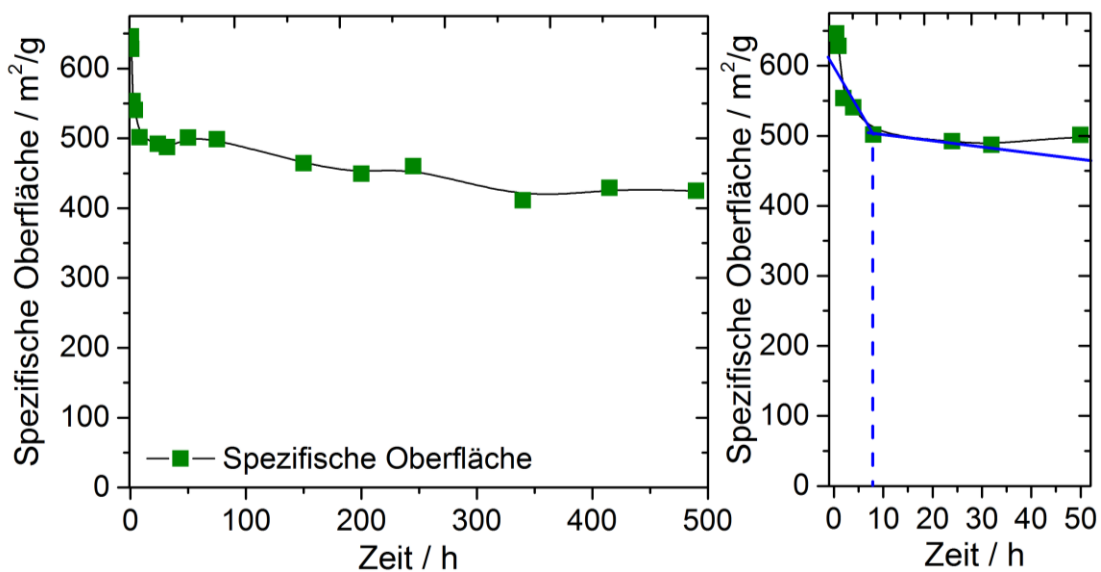
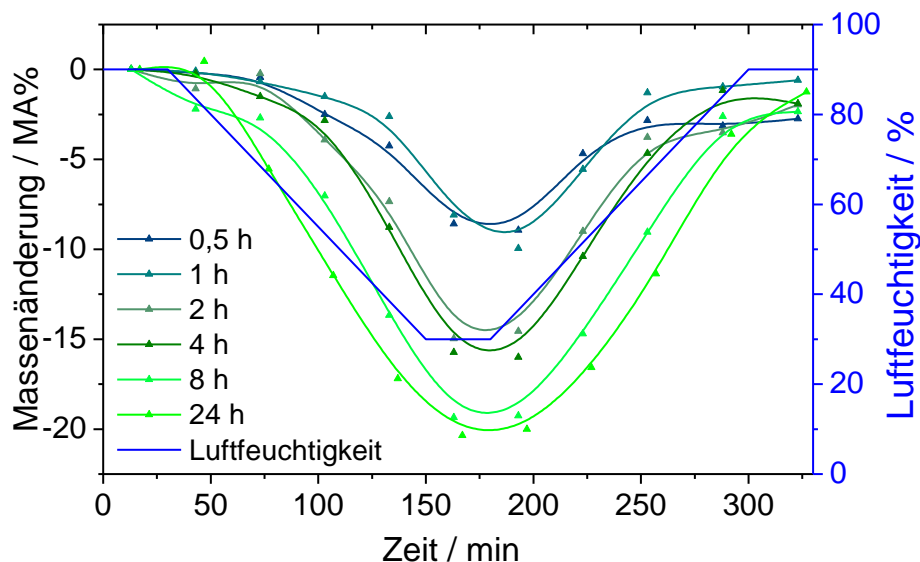


Abbildung 45 Spezifische Oberfläche (BET) von bei 550 °C entmischten Glasflakes in Abhängigkeit von der Entmischungsdauer (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Auslagerung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde) rechts: Detail der linken Graphik: 0 - 50 Stunden.

Sorptionsuntersuchungen bei variierender Luftfeuchtigkeit zeigen sehr schön das Zusammenspiel aus spezifischer Oberfläche und Porengröße (siehe Abbildung 46). Gerade in Abhängigkeit der Entmischungsdauer, bei der sich die Porenstruktur im Laufe der Zeit bildet, erhält man hierdurch wichtige Erkenntnisse zum Zusammenhang zwischen Porenstruktur und Sorptionseigenschaften. Die zu Beginn vorliegenden Mikroporen geben das adsorbierte Wasser in nur geringem Maß (ca. 7 MA%) wieder ab. Je mehr größere Mesoporen entstehen, desto höher ist auch die Wasserdesorptionsmenge der porösen Gläser. Das Maximum ist nach 24 Stunden erreicht, wobei der Massenhub hier ca. 21 MA% beträgt. Die im Vergleich zum Beginn der Entmischung um ca.  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  geringere spezifische Oberfläche wird durch die Ausbildung der ca. 4 nm großen Poren kompensiert. Da die Strukturbildung nach 24 Stunden weitgehend abgeschlossen ist, ist auch bei der Zyklisierbarkeit keine deutliche Erhöhung des Massenhubs nach einer längeren Entmischungsdauer zu erwarten.



**Abbildung 46** Zyklisierung der porösen Glasflakes in Abhängigkeit von der Entmischungsdauer (Glaszusammensetzung: 50 MA%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75, Entmischung:  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , Auslaugung:  $1,5 \text{ mol/l HCl}$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 Stunde).

Die Entmischung der Vycor<sup>®</sup>-Gläser ist diffusionskontrolliert (siehe Kapitel 3.2.2). Sie kann somit durch die Wahl der Temperatur im Ofen beeinflusst bzw. gezielt gesteuert werden (siehe Kapitel 4.2.1). Nach 24 Stunden ist die Entmischung bei der gegebenen Temperatur von  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  annähernd abgeschlossen. Eine längere Entmischungsdauer führt nicht zu weiterer Entmischung der einzelnen Phasen, sodass bei gegebener Temperatur die Entmischungsbezirke kaum weiter anwachsen. Dauert die Entmischung zu lange an, verdampft zunehmend die leicht flüchtige Komponente Bor als Boroxid von der Oberfläche ab und die Zusammensetzung des Restglases ändert sich. Dies kann zu einer zeitlich veränderlichen Entmischungstendenz führen.

### 4.3 Variation der Auslaugebedingungen

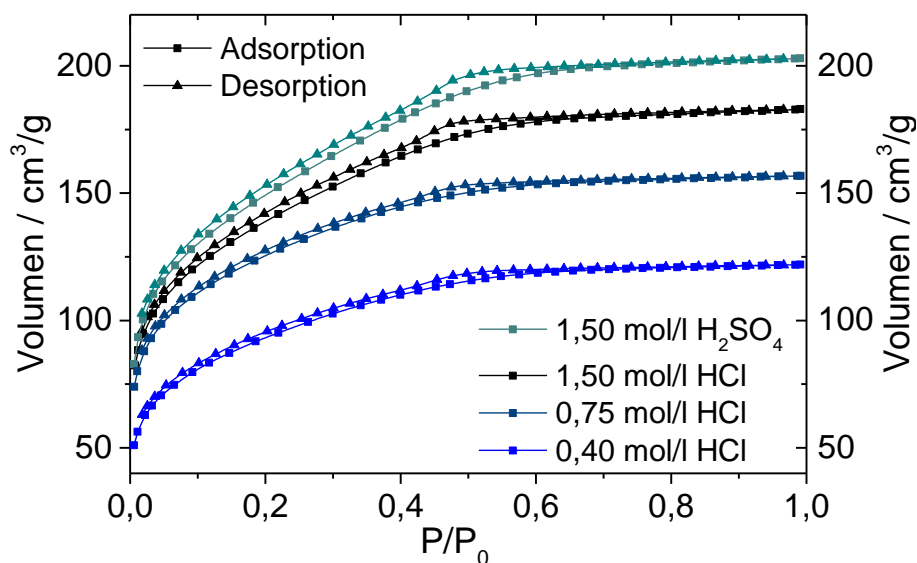
Für die aus der Literatur bekannten aktuellen Anwendungen der porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläser (z. B. Adsorptionschromatographie für Proteintrennung, Katalysatorträgermaterial oder chemische Sensoren) werden im Vergleich zur Bauindustrie nur geringe Mengen benötigt [ELM91][KUL13][MIT09][MEU13]. Um die Gläser für Tonnagenumsätze z. B. als Additive für Wandanstriche oder Speichermaterial für weitere Funktionsmaterialien interessanter zu machen, ist es nötig, die bisher in der Literatur beschriebenen Auslaugungsverfahren einfacher, kostengünstiger und umweltverträglicher zu gestalten [ENK03]. Ausgehend von der standardmäßigen Auslaugung mit konzentrierter Schwefelsäure (1,5 mol/l) bei 90 °C soll die Art und die Konzentration der Säure und die Temperatur bei der Auslaugung verringert werden [VAR94][JAS03]. Die Auslaugung unter Druck im Autoklaven ist eine Möglichkeit, eine neue Methode für das Herauslösen der Natrium-Boratphase zu entwickeln und zu optimieren. Für diese Versuche wurden Glasflakes mit einer Zusammensetzung von 50 MA% Siliciumdioxid und einem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis von 4,75 verwendet. Diese wurden bei 538 °C für zwei Stunden entmischt. Die Wasseraufnahme und der Massenhub dieser Gläser liegen bereits sehr hoch, stellen aber nicht das Maximum dar (siehe Kapitel 4.2.1). Dies gewährleistet, dass eine Verbesserung, wie auch eine Verschlechterung der oben genannten Eigenschaften durch eine Veränderung des Auslaugeprozesses beobachtet werden kann.

#### 4.3.1 Auslaugung mit Mineralsäuren

Die in der Literatur und bei bisherigen Versuchen verwendete Schwefelsäure wird zunächst durch Salzsäure ersetzt. Da es für die großtechnische Anwendung wichtig ist das Auslaugemedium wiederzuverwenden, ist Schwefelsäure auf Grund der schwierigen Destillationsbedingungen (hoher Druck, > 300 °C) ungeeignet [HOL95]. Die folgenden Untersuchungen sollen zeigen, ob es möglich ist, die Schwefelsäure durch Salzsäure zu ersetzen und wie sich dies und eine Reduzierung der Säurekonzentration auf das Porennetzwerk und die damit verbundenen Eigenschaften auswirken. Bei diesen Untersuchungen ist es entscheidend, identisches Ausgangsglas zu verwenden, da nicht nur die Entmischung, sondern auch die Auslaugung diffusionskontrolliert abläuft [VEN98][RAK99]. Somit ist die Auslaugerate bei kleinen Poren und bei größerer Tiefe (d. h. längere Wege bei größeren Partikeln) kleiner. Abbildung 47 zeigt die Isothermen der Stickstoffsorptionsuntersuchungen von ausgewählten Glasproben. Die Isothermen aller vier Proben sind ähnlich. Sie weisen auf Grund der Hysterese, die hier jedoch sehr gering ausfällt, die Form des Typs IV (mesoporöse Materialien) auf. Die Form der Hysterese entspricht wiederum H<sub>2</sub>, allerdings erstreckt sich die Hysterese über einen sehr weiten Druckbereich bis  $P/P_0 < 0,1$  (siehe Kapitel 6.1.6 im Experimententeil). Solche Hysteresen bei geringem Druck sind ein Zeichen für Systeme, die auch Mikroporen enthalten, da die

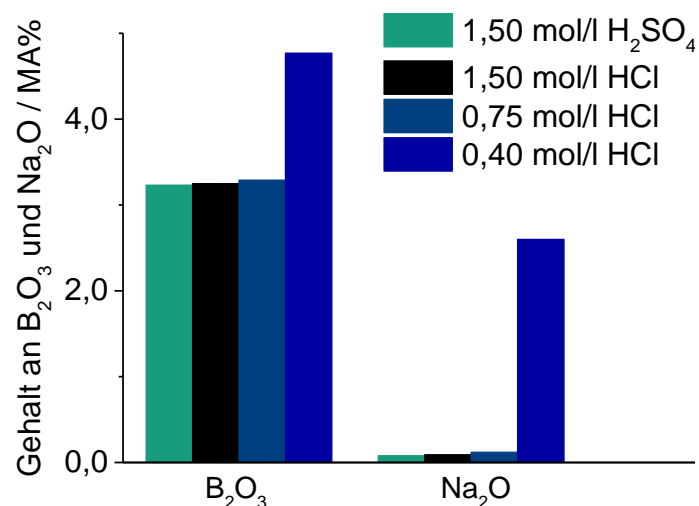


Desorption erst bei sehr geringem Druck vollständig verläuft. Dieses Phänomen tritt auch häufig bei Materialien mit einer unstarren Porenstruktur, welche zum Quellen neigen oder bei irreversibler Adsorption, auf [ROD94]. Die mit sinkender Säurekonzentration kleiner werdende Hysterese verdeutlicht den abfallenden Anteil an Mesoporen. Am deutlichsten unterscheiden sich die jeweiligen Isothermen in ihrem Grenzwert bei einem hohen relativen Druck. Hier wird deutlich, dass eine hohe Säurekonzentration einen größeren Porenraum schafft, die Natrium-Boratphase wird also verstärkt bzw. vollständiger aufgelöst. Dies zeigt sich auch in den Ergebnissen der chemischen Analyse (siehe Abbildung 48).



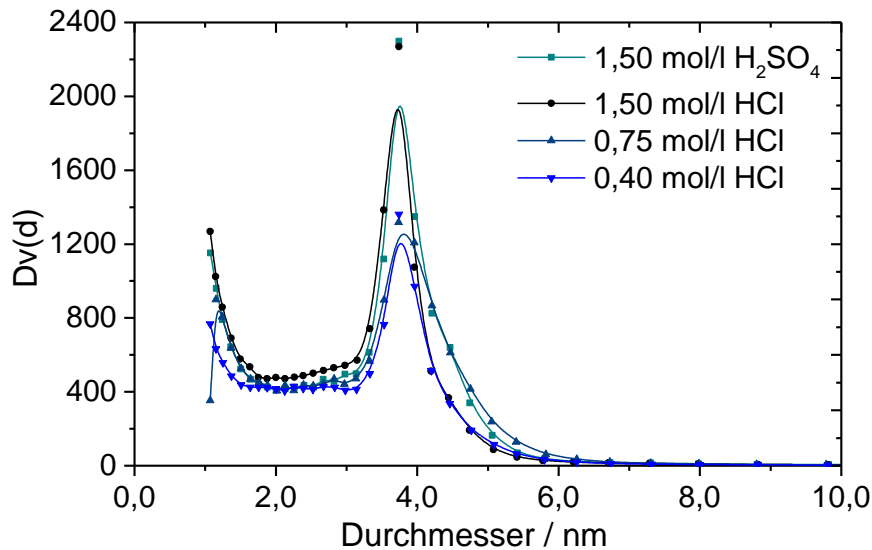
**Abbildung 47** Stickstoffsorptionsisothermen von porösen Glasflakes ausgelaugt in unterschiedlichen Säuren und Säurekonzentrationen (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 90 °C, 1 Stunde).

Der Restgehalt an Boroxid und Natriumoxid bei den Gläsern, welche mit Schwefelsäure und Salzsäure gleicher Konzentration (1,50 mol/l) ausgelaugt wurden, ist annähernd identisch und liegt bei circa 3,3 MA%. Wird das entmischte Glas mit 3 molarer Salzsäure (identische Anzahl der bei der Auslaugung beteiligten Säureprotonen) ausgelaugt, kommt es zur Vergelung des Auslaugemediums. Aus diesem Grund wurde das so hergestellte Glas nicht weiter charakterisiert. Wird die Konzentration der Salzsäure auf 0,75 mol verringert, ändert dies kaum etwas am Restgehalt von Boroxid oder Natriumoxid. Erst bei weiterer Reduktion der Säurekonzentration nehmen die ungelösten Anteile deutlich zu. Da die Auslaugung mit jeder der drei höher konzentrierten Säuren zum gleichen Restgehalt an Boroxid und Natriumoxid führt, ist es naheliegend, dass die ungelösten Bestandteile Teil einer nicht zugänglichen dritten Phase sind, welche durch Sekundärentmischung entsteht (siehe Kapitel 4.1.2).



**Abbildung 48** Restgehalt von Boroxid und Natriumoxid der entmischten (550 °C, 2 Stunden) und mit verschiedenen Säurekonzentrationen (1,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,50 mol/l HCl, 0,75 mol/l HCl, 0,4 mol/l HCl) ausgelaugten (90 °C, 1 Stunde) porösen Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75).

Die aus den Isothermen berechnete Porengrößenverteilung (siehe Abbildung 49) unterstreicht dieses Ergebnis. Die mittlere Porengröße und deren Verteilung ändert sich kaum, jedoch ist der Anteil der Poren mit einem Durchmesser von 3,8 nm bei höherer Säurekonzentration größer und nimmt vor allem beim Verdünnen des Auslaugemediums auf 0,75 mol/l deutlich ab. Neben dem relativen Anteil an Vycor<sup>®</sup>-Poren zeigt Abbildung 49 auch noch ein weiteres Ergebnis. Der Peak (ca. 1,1 nm), der durch Lücken zwischen dem monodispersen Silicia entsteht, nimmt mit geringerer Säurekonzentration ab. Die in den Porenkanälen befindlichen Siliciumdioxidpartikel werden also bei geringerer Säurekonzentration vermehrt aufgelöst. Wie aus der Literatur bekannt, wird für die Entfernung der Partikel aus den Poren normalerweise Natronlauge verwendet. Interessanterweise genügt aber anscheinend schon ein extrem geringer Anteil an Hydroxidionen im Auslaugemedium, um diesen Effekt, zumindest teilweise, zu erreichen. Um diesen Effekt hier zu bestätigen, müssten weitere Untersuchungen angestellt werden. Eventuell wäre hierbei die Festkörper-NMR-Spektroskopie eine Möglichkeit, um die extrem feinen Silicapartikel bzw. deren Auflösen genauer zu detektieren.



**Abbildung 49** Porengrößenverteilung der porösen Glasflakes, welche in unterschiedlichen Säuren und Säurekonzentrationen ausgelaugt wurden (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 90 °C, 1 Stunde).

Ausgehend von den Stickstoffsorptionsisothermen wurden die Porosität, das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche der porösen Glasflakes bestimmt. Wie in Tabelle 8 zu sehen, zeigt das Glas, welches mit 1,50 molarer Salzsäure ausgelaugt wurde, sehr ähnliche Werte wie das in Schwefelsäure ausgelaugte Glas. Ein genauer Blick auf die Isothermen bei der Stickstoffsorption ist also unerlässlich. Wird die Auslaugung mit 0,75 molarer Salzsäure durchgeführt, unterscheiden sich sowohl Porosität und Porenvolumen kaum. Die spezifische Oberfläche nimmt nur wenig ab (ca. 8 %). Auch hier ist der Unterschied zwischen Isothermen der einzelnen Glasproben gravierender. Erst wenn die Konzentration des Auslaugemediums weiter auf 0,40 mol/l verringert wird, nehmen das Porenvolumen und damit auch die Porosität ab (siehe Isothermen Abbildung 47).

**Tabelle 8** Porosität, Porenvolumen und spezifische Oberfläche (aus Stickstoffsorptionsmessungen) von porösen Gläsern, ausgelaugt mit unterschiedlichen Säuren und Säurekonzentrationen (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 90 °C, 1 Stunde).

| Auslaugemedium                            | Porosität / % | Porenvolumen / cm <sup>3</sup> /g | Spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> /g |
|---|---------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 35            | 0,32                              | 498                                  |
| 1,50 mol/l HCl                            | 36            | 0,31                              | 490                                  |
| 0,75 mol/l HCl                            | 35            | 0,30                              | 439                                  |
| 0,40 mol/l HCl                            | 29            | 0,22                              | 332                                  |

## Ergebnisse und Diskussion

Unabhängig von den Ergebnissen der Stickstoffsorption sind für die Eignung als Feuchteregulierungsadditiv die Wassersorptionseigenschaften der Gläser bei veränderter Luftfeuchtigkeit entscheidend (siehe Abbildung 50). Vor allem bei den auf das Porenvolumen bezogenen sehr unterschiedlichen Isothermen überrascht der sehr ähnliche Verlauf der Zyklisierungskurven bei allen vier porösen Gläsern. Das mit der am schwächsten konzentrierten Säure ausgelaugte Glas weist den geringsten Massenhub auf. Die Ursache hierfür liegt in der wesentlich geringeren spezifischen Oberfläche und dem kleineren Porenvolumen.

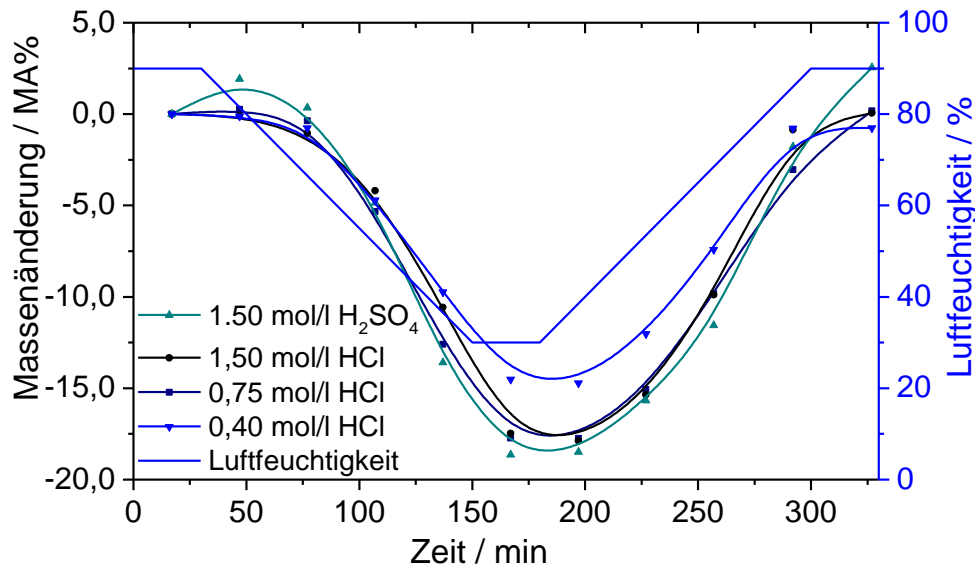


Abbildung 50 Zyklisierung der in Tabelle 8 gezeigten porösen Gläser mit variierenden Auslaugebedingungen (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 90 °C, 1 Stunde).

Die Ergebnisse der Stickstoff- und Wassersorption zeigen, dass neben der Auslaugung mit Schwefelsäure auch mit Salzsäure hochporöse Glasstrukturen erhalten werden können. Laut Literaturangaben sollte die Laugerate bei Schwefelsäure im Vergleich zu Salzsäure ca. zweimal so groß sein [TIT75][CHE77]. Dies widerspricht den hier vorgestellten Untersuchungen, bei denen kaum ein Unterschied der beiden Säuren zu erkennen ist. Ein Grund hierfür ist vermutlich die Zusammensetzung des Glases, welche wesentlich weniger SiO<sub>2</sub>-enthält, als in der Literatur verwendete Gläser.

Außerdem kann bei annähernd gleichbleibenden Zyklisierungseigenschaften die Säurekonzentration nahezu halbiert (ca. 0,75 mol/l) werden. Bei noch geringeren Konzentrationen genügt vermutlich die Menge an katalytisch wirksamen Protonen nicht, um die Natrium-Boratphase vollständig aufzulösen. Dass sich bei geringer Säurekonzentration und damit höherem pH-Wert gelöstes Silica wieder in den Poren ablagert, konnte weder mit REM-Untersuchungen, noch mittels Stickstoffsorption belegt werden [RAK00].

#### 4.3.1.1 Abhängigkeit der Auslaugung von der Temperatur

Da die Auslaugung normalerweise ein Batchprozess ist, muss das Auslaugemedium nach jeder Charge erneuert und wieder auf die benötigte Temperatur erhitzt werden. Das Auflösen der Natrium-Boratphase findet technisch mindestens bei 95 °C,[SHI72][TAN84] oft bei bis zu 100 °C [ANT95][JAS01] statt. Eine geringere Temperatur, bei gleichbleibender Porenstruktur, würde eine erhebliche Energieersparnis bedeuten. Diese ist vor allem für die angestrebte Fertigung im großen Maßstab entscheidend. Für eine hohe Temperatur während der Auslaugung spricht die bessere Löslichkeit der Natrium-Boratphase im Auslaugemedium, außerdem wird die Diffusion der gelösten Phase durch das Porensystem zur Glasoberfläche durch eine hohe Temperatur beschleunigt [ZHA89]. Antropova et al. haben die Auslaugung bei 20 °C und 50 °C untersucht, jedoch ohne quantifizierbares und übertragbares Ergebnis [ANT95\_1]. Es konnte lediglich gezeigt werden, dass die von den Autoren verwendeten Glasblättchen bei 50 °C eine homogenere Struktur aufweisen.

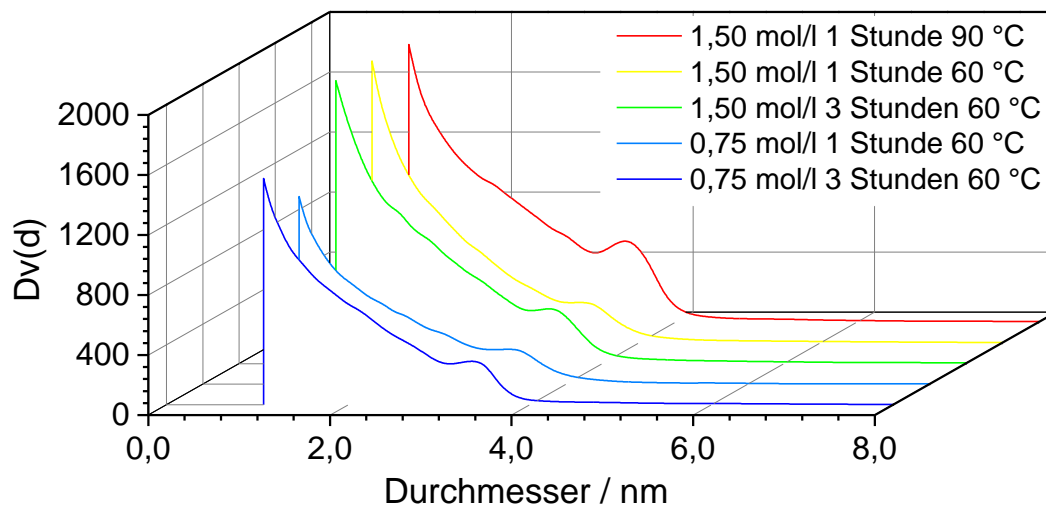
**Tabelle 9** Porosität, spezifische Oberfläche, Porenvolumen (mittels Stickstoffsorption bestimmt) und Massenhub aus Zyklisierungsversuchen von bei 90 °C bzw. 60 °C ausgelaugten porösen Gläsern (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden).

| Auslaugebedingung        | Porosität<br>/<br>% | Spez. Oberfläche<br>/<br>m <sup>2</sup> /g | Porenvolumen<br>/<br>cm <sup>3</sup> /g | Massenhub<br>/<br>MA% |
|--------------------------|---------------------|--|---|-----------------------|
| 1,50 mol/l HCl 1 h 90 °C | 36                  | 490  | 0,31                                    | 17,8                  |
| 1,50 mol/l HCl 1 h 60 °C | 33                  | 439  | 0,24                                    | 6,0                   |
| 1,50 mol/l HCl 3 h 60 °C | 36                  | 471  | 0,26                                    | 7,6                   |
| 0,75 mol/l HCl 1 h 60 °C | 25                  | 284  | 0,16                                    | 5,1                   |
| 0,75 mol/l HCl 3 h 60 °C | 30                  | 361  | 0,20                                    | 5,5                   |

Das poröse Glas, das bei 90 °C in 1,50 molarer Schwefelsäure ausgelaugt wurde, dient als Referenz für die weiteren Untersuchungen. Erwartungsgemäß nehmen bei 60 °C und gleichbleibender Konzentration die Porosität, die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen im Vergleich zur Referenz ab (ca. 10 %). Allerdings können durch eine Verlängerung der Säurebehandlung diese Eigenschaften wieder an die ursprünglichen Werte angenähert werden; der Massenhub verbleibt dagegen erheblich kleiner. Wird neben der Temperatur zusätzlich noch die Konzentration der Säure verringert, ist die Auslaugung unvollständig. Aber auch hier kann durch eine längere Auslaugedauer die Auflösung der Natrium-Boratphase vervollständigt werden. Die Ergebnisse weisen eindeutig darauf hin, dass die oben genannte temperaturabhängige Löslichkeit und die Diffusionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen die Auslaugung bestimmen [RAK99]. Trotzdem konnte

## Ergebnisse und Diskussion

gezeigt, werden, dass die Auslaugung auch bei geringerer Temperatur möglich ist, auch wenn gerade bei der Zyklisierung der Massenhub deutlich abnimmt. Wie Abbildung 51 zeigt, wird das Porengerüst durch die Auslaugung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen nicht verändert. Der Vycor®-Peak bei 3,8 nm nimmt zwar durch die geringere Temperatur ab, wächst aber wieder an, wenn die Auslaugedauer verlängert wird. Dies gilt sowohl für die Säure mit der Konzentration 1,50 mol/l als auch mit 0,75 mol/l. Interessanterweise wird der Peak bei 1,1 nm, welcher die Poren zwischen den monodispersen Silicapartikeln repräsentiert, durch die Auslaugung mit verdünnter Säure kleiner (siehe hierzu auch Kapitel 4.3.4). Der geringere Massenhub bei den Sorptionsmessungen im Klimaschrank ist also eine Folge der geringeren Porosität im Zusammenspiel mit der geringeren spezifischen Oberfläche.



**Abbildung 51** Porenradienverteilung von porösen Gläsern, ausgelaugt mit HCl der genannten Konzentrationen bei 60 °C (Zusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden).

Insgesamt kann gefolgert werden, dass bei Reduzierung der Temperatur während der Auslaugung auf 60 °C ähnliche Kennwerte bei der Stickstoffsorption erreicht werden können. Gerade durch Verlängerung der Laugedauer können diese an die Referenz angenähert werden. Die guten Werte bei der Wasseraufnahme bzw. -abgabe des Referenzglases, welches bei 90 °C ausgelaugt wurde, können jedoch bei weitem nicht erreicht werden. Sowohl die spezifischen Oberflächen als auch die Porenvolumen unterscheiden sich nicht signifikant, sodass sehr wahrscheinlich die veränderte Oberflächenchemie der nicht vollständig ausgelaugten Gläser die Erklärung für den deutlich niedrigeren Massenhub (ca. 1/3 des Referenzglases) ist (siehe Abbildung 48).

### 4.3.1.2 Abhängigkeit der Auslaugung von der Zeit

Neben der Konzentration des Auslaugemediums und der Temperatur hat, wie in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben, auch die Auslaugedauer einen Einfluss auf die Vollständigkeit der Natrium-Boratauflösung bzw. auf die Oberflächenchemie des entstehenden Siliciumdioxidgerüsts. Im Folgenden wird beschrieben, inwieweit eine Verlängerung den Grad der Auslaugung vervollständigen kann. Das poröse Glas, welches für 1 Stunde mit 0,40 molarer Salzsäure ausgelaugt wurde, weist mit 29 % eine sehr geringe Porosität auf. Durch eine Verlängerung der Auslaugedauer auf bis zu acht Stunden soll diese, ebenso wie die spezifische Oberfläche, deutlich vergrößert werden.

*Tabelle 10 Porosität und Porenvolumen in Abhängigkeit von der Auslaugezeit in 0,4 molarer Salzsäure bei 90 °C (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden), bestimmt mittels Stickstoffsorptionsmessung und He-Pyknometrie.*

| Auslaugezeit | Porosität / % | Porenvolumen / cm <sup>3</sup> /g | Spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> /g |
|--------------|---------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 1 Stunde     | 29            | 0,19                              | 332                                  |
| 2 Stunden    | 32            | 0,21                              | 365                                  |
| 4 Stunden    | 31            | 0,22                              | 366                                  |
| 8 Stunden    | 32            | 0,22                              | 356                                  |

Überraschenderweise steigen die Porosität, das Porenvolumen als auch die spezifische Oberfläche nur wenig an, obwohl die Dauer bis zu einem Achtfachen der Anfangszeit beträgt. Der Weg der Säure durch die Glasstruktur und der Abtransport des bereits aufgelösten Bor- und Natriumoxids verläuft über Diffusionsprozesse. Somit gilt das 2. Fick'sche Gesetz und das daraus abgeleitete Wurzel-Zeit-Gesetz [RAK99][LUE12]. Gemäß diesem ist die durch Diffusion zurückgelegte Strecke proportional zu  $\sqrt{t}$ . Damit geht der Diffusionsfluss für eine sehr lange Zeitdauer gegen Null [KAE07]. Erwartungsgemäß hängt die vollständige Auflösung der Natrium-Boratphase also hauptsächlich von der Säurekonzentration und der Temperatur ab. Sind diese Parameter zu gering um die vollständige Auflösung zu garantieren, bewirkt eine Verlängerung der Laugezeit keine entscheidende Verbesserung.

Beim Blick auf die Porengrößenverteilung aus der Stickstoffsorptionsmessung in Abbildung 52 fällt auf, dass der Peak, welcher die durch die Entmischung generierten Poren zeigt, mit steigender Auslaugedauer größer wird. Der Anteil an Poren mit einem Durchmesser von 3,8 nm steigt mit längeren Auslaugezeiten um ca. das Doppelte an.

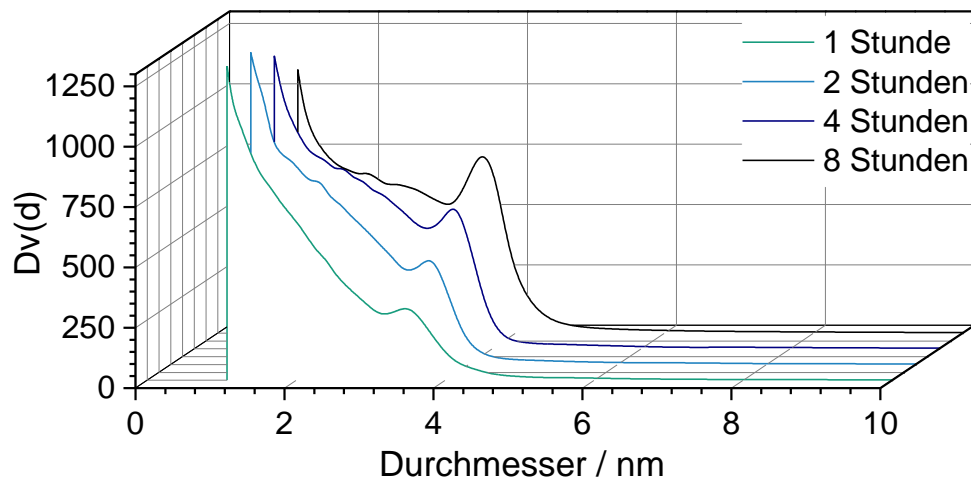


Abbildung 52 Porendurchmesser in Abhängigkeit der Auslaugezeit in 0,4 molarer Salzsäure bei 90 °C (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden).

Abbildung 53 zeigt die Sorptionskurven dieser porösen Gläser, ausgelaugt mit 0,40 molarer Salzsäure, in Abhängigkeit der Auslaugedauer im Vergleich zu einer Referenzprobe.

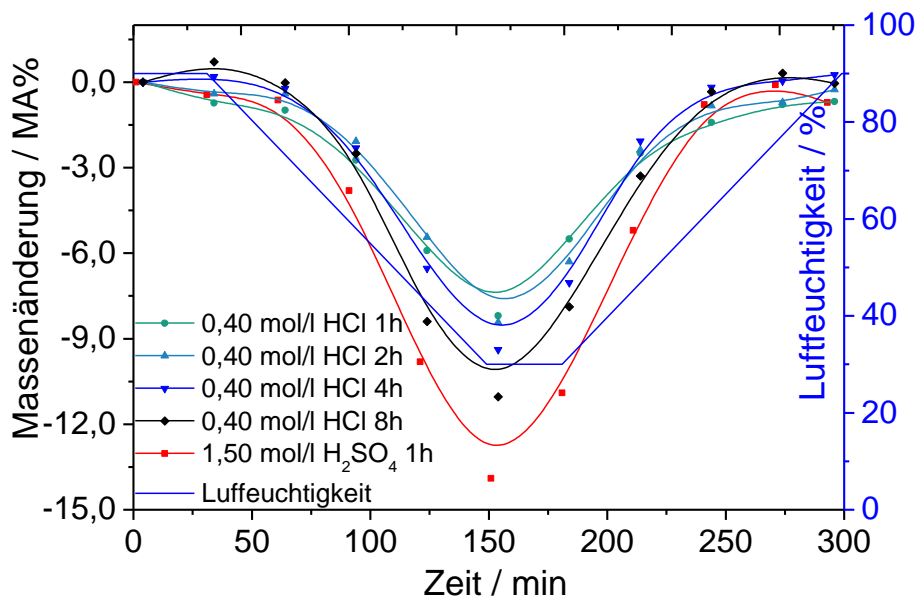


Abbildung 53 Zyklisierung von unterschiedlich lang ausgelaugten (0,4 mol/l HCl, 90 °C) Gläsern (Flakes) bei 25 °C (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden) sowie des Referenzglases.

Trotz normiertem Anfangswert fällt auf, dass die Glasprobe, welche länger ausgelaugt wurde, mehr Wasser adsorbiert als die bei kürzeren Auslaugezeiten hergestellten Gläser. Auch bei der Desorption ist dieser Trend zu erkennen. Das poröse Glas, welches 8 Stunden mit Säure behandelt wurde, gibt mehr Wasser ab als die anderen Gläser. Dazu trägt nicht nur die höhere Adsorptionsmenge zu Beginn bei, sondern vor allem das Porengefüge. Nach 8 Stunden Auslaugung steigt der Peak der für die Zyklisierung optimalen Poren von 3,8 nm auf das Zweifache an. Der Anteil an Poren < 2 nm, welche zwar die Adsorption verstärken,



jedoch die Wasserabgabe hemmen, wird geringer. Das Ergebnis einer höheren Adsorption gepaart mit einer hohen Desorption führt zu einem hohen Massenhub (ca. 10 % bei 8 Stunden). Dieser ist im Vergleich zu der zweistündigen Auslaugedauer deutlich größer, als dies aus den Ergebnissen der Tabelle 10 zu erwarten wäre.

Auch wenn eine Verlängerung der Auslaugedauer bei geringer Säurekonzentration die Parameter wie Porosität oder spezifische Oberfläche nicht wesentlich verbessert, so ist doch die effektive Wasseraufnahme bzw. abgabe deutlich höher. Aus diesem Grund sollte eine Verlängerung der Säurebehandlung, mit dem Vorteil, dass Säuren niedrigerer Konzentration eingesetzt werden können, in Betracht gezogen werden.

Weiterhin haben diese Untersuchungen gezeigt, dass eine einfache Zusammenstellung der Grundeigenschaften eines porösen Materials wie in Tabelle 10 nicht genügt, um die dynamisch reversible Wasseraufnahmekapazität eines Glases ausreichend zu beurteilen.

### 4.3.1.3 Auslaugung unter Druck

Eine Verlängerung der Auslaugedauer verbessert die Auflösung der Natrium-Boratphase und den Abtransport der gelösten Phase, kann diese aber nicht komplett vervollständigen. Die Auflösung der Natrium-Boratphase verläuft endotherm (siehe Anhang Kapitel 8.4 Seite 168). Aus diesem Grund sollte bei einer Temperaturerhöhung die Löslichkeit der Natrium-Boratphase ansteigen und die Lösungsreaktion beschleunigt bzw. vervollständigt werden [MOR03]. Um die Maximaltemperatur steigern zu können, die im Wesentlichen durch die Siedetemperatur von Wasser (100 °C; für die verwendeten Säuren etwas höher) nach oben begrenzt wird, muss man den Druck erhöhen. Deshalb werden hier die Ergebnisse vorgestellt, bei denen, in einem neuen Konzept, die Auslaugung in einem Autoklaven durchgeführt wurde. Neben einer Erhöhung der Temperatur auf über 100 °C und des Drucks auf über 1 bar, kann der Reaktionsdruck durch eine zusätzliche Zugabe von Luft auf bis zu 50 bar erhöht werden. Neben dem Einfluss des Drucks (1 bis 34 bar) wurden auch die Temperatur (90 bis 200 °C) und die Auslaugedauer (1 bis 20 Stunden) auf die Eigenschaften der entmischten Gläser untersucht. Als Laugemedium wurde 0,75 molare HCl verwendet.

#### • Einfluss des Drucks

Um den Einfluss des im Reaktionsgefäß herrschenden Drucks während der Auslaugung zu untersuchen, wurden die Temperatur und die Auslaugedauer konstant gehalten. Der Druck wurde zu Beginn der Reaktion zwischen 1 bar und 22 bar durch eine externe Druckbeaufschlagung vorab eingestellt. Abhängig von der Reaktionstemperatur erhöht sich der Druck während der Auslaugung auf bis zu 34 bar bei 200 °C.

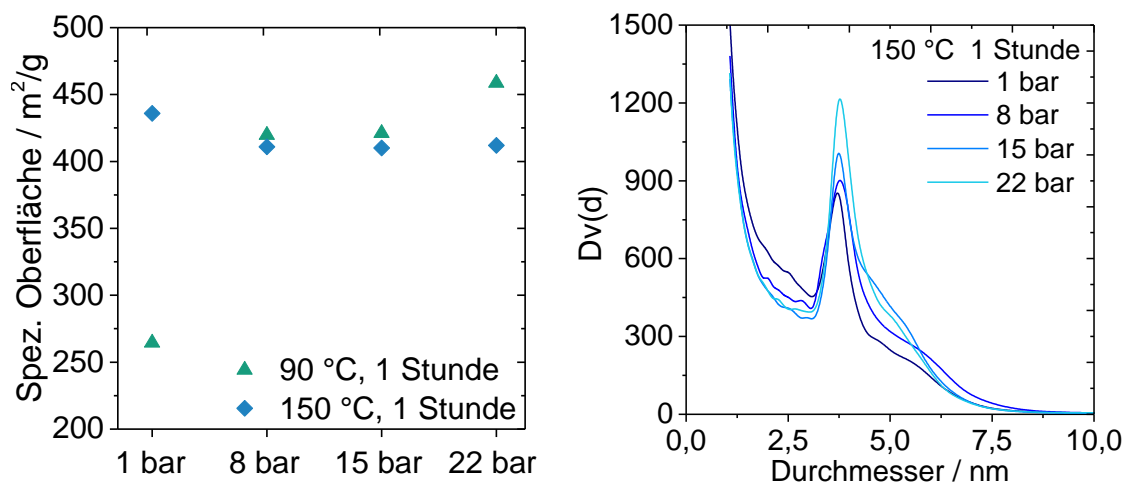


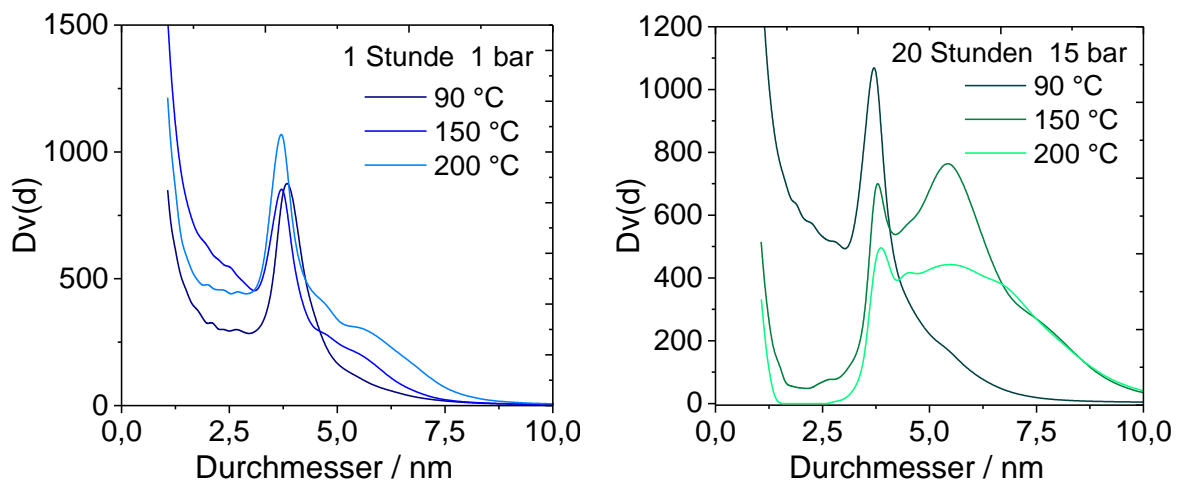
Abbildung 54 Spezifische Oberfläche (links) und Porengrößenverteilung (rechts) von Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden) Auslaugung: 0,75 mol/l HCl im Autoklaven in Abhängigkeit vom Druck.

Interessanterweise steigt nur bei 90 °C Reaktionstemperatur die spezifische Oberfläche mit steigendem Druck auf bis zu 560 m<sup>2</sup>/g (siehe Abbildung 54 links). Bei allen anderen

Versuchsreihen hat die Variation des Drucks kaum einen Einfluss auf das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche. Dies könnte daran liegen, dass bei den relativ moderaten Bedingungen die Erhöhung des Druckes zur Auflösung der Natrium-Boratphase beitragen kann, wohingegen bei den anderen Versuchen die Temperatur und die Dauer der Auslaugung die bestimmenden Parameter sind. Wie die Abbildung 54 rechts (Auslaugung bei 150 °C, 1 Stunde) exemplarisch zeigt, verändert sich die Porengrößenverteilung nur wenig, wobei tendenziell der Peak bei 3,8 nm etwas höher und breiter wird. Zusätzlich bildet sich ein schwacher Peak bei ca. 5 nm.

### • Einfluss der Temperatur

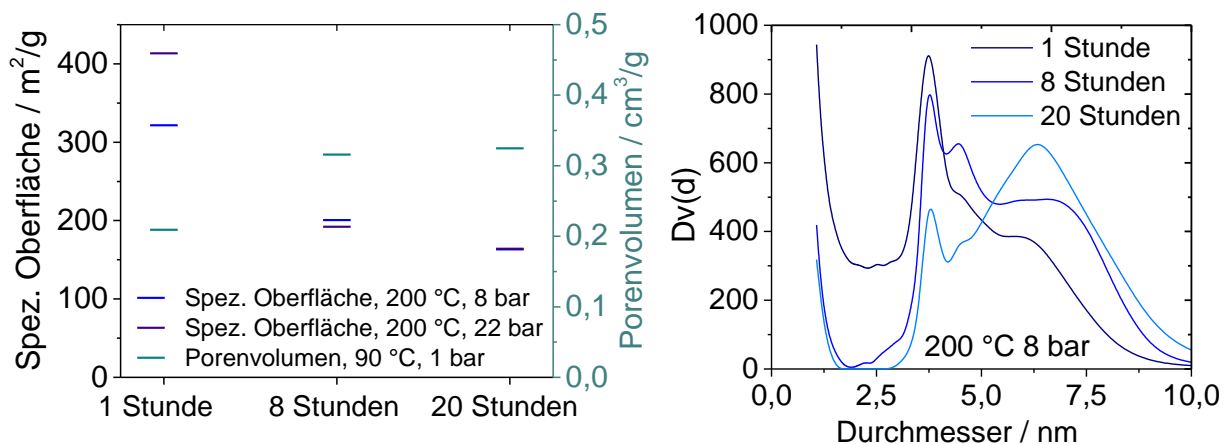
Der Einfluss der Temperatur bei der hydrothermalen Auslaugung ist von der Zeitdauer und dem Druck im Autoklaven abhängig. Bei allen Versuchen nimmt der Anteil der kleinen Poren (1,1 nm) mit zunehmender Temperatur ab. Das monodisperse Silica in den Porenkanälen wird bei 200 °C vollständig aufgelöst. Die weiteren Ergebnisse sind zweigeteilt. Bei niedrigem Druck ( $\leq 8$  bar) und kurzer Auslaugedauer ( $\leq 8$  Stunden) hat die Temperatur kaum einen Einfluss auf das Porensystem. Sowohl das Porenvolumen als auch die spezifische Oberfläche sind unabhängig von der Temperatur relativ konstant. Bei der Porengrößenverteilung ist eine leichte Weitung der Vycor<sup>®</sup>-Poren (3,8 nm) zu beobachten, da die Linie hin zu größeren Porengrößen flacher verläuft. Wird das entmischte Vycor<sup>®</sup>-Glas länger und bei höherem Druck ( $\geq 15$  bar) ausgelaugt, verändert sich die Porengrößenverteilung, die spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen deutlich. Abbildung 55 rechts zeigt oberhalb von 90 °C die Entwicklung eines zweiten Peaks bei ca. 6,0 nm. Die Höhe des Vycor<sup>®</sup>-Peaks (3,8 nm) als auch der neu entstandenen Peaks nehmen bei einer Auslaugetemperatur von 200 °C wieder ab. Dies wird durch eine verstärkte Auflösung des SiO<sub>2</sub>-Netzwerks der Porenwände unter diesen Bedingungen verursacht. Aus diesem Grund ist der Peak bei 200 °C zu größeren Porengrößen verschoben.



**Abbildung 55** Porengrößenverteilung von Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden), ausgelaugt (0,75 mol/l HCl) im Autoklaven in Abhängigkeit von der Auslaugetemperatur.

### • Einfluss der Zeit

Die Dauer der Auslaugung im Autoklaven hat einen deutlichen Einfluss auf das Porengefüge, wobei dieser Einfluss bei gleichzeitig steigender Temperatur und steigendem Druck besonders deutlich zu erkennen ist. Der Wert der spezifischen Oberfläche sinkt signifikant ab und nähert sich einem Grenzwert zwischen  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $170 \text{ m}^2/\text{g}$  an. Das Porenvolumen steigt mit zunehmender Auslaugedauer an. Die Verknüpfung von sinkender Oberfläche und höherem Porenvolumen lässt auf die Entstehung größerer Poren schließen. Der Blick auf die Porengrößenverteilung (siehe Abbildung 56 rechts) zeigt jedoch nicht die Verbreiterung der bestehenden Poren, sondern die Neubildung eines zweiten beziehungsweise eines dritten Peaks bei 5 nm bis 8 nm. Im Gegenzug nimmt der Anteil der Poren bei ca. 3,8 nm ab. Je länger die Auslaugedauer gewählt wird, desto stärker wächst der Peak bei 6,5 nm an, bis er schließlich nach 20 Stunden überwiegt. Der Peak bei ca. 1,1 nm wird mit zunehmender Dauer kleiner, die nanodispersen Silicapartikel werden also aufgelöst (siehe Kapitel 4.1.1)

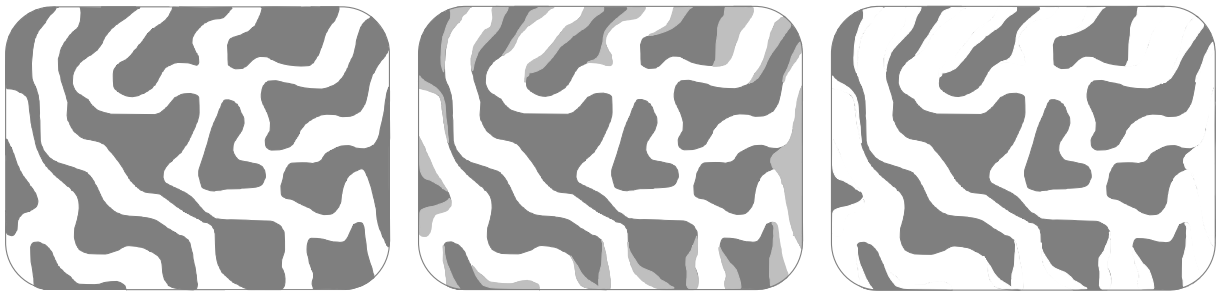


**Abbildung 56** Spezifische Oberfläche und Porenvolumen (links) und Porengrößenverteilung (rechts) von Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden), ausgelaugt (0,75 mol/l HCl) im Autoklaven in Abhängigkeit der Auslaugedauer.

Der zweite beziehungsweise dritte Peak wird durch die teilweise Auflösung des SiO<sub>2</sub>-Netzwerks mit eventueller Deposition des aufgelösten Materials in den Porengängen verursacht. Eine ähnlich bimodale Struktur von porösen Carbonmaterialien kann auch bei Lu et. al. gefunden werden [AHL03]. Eine genauere Erklärung für den zu Grunde liegenden Mechanismus wird im Folgenden gegeben.

Die Auslaugung mit Säure im Autoklaven unter hydrothermalen Bedingungen kann weder durch die Anpassung der Temperatur, des Druckes oder der Zeit verbessert werden, da das poröse SiO<sub>2</sub>-Netzwerk unter diesen Bedingungen angegriffen und teilweise (bis zu 15 % Masseverlust) aufgelöst wird. Abbildung 57 zeigt auf der linken Seite die Struktur des porösen Glases im Modell. Durch die höhere Temperatur im Zusammenspiel mit hohem Druck oder langer Auslaugedauer werden Teile des Silica-Netzwerks angegriffen und

aufgelöst. Da dieser Angriff nicht an jeder Stelle des Porengefüges gleich stark ist, werden z. B. die äußeren Bereiche eines Glaspartikels stärker aufgelöst als die inneren. Der Anteil an kleineren Vycor<sup>®</sup>-Poren (ca. 3,8 nm) sinkt, während größere Poren durch die Auflösung des Silica-Netzwerks gebildet werden (siehe Abbildung 57 rechts). Hieraus folgt die bimodale Porenradienverteilung, welche in den vorhergehenden Abbildungen zu erkennen ist. Die in der Literatur beschriebene Deposition aus Silicapartikel konnte nicht nachgewiesen werden.

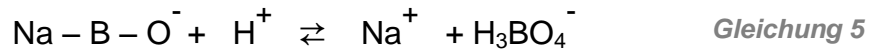


*Abbildung 57 Schematische Darstellung des Netzwerks (links), mit teilweise angelöster Silicastruktur (Mitte) und teilweise aufgelöster Glasstruktur (rechts).*

Die Auslaugung im Autoklaven kann nicht zur Optimierung der Natrium-Boratauflösung beitragen, jedoch eröffnen die hier erhaltenen Ergebnisse neue Anwendungsmöglichkeiten für poröses Vycor<sup>®</sup>-Glas. Da eine zweite Sorte von definierten Poren unabhängig von der Entmischung in das Glas eingebracht werden kann, sind so Materialien mit neuartigen Sorptionscharakteristika möglich. Ähnliche bimodale Strukturen im Zusammenhang mit porösem Vycor<sup>®</sup>-Glas haben Kullmann et. al. durch die kombinierte Entmischung von Natrium-Borosilicatglas mit heißer Säure und elektromagnetischer Strahlung von Mikrowellen gefunden [KUL12]. Poröse Materialien mit bimodalen Porenstrukturen, speziell Meso- und Makroporen, haben viele Vorteile, unter anderem als selektive Katalysatorträgermaterialien [AHL03][TAK01][CHI04]. Dabei ist das Zusammenspiel aus hohem Massentransport durch die größeren Poren und großer Reaktionsoberfläche in den kleineren Poren entscheidend [WUJ07]. Bimodale poröse Silica werden bislang häufig durch Phasentrennung während eines Sol-Gel-Verfahrens oder mittels Templaten beim Fällen von Wasserglas hergestellt [BID10][ANT98][WIT08][REI12]. Nach einer Anpassung der Parameter könnten über das Vycor<sup>®</sup>-Verfahren hergestellte und durch anschließende hydrothermale Behandlung modifizierte poröse Gläser eine kostengünstige Alternative zu den genannten Fertigungsmethoden darstellen.

### 4.3.2 Auslaugung mit Wasser

Eine konsequente Weiterentwicklung der Säurekonzentrationsreduzierung ist der Übergang zu reinem Wasser. Normalerweise wird die Auflösung der schematisch als „NaBO“ bezeichneten Natrium-Boratphase durch den Angriff von Protonen aus der Säure verursacht [MAO13][NOR44].



In reinem Wasser liegen durch die Eigendissoziation sowohl Oxoniumionen als auch Hydroxidionen vor (siehe Gleichung 6). Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, die jedoch endotherm verläuft. Durch eine Temperaturerhöhung kann das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben werden und so der Anteil der Ionenkonzentrationen zunehmen. Die Folge ist eine Verringerung des pH-Wertes [VIN08].



Wird der Auslaugvorgang mit Wasser also bei hoher Temperatur (z. B. 90 °C) durchgeführt, kann die Natrium-Boratphase schon durch die bei der Autoprotolyse von Wasser gebildeten Oxoniumionen aufgelöst (pH-Wert: 6,21) werden.

#### 4.3.2.1 Auslaugung unter Normaldruck

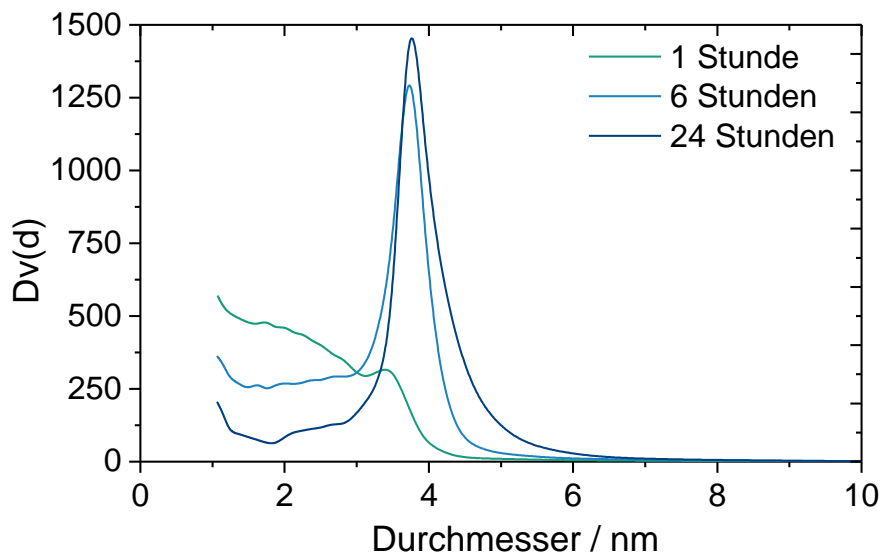
Die Auslaugung der Glasflakes mit destilliertem Wasser wurde mit dem identischen Versuchsaufbau wie die Auslaugung mit Schwefelsäure durchgeführt. Als Referenz dienen poröse Glasflakes, die in 1,50 molarer Schwefelsäure vollständig ausgelaugt wurden.

Nach 1 Stunde in 90 °C heißem Wasser resultiert eine Porosität von 21 % (siehe Tabelle 11). Durch eine Verlängerung der Laugedauer über 6 Stunden auf bis zu 24 Stunden steigt die Porosität auf 27 % an. Dies bestätigt sich auch gravimetrisch durch Wägung der Flakes vor und nach der Auslaugung. Die Natrium-Boratphase wird also prinzipiell auch von heißem Wasser aufgelöst. Zwar geschieht dies bei weitem nicht so vollständig wie bei konzentrierter Säure, jedoch lässt sich auch hier durch eine Verlängerung der Dauer eine Verbesserung der Auslaugung erreichen.

**Tabelle 11** Porosität und Porenvolumen (Stickstoffsorption) in Abhängigkeit von der Auslaugezeit in Wasser bei 90 °C. (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden).

| Auslaugebedingungen<br>90 °C                         | Porosität /<br>% |
|--|------------------|
| 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1 Stunde | 35               |
| H <sub>2</sub> O, 1 Stunde                           | 21               |
| H <sub>2</sub> O, 6 Stunden                          | 25               |
| H <sub>2</sub> O, 24 Stunden                         | 27               |

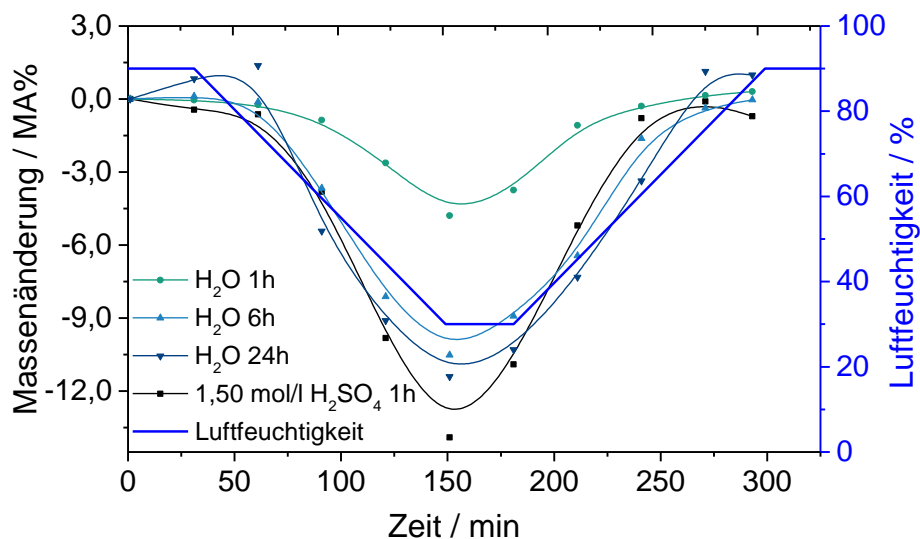
Die Analyse der Porengrößenverteilung gibt Aufschluss über die Entwicklung des Porengefüges. Mit zunehmender Auslagedauer werden die durch die Entmischung gebildeten Entmischungsbezirke vom heißen Wasser verstärkt aufgelöst und die Poren mit einem Durchmesser von ca. 3,8 nm werden, in diesem Fall für Stickstoff, zugänglich (Abbildung 58). Außerdem sinkt der Anteil kleiner Poren mit einem Durchmesser von ca. 1,1 nm ab. Das Wasser bildet mit dem aus dem Glas ausgelaugten Natrium Natronlauge, welche das feindisperse Silica in den Porenkanälen auflöst. Somit verschwinden auch die Lücken zwischen den Partikeln und damit die Poren bei 1,1 nm. Außerdem werden eventuell verschlossene Kanäle geöffnet. Dieser Effekt zeigt sich auch in der Zyklisierung der porösen Gläser (siehe Abbildung 59).



**Abbildung 58** Porengrößenverteilung von porösen Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75), ausgelaugt in Wasser bei 90 °C für verschiedene Auslaugezeiten (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden).

## Ergebnisse und Diskussion

Da die Zyklisierungstests sowohl von der Porosität als auch von der Porengröße bzw. der -verteilung beeinflusst werden, liefern sie auch Informationen über die Vollständigkeit der Auslaugung und das Porengefüge. Aus diesem Grund bestätigt sich die Erwartung, dass eine Verlängerung der Auslaugedauer einen größeren Massenhub verursacht. Insbesondere die Verlängerung von einer Stunde auf 6 Stunden bewirkt eine deutliche Verbesserung. Lässt man das Wasser 24 Stunden auf das entmischte Glas einwirken, ändert sich die Zyklisierung nur noch geringfügig. Analoges lässt sich auch bei der Porengrößenentwicklung feststellen. Es scheint sich ein Plateau auszubilden. Nach 24-stündiger Auslaugung mit Wasser kann fast ein Massenhub, vergleichbar zu der Referenzauslaugung für 1 Stunde mit konzentrierter Schwefelsäure, erreicht werden.



**Abbildung 59** Zyklisierbarkeit (25 °C) von porösen Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75), welche bei 90 °C in Wasser mit steigender Dauer ausgelaugt wurden (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden).

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch die Auslaugung mit Wasser trotz geringer Konzentration an Protonen gute Ergebnisse erzielt werden können. Allerdings sind die Eigenschaften, welche durch Auslaugung mit Säure generiert werden konnten, nur durch eine lange Auslaugedauer in Wasser zu erreichen. Um diesen Nachteil zu beseitigen, wird im folgenden Kapitel die Auslaugung mit Wasser unter hydrothermalen Bedingungen untersucht.



### 4.3.2.2 Hydrothermale Auslaugung

Gerade weil auf Grund der zusätzlichen Auflösung des Silicagerüstes durch die Auslaugung unter höherem Druck und bei hoher Temperatur mit 0,75 molarer Salzsäure nicht der gewünschte Effekt erreicht werden konnte (siehe Kapitel 4.3.1.3), besteht die Möglichkeit, durch hydrothermale Auslaugung mit Wasser die selektive Auflösung der Natrium-Boratphase zu optimieren. Hierfür besitzt hydrothermales Wasser, im Vergleich zu Wasser unter Normalbedingungen, interessante, im Folgenden genauer beschriebene Eigenschaften. Unter hydrothermale Wasser versteht man flüssiges Wasser im Bereich von 100 °C bis 300 °C unter entsprechendem Dampfdruck, der sich normalerweise durch die Verdampfung von Wasser im Autoklaven einstellt. Damit liegt man deutlich unter dem kritischen Punkt von Wasser (374 °C, 221 bar) und das Wasser unterscheidet sich stark in dessen Eigenschaften (siehe Anhang auf Seite 169) [IAPWS].

Unter Normalbedingungen liegt das Ionenprodukt ( $k_w$ ) von Wasser bei  $10^{-14}$ . Durch eine Erhöhung der Temperatur wird das Gleichgewicht nach rechts auf die Seite der Dissoziationsprodukte verschoben (siehe Gleichung 6) und die Gleichgewichtskonstante steigt. Die steigende Dissoziation bedingt also eine vermehrte Bildung von Oxonium- und Hydroxidionen, welche als Säure-Base-Katalysatoren wirken. So können säure- und basenkatalysierte Reaktionen, wie zum Beispiel die Auflösung der Natrium-Boratphase, ohne zusätzliche Base oder Säure allein durch Erhitzen des Mediums Wasser durchgeführt werden [PAL04]. Dies macht die Verwendung von hydrothermale Wasser auch in der organischen Chemie interessant [GAL05][KAT01][SIM12].

Viele wichtige Eigenschaften von flüssigem Wasser sind durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und die tetraedrische Koordination gegeben. Dadurch können sehr große Cluster entstehen, die bei tiefen Temperaturen mehrere hundert Wassermoleküle umfassen können. Mit zunehmender Temperatur und Druck sinkt die Zahl der Brückenbindungen. Damit verringert sich auch die Anzahl der Moleküle in einem Cluster von ca. 100 Molekülen unter Normalbedingungen auf ca. zehn bis zwölf Molekülen bei höherer Temperatur [AKI02]. Dadurch nimmt die Beweglichkeit der Wassermoleküle stark zu. Dies zeigt sich auch in der höheren Selbstdiffusion von Wasser bei höheren Temperaturen [SUN08]. Aber auch andere allgemeine Transportcharakteristika wie Viskosität und Dichte werden verändert [GAL05][SIG01]. Diese sinken mit steigender Temperatur und verbessern damit den Massentransport. Einen guten Überblick über die Eigenschaften und Anwendungen von hydrothermale Wasser geben Kruse et al. [KRU07][KRU07\_1].

Analog zur Auslaugung mit verdünnter Salzsäure wurde bei der hydrothermalen Auslaugung der Einfluss der drei Parameter Temperatur (120 °C bis 200 °C), Druck (12,5 bar bis 28,0 bar) und Zeit (1 Stunde bis 24 Stunden) untersucht.

### **• Temperatur und Druck**

Durch die hydrothermalen Bedingungen sind Temperatur und Druck miteinander verknüpft und werden deshalb gemeinsam betrachtet. Der aufgeführte Druck entspricht dem zum Ende der Reaktion im Reaktorgefäß aufgebauten Dampfdruck, der sich durch die jeweils vorgegebene Temperatur eingestellt hat. Abbildung 60 zeigt die Porengrößenverteilung in Abhängigkeit der Temperatur (links) und des Drucks (rechts). Bei 120 °C und 12,5 bar entspricht die Porengrößenverteilung in etwa der eines Glases, welches unter Standardbedingungen (90 °C, 1 Stunde, 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ausgelaugt wurde. Mit zunehmender Temperatur und höherem Druck schrumpft der Anteil der Poren, die über die Entmischung eingestellt wurden (Peak bei 3,8 nm) auf weniger als 1/10 der Ursprungshöhe. Dies spricht dafür, dass die SiO<sub>2</sub>-Porenwände unter diesen Bedingungen selbst durch hydrothermales Wasser aufgelöst werden und sich somit größere Poren bilden. Dieser Befund sowie die geringere Materialausbeute bestätigen die Auflösung des SiO<sub>2</sub>-Gerüsts. Diesen vergrößerten Poren entspricht ein zweiter Peak bei ca. 5 nm, der sich ab 160 °C bildet. Wird die Auslaugung bei noch höherer Temperatur und höherem Druck durchgeführt, vergrößert sich der Durchmesser der durch die Auslaugung entstehenden Poren weiter, bis er bei 200 °C bei über 10 nm liegt. Analog zum Hauptpeak reduziert sich auch dieser zweite Peak (ca. 1/10 der Ausgangshöhe bei 160 °C). Die Verteilung der Porengröße wird deutlich breiter, da die Auflösung der Porenwände nicht an jeder Stelle gleich schnell voranschreitet.

Um die Auswirkungen des Drucks auf das Porengefüge möglichst isoliert von dem Temperatureinfluss zu betrachten, ist auf der rechten Seite der Abbildung 60 die Porengrößenverteilung bei konstanter Temperatur (200 °C) und steigendem Druck aufgetragen. Für diese Experimente wurde vor der Reaktion ein erhöhter Druck durch Druckluft extern in das Reaktionsgefäß (Autoklav) eingebracht.

Auch diese extern eingebrachte Änderung des Drucks verändert die Porenstruktur signifikant. Sowohl der Anteil der Poren bei 3,8 nm (analog bei steigender Temperatur) als auch der Anteil der durch die Auslaugung entstandenen Poren nimmt ab. Der Einfluss des Drucks verglichen mit dem der Temperatur ist jedoch deutlich geringer. Der mittlere Porendurchmesser und die Verteilung nehmen aber trotzdem geringfügig zu.

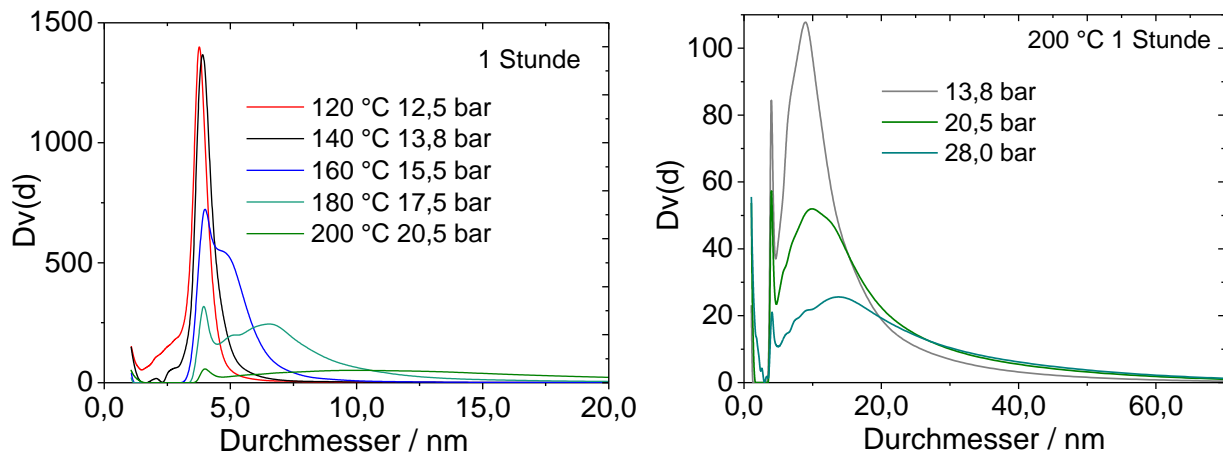


Abbildung 60 Porengrößenverteilung (Stickstoffsorption) für verschiedene Temperaturen (links) und Drücke (rechts) nach der Auslaugung von entmischten (538 °C, 2 Stunden) Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75) in hydrothermale Wasser. Man beachte die unterschiedlichen Skalen von x- und y-Achse.

Die resultierende spezifische Oberfläche der porösen Gläser ist in Abbildung 61 in Abhängigkeit von der Temperatur und des Drucks dargestellt. Beim hydrothermalen Auslaugen steigt der Porendurchmesser erwartungsgemäß mit zunehmendem Druck und Temperatur. In Folge dessen sinkt im gleichen Verhältnis die spezifische Oberfläche der porösen Gläser. Interessanterweise ändert sich mit steigender Temperatur der Restgehalt an Boroxid und Natriumoxid im Glas nicht. Dieser ist konstant bei ca. 2 MA% Na<sub>2</sub>O bzw. ca. 5 MA% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und liegt damit deutlich oberhalb der Werte, welche nach der Auslaugung mit Säuren gefunden werden können (Na<sub>2</sub>O: ca. 0,2 MA% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ca. 3 MA%).

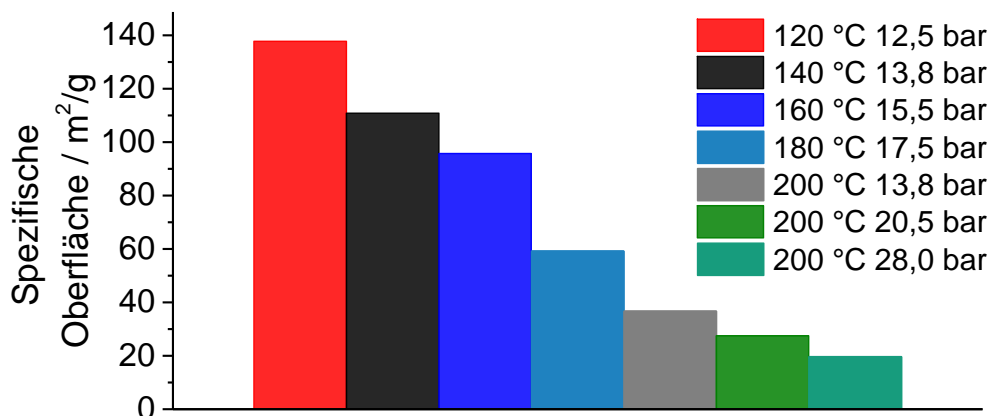
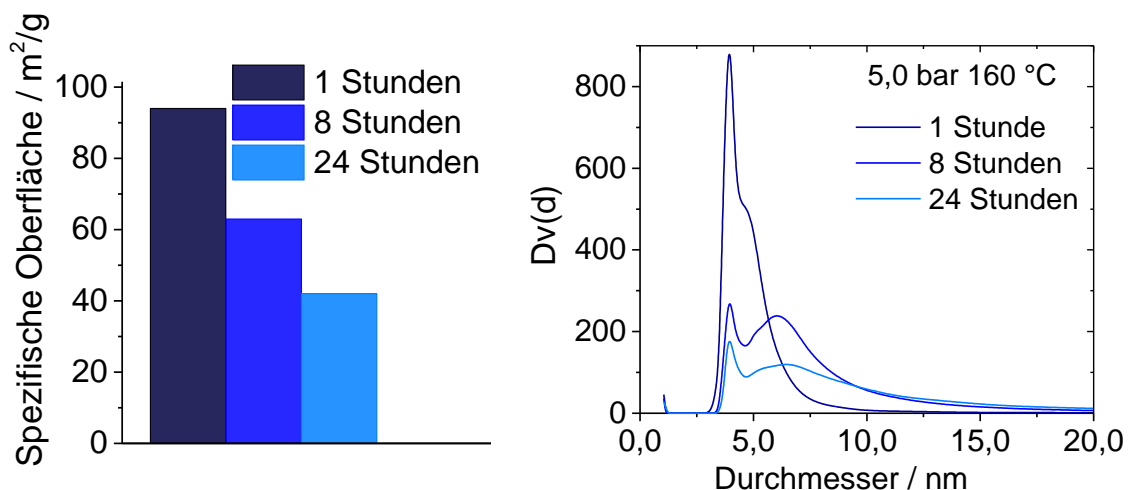


Abbildung 61 Spezifische Oberfläche der porösen Glasflakes (aus Stickstoffsorption) in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks während der Auslaugung (1 Stunde) (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden).

### • Auslaugedauer

Um die Auslaugung zu vervollständigen, kann auch die Dauer der Auslaugung verlängert werden. Abbildung 62 zeigt die Porengrößenverteilung und die resultierende spezifische Oberfläche für eine Auslaugung bei mittleren Bedingungen (5 bar, 160 °C).

Die spezifische Oberfläche nimmt mit länger andauernder Auslaugung deutlich ab. Dies liegt wiederum nicht an der mangelnden Auslaugerate bei hoher Temperatur kombiniert mit hohem Druck und langer Dauer, sondern an der dabei entstehenden Veränderung des Porengefüges. Je länger das hydrothermale Wasser auf das entmischte Glas wirkt, desto stärker wird das SiO<sub>2</sub>-Gefüge angegriffen und der Porenanteil bei 3,8 nm nimmt ab. Im Gegenzug entsteht ein neuer Peak, der den vergrößerten Poren entspricht. Je länger die Auslaugung dauert, desto mehr ist dieser Peak zu größeren Porendurchmessern hin verschoben. Auch die Verteilung wird, analog zur Abbildung 60, deutlich breiter, da die Porenwände des Siliciumdioxidgerüsts ungleichmäßig stark bzw. schnell aufgelöst werden.

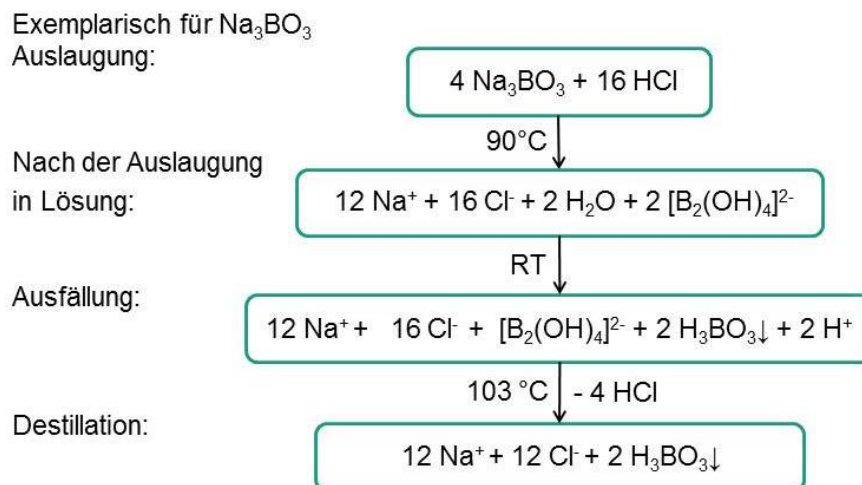


**Abbildung 62** Spezifische Oberfläche und Porengrößenverteilung von porösen Glasflakes in Abhängigkeit von der Auslaugedauer im Autoklaven (5,0 bar, 160 °C) (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden), bestimmt durch Stickstoffsorptionsmessung.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass durch eine Auslaugung unter hydrothermalen Bedingungen ähnliche Effekte in Bezug auf die spezifische Oberfläche und die Porengröße erreicht werden wie bei einer Auslaugung unter erhöhter Temperatur mit 0,75 molarer Salzsäure. Wie schon in Kapitel 4.3.1.3 beschrieben, wird durch die Auslaugung unter hydrothermalen Bedingungen nicht nur die separierte Natrium-Boratphase aus dem Silicagerüst entfernt, sondern dieses durch eine teilweise Auflösung grundlegend verändert (siehe Abbildung 57). Dies eröffnet zwar neue Anwendungen für die so hergestellten bimodalen porösen Gläser, als Optimierung oder Vervollständigung der Auslaugung für die Anwendung als Feuchteregulierungsmaterial kann eine Auslaugung mit Wasser unter hydrothermalen Bedingungen jedoch nicht eingesetzt werden.

### 4.3.3 Recycling der Säure

Bei der Herstellung von porösem Glas nach dem Vycor<sup>®</sup>-Verfahren, gerade für Bauanwendungen, werden große Mengen Säure benötigt. Um eine Gelbildung auf Grund der aufgelösten Natrium-Boratphase und veränderte Poreneigenschaften zu vermeiden, müssen für die Auslaugung von 100 g Glas mindestens 150 ml Säure aufgewendet werden. Des Weiteren liegen bei 100 g ausgelaugtem Glas mit einer Porosität von 50 % annähernd 100 g Bor- und Natriumoxid gelöst in der Säure vor. Durch Abkühlen des Laugemediums auf Raumtemperatur fallen ca. 40 MA% der gelösten Borsäure aus und können abfiltriert werden. Durch den Wechsel von Schwefelsäure zu Salzsäure als Auslaugemedium ist eine weitere Aufreinigung mittels Destillation bei Normaldruck möglich. Bei ca. 103 °C kann die Salzsäure verdampft bzw. abdestilliert werden und im Rückstand bleibt die Borsäure zurück, sodass durch diesen Aufreinigungsschritt weitere 55 MA% der gelösten Borsäure zurückgewonnen werden können. Insgesamt können so ca. 95 MA% der Borsäure in hoher Reinheit mit einfachen Verfahren wieder recycelt werden. Abbildung 63 zeigt dazu neben der Auslaugung auch die zuvor beschriebenen Recyclingschritte am Beispiel von Na<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Dies kommt der Zusammensetzung der im Vycor<sup>®</sup>-Glas vorliegenden Natrium-Boratphase sehr nahe, jedoch ist keine eindeutige Stöchiometrie vorhanden.



**Abbildung 63** Schematischer Ablauf der Auslaugung mit anschließendem Recycling der Säure am Beispiel von Na<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Durch eine weitere Erhitzung der gewonnenen Borsäure auf ca. 160 °C wird diese als Folge der Verdampfung von Wasser zu Boroxid umgesetzt [HOL07]. Tabelle 12 zeigt den mittels ICP-OES bestimmten Gehalt an Bor in der Salzsäure. Im Ausgangszustand der Salzsäure lässt sich kaum Bor nachweisen. Die vollständige Auflösung und Auslaugung der Natrium-Boratphase aus dem Siliciumdioxidgerüst würde zu einem Gehalt von 21,4 g/l Bor in der Salzsäure führen. Nach der Auslaugung sind lediglich 14,5 g Bor in Form von Borsäure in einem Liter Säure gelöst. Für die auftretende Differenz gibt es mehrere Gründe. Zum einen ist es möglich, dass die Natrium-Boratphase nicht vollständig aufgelöst und abtransportiert

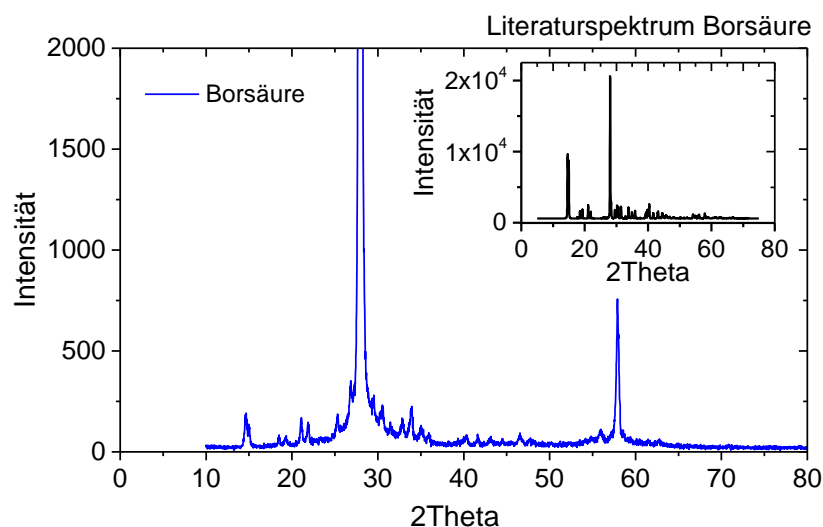
## Ergebnisse und Diskussion

wurde, zum anderen kann es zu borathaltigen Sekundärentmischungsbezirken im  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk kommen. Durch die Destillation bei  $103\text{ }^\circ\text{C}$  kann ein Großteil des Bors entfernt werden und es verbleiben nur  $0,01\text{ g/l}$  Bor in der Säure zurück. Aus dem Natriumoxid bildet sich mit Salzsäure Natriumchlorid, welches auf Grund seiner guten Löslichkeit in wässrigen Medien nicht ausfällt und so durch den beschriebenen Prozess nicht wiedergewonnen werden kann. Das Natrium bindet aber Chloridionen, sodass die Konzentration der Säure abnimmt. Dies konnte durch Titrations, bei der eine Konzentration der Salzsäure von  $0,62\text{ mol/l}$  (Mittelwert aus sechs Versuchen) bestimmt wurde, bestätigt werden. Nach Aufkonzentration auf die gewünschte Ausgangskonzentration kann die aufgereinigte Säure wieder als Auslaugemedium verwendet werden. Eine Veränderung der Poreneigenschaften bei wiederholter Auslaugung mit wiederaufbereiteter Säure konnte nicht festgestellt werden.

**Tabelle 12** Gehalt an Bor im Laugemedium Salzsäure nach Auslaugung ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 Stunde) von entmischten Vycor<sup>®</sup>-Glasflakes ( $50\text{ MA}\%$   $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75).

| 176 g Glas pro Liter Säure | Im Ausgangszustand der Säure | Theoretisch im Glas auslaugbare Masse | Nach dem Auslaugen | Nach dem Destillieren |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| Gehalt an Bor              | $0,00013\text{ g/l}$         | $21,36\text{ g/l}$                    | $14,51\text{ g/l}$ | $0,01\text{ g/l}$     |

In Abbildung 64 ist das Röntgendiffraktogramm des Rückstands aufgeführt. Vergleichend mit dem Literaturspektrum kann der Rückstand als Borsäure identifiziert werden. Der Peak bei  $57,8\text{ }2\theta$  ist ein Textureffekt bei der doppelten Wellenzahl des Hauptreflexes und lässt nicht auf eine kristalline Verunreinigung schließen. Mittels RFA wurde die Borsäure auf Verunreinigungen untersucht. Auf Grund der geringen Fremdanteile an Siliciumdioxid ( $0,1\text{ MA}\%$ ) und Natriumchlorid ( $0,06\text{ MA}\%$ ) ist ein direkter Einsatz als Ausgangsmaterial für die Glasschmelze ohne weitere Aufreinigung möglich. Das im Vergleich zu Natriumoxid deutlich teurere und in größeren Mengen anfallende Boroxid bzw. die daraus entstehende Borsäure kann somit annähernd vollständig im Kreislauf gehalten werden.



**Abbildung 64** Röntgendiffraktogramm der Borsäure nach Destillation der Salzsäure, Literaturspektrum  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ICSD-Nummer: 98-002-4711.

#### 4.3.4 Ätzung mit Natronlauge

Der Einfluss von Natronlauge auf das poröse Glas ist in zweierlei Hinsicht relevant: Zum einen wird bei rein anorganischen Wandanstrichen oft Wasserglas mit einem pH-Wert von bis zu 12 als Binder eingesetzt; zum anderen kann durch eine zusätzliche Behandlung des porösen Glases mit Laugen das Glasgerüst (Porenstruktur) und die Glasoberfläche modifiziert werden [GIL03]. Der Mechanismus des Laugeangriffs auf das Silicatnetzwerk ist in Abbildung 65 gezeigt [SCHO88].



Abbildung 65 Modell des basischen Angriffs auf das Silicatnetzwerk.

Die Hydroxidionen aus der Base greifen das SiO<sub>2</sub>-Netzwerk an und können dieses auflösen. So können einerseits die Glaspartikel, andererseits die Wände des porösen Glasgerüsts angegriffen werden. Schematisch geschieht dies analog zu Abbildung 57. Die Änderung der sich ergebenden Porengröße ist in Abbildung 66 aufgezeigt. Als Referenz (schwarze Linie) dient ein Glas, welches nach der Auslaugung keine basische Nachbehandlung erfahren hat. Dieses weist neben dem Peak bei sehr kleinem Porendurchmesser lediglich den Peak der Vyvor<sup>®</sup>-Poren bei 3,8 nm auf. Je länger die Natronlauge auf das Glasnetzwerk wirkt, desto stärker wird das Siliciumdioxidnetzwerk der Porenwände angegriffen und abgetragen. Dies kann zum einen daran erkannt werden, dass der Peak hin zu größeren Porendurchmessern wandert, zum anderen, dass die Verteilung speziell zu höheren Durchmessern deutlich breiter ist. Die Base hat einen wesentlichen Einfluss auf das Glasnetzwerk. Verstärkend hierfür ist sicherlich, dass das poröse Glas vor dem Versuch ausgeheizt wurde und so sehr reaktiv war. Interessanterweise werden nach vierstündiger NaOH-Behandlung mittels Stickstoffsorption keine eindeutig definierbaren Poren mehr detektiert.

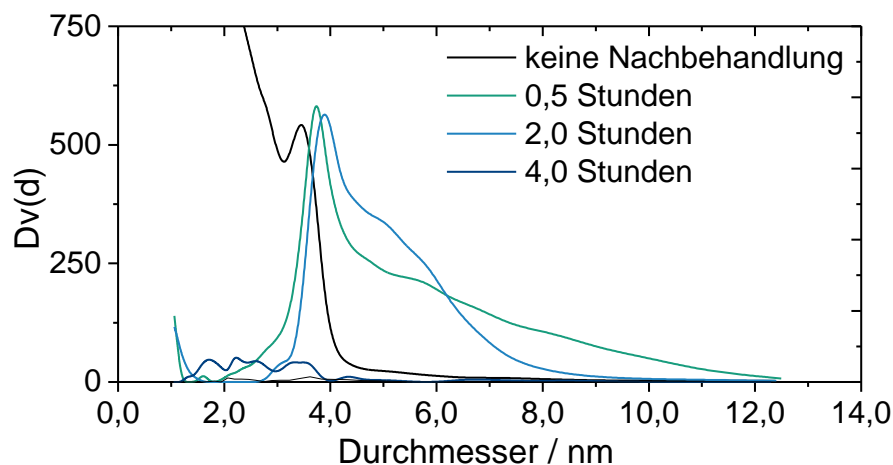
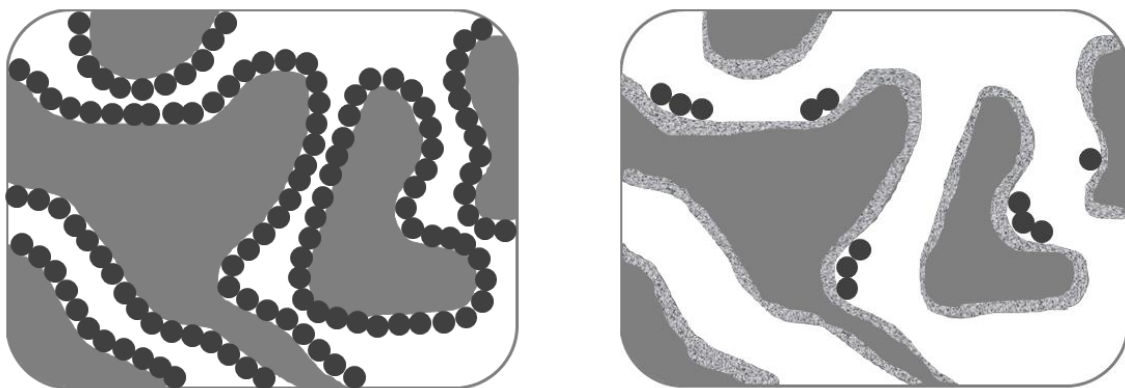


Abbildung 66 Porengrößenverteilung (BJH) von porösen Gläsern mit unterschiedlich langer NaOH-Nachbehandlung (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden 538 °C, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

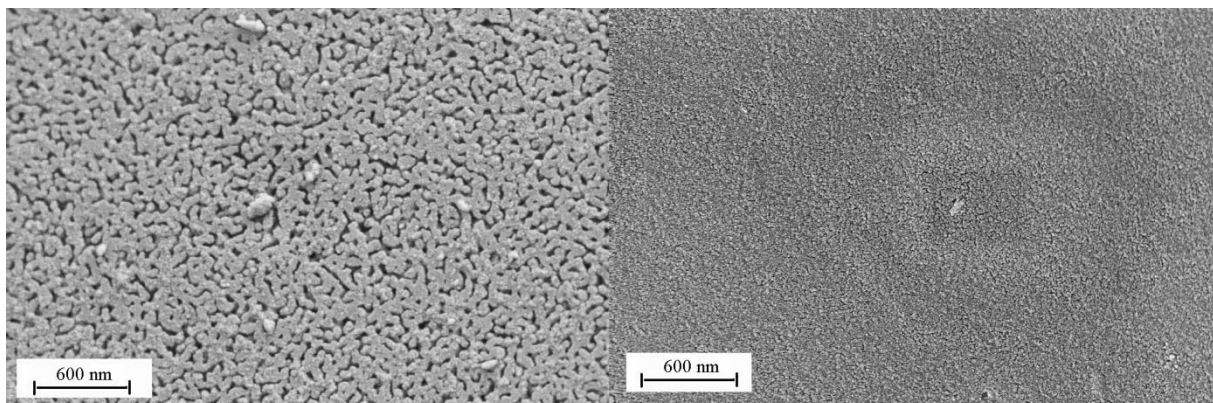
## Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 67 soll die schematische Strukturentwicklung durch Behandlung mit Natronlauge verdeutlichen. Das in der Porengrößenverteilung sehr enge Silica-Netzwerk ist teilweise mit monodispersen, sehr kleinen Silicapartikeln belegt. Diese werden durch die Natronlauge zu einem Großteil aufgelöst, wodurch der Peak bei ca. 1,1 nm, bedingt durch die Lücken zwischen den einzelnen Silicapartikeln, deutlich zurückgeht. Des Weiteren greift die Lauge das Netzwerk des porösen Glases an und löst es teilweise auf. Da dieser Angriff nicht an allen Stellen gleichmäßig verläuft, werden die Poren einerseits im Mittel größer und zusätzlich auch die Verteilung deutlich breiter, sodass sich eine Porengrößenverteilung analog zu Abbildung 66 ergibt.



*Abbildung 67 Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Nachbehandlung des porösen Glases mit Natronlauge. links: Vor dem Laugen mit einem hohen Anteil an monodisperser Silica, rechts: Durch die Säure deutlich verringerte Anzahl an monodisperser Silica sowie angelöstem bzw. erweitertem Porengefüge.*

Auf REM-Aufnahmen ist jedoch nur noch eine Struktur erkennbar, die zwar an die Durchdringungsstruktur der Vycor<sup>®</sup>-Gläser erinnert, jedoch zu fein ist und eher durch eine rissige Schicht beschrieben werden könnte (siehe Abbildung 68). Möglich wäre, dass sich das Siliciumdioxid aufgelöst hat und sich auf Grund der hohen Konzentration in den Poren und in der Nähe der Oberfläche wieder ablagert und so quasi eine „Umkristallisation“ des SiO<sub>2</sub> auftritt.



*Abbildung 68 REM-Aufnahme der porösen Glasstruktur vor dem Ätzen (links) und nach vierstündiger Natronlaugebehandlung (rechts).*



Bis zu einer Einwirkdauer von ca. 0,5 Stunden weitet die Natronlauge die Poren und es bietet sich so neben der Entmischung eine weitere Möglichkeit, die Porengrößen einzustellen, wenn auch mit dem Nachteil der  $\text{SiO}_2$ -Netzwerkauflösung und der Ausbildung einer breiteren Porengrößenverteilung.

Wie oben beschrieben, wird durch eine basische Behandlung auch das monodisperse Silica im Porengefüge aufgelöst. Dadurch werden die Porenkanäle „gereinigt“ und stehen für die Adsorption besser zur Verfügung. Abbildung 66 zeigt einen ursprünglich hohen Anteil an Poren von ca. 1 nm und deren Verringerung durch die Laugebehandlung. Nach Literaturangaben, wonach die Natrium-Boratphase bis zu 40 MA% des gesamten Siliciumdioxids der Ausgangsglaszusammensetzung beinhalten kann, konnte bei den in dieser Arbeit hergestellten porösen Gläsern weder mittels REM noch mittels TEM (siehe Abbildung im Anhang auf Seite 166) monodisperses Siliciumdioxid detektiert werden [ZHD58]. Ein Grund dafür liegt in der geringeren Temperatur bei der Entmischung. Sekundärentmischungen treten bei Natrium-Borosilicatgläsern vor allem im Bereich von 580 °C bis 600 °C durch Viskositätserniedrigung der löslichen Phase und erhöhte Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in der natriumreichen Boratphase auf [WOL82]. Die Entmischungstemperatur der in dieser Arbeit beschriebenen Gläser liegt meist unter dieser kritischen Grenze. Da die Sekundärentmischung durch eine lange Temperaturbehandlung verursacht bzw. verstärkt wird, ist die relativ kurze Entmischungsdauer von nur zwei Stunden ein weiterer Grund für die verminderte Bildung von fein dispersem Siliciumdioxid. Wie Tsyganova et al. zeigt, korreliert die Menge an monodispersen Siliciumdioxid mit dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im Glas [TSY08]. Dieser liegt im Vergleich zur PVG (70 - 73 MA%  $\text{SiO}_2$ ) deutlich darunter. Des Weiteren konnte in den Kapiteln 4.1.2 und 4.3.1.1 gezeigt werden, dass eine, im Vergleich zur Literatur, geringere Säurekonzentration auf Grund des höheren Anteils an Hydroxidionen die Auflösung des monodispersen Siliciumdioxids begünstigt.

### 4.4 Zusammenfassung der Versuchsparameter bei der Herstellung von porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläsern

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Entmischung und die Auslaugung auf die Anwendung als Feuchteregulierungsmaterial optimiert. Ausgehend von diesen Ergebnissen werden weiterführende Untersuchungen zum Sorptionsverhalten der Gläser, sowie die Charakterisierung der mit porösen Glasflakes versetzten Putze durchgeführt. Hierfür sollen die bisherigen Ergebnisse zusammengefasst werden.

Um eine ausreichende mechanische Stabilität der porösen Glaspartikel bei gleichzeitig hoher Wasseraufnahme- und -abgabefähigkeit zu realisieren, wurde der Siliciumdioxidanteil im Ausgangsglas auf 50 MA% festgelegt. Ein geringerer Anteil, welcher einen höheren Zyklisierungshub versprechen würde, wurde auf Grund der verstärkten Auflösung des Silicagerüsts nicht weiter verfolgt. Da für eine vollständige Auslaugung konzentrierte Salzsäure (1,5 mol/l) eingesetzt wurde, hätte dies eine hohe Auflösung des Silicastruktur und damit einen Massenverlust zur Folge.

Für das Verhältnis von  $B_2O_3$  zu  $Na_2O$  wurde ein Wert von 4,75 gewählt. Diese Glaszusammensetzung wurde sehr genau untersucht, sodass durch die Wahl der Entmischungstemperatur die gewünschten Porendurchmesser genau eingestellt werden können. Mit dieser Zusammensetzung wurden die Glasflakes mittels Minimelter und Rotationsflaker hergestellt.

Für einen maximalen Zyklisierungshub sind Poren, welche durch eine Entmischungstemperatur von ca. 533 °C generiert wurden, optimal. Für die Variation weiterer Parameter wurden Gläser verwendet, die für zwei Stunden bei 538 °C entmischt wurden. Die optimale Entmischungsdauer liegt bei ca. 8 Stunden reiner Temperaturplateaubehandlung. Aus energetischen Gründen wurden die porösen Gläser für die folgenden Untersuchungen nur für zwei Stunden bei der entsprechenden Temperatur entmischt. Mit der Aufheiz- und Abkühlphase ergibt sich jedoch eine deutlich längere Zeit, sodass ungefähr dieselbe Entmischungsdauer wie bei der acht-stündigen Plateaumentmischung realisiert wird.

Um Effekte von Restgehalt an Bor und Natrium im Porengefüge nicht mit aufzunehmen, werden die Gläser mit 1,5 molarer Salzsäure eine Stunde bei 90 °C ausgelaugt. Für die großtechnische Anwendung muss eine Abwägung erfolgen. Bei Verwendung von höher konzentrierter Säure kann eine verbesserte Funktionalität erreicht werden. Andererseits ist sowohl die Korrosion der Anlagen, in denen die Auslaugung durchgeführt wird, als auch die Belastung für die Umwelt deutlich größer. Eine geringere Säurekonzentration geht mit einem geringeren Zyklisierungsfähigkeit der Gläser einher. Für die Verwendung von Wasser spricht

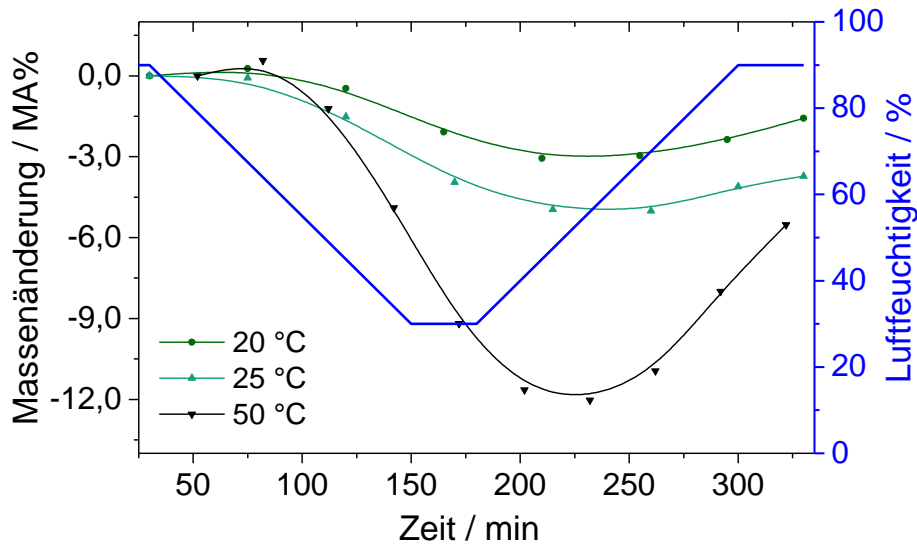
die Umweltfreundlichkeit, jedoch ist hier für vergleichbare Ergebnisse eine erheblich verlängerte Auslaugedauer nötig. Die im Laugeschritt aufgelöste Borsäure lässt sich zwar als Lösung mit Wasser besser handhaben, jedoch ist auf Grund der höheren Löslichkeit das Ausfällen der Borsäure in Wasser schwieriger als in Salzsäure und damit die Wiederverwendung von Auslaugemedium und Borsäure komplizierter.

### 4.5 Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von Vycor<sup>®</sup>-Glas

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, lassen sich die porösen Gläser so optimieren, dass sowohl die Wasseraufnahme als auch die Wasserabgabe gezielt gesteigert werden können. Die Sorption von Wasser aus der Luft hängt dabei neben den eigentlichen Glaseigenschaften von vielen weiteren Faktoren ab, wie z. B. der Raumtemperatur, Luftfeuchtigkeit oder deren Änderungsgeschwindigkeiten. Die Untersuchung dieser Einflüsse ist in den folgenden Kapiteln beschrieben.

#### 4.5.1 Sorptionstemperatur

Die Fähigkeit zur Wasseraufnahme und -abgabe wird deutlich von der Temperatur während der Sorption beeinflusst. Abbildung 69 zeigt hierzu die Zyklisierung von identischen Glaspartikeln in Abhängigkeit von der Sorptionstemperatur. Die Wasseraufnahme zu Beginn der Messung ist bei den drei Temperaturen nahezu identisch und sehr gering. Erst die Desorption der Gläser unterscheidet sich deutlich sowohl in der Steigung als auch in der absoluten Höhe. Während bei 50 °C Messtemperatur der Hub 12,1 MA% beträgt, fällt er bei niedrigeren Temperaturen (20 °C 3,3 MA%; 25 °C 5,2 MA%) deutlich geringer aus. Dementsprechend fällt auch die Steigung der Desorption von 0,11 MA%/min über 0,04 MA%/min hin zu 0,03 MA%/min bei tieferen Temperaturen ab.

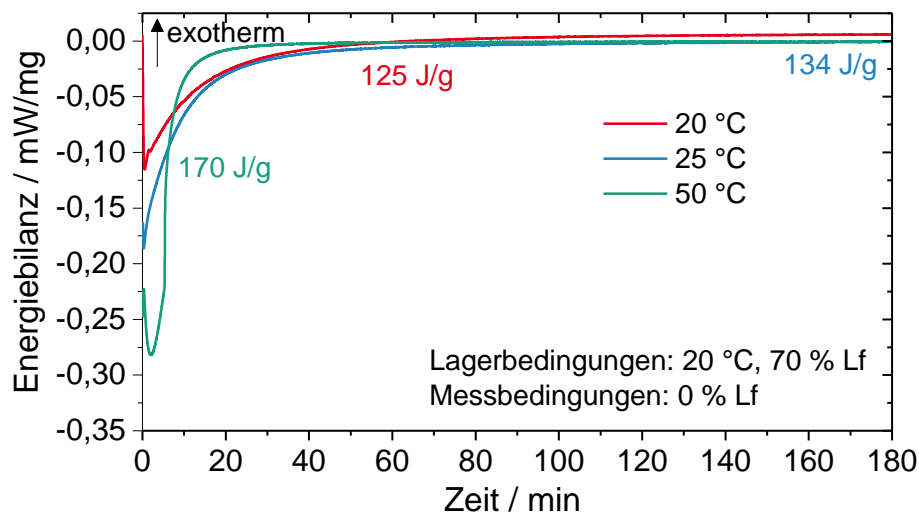


**Abbildung 69** Sorptionsverhalten von porösen Vycor<sup>®</sup>-Glaspartikeln (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde, Entmischung: 550 °C, 2 Stunden) in Abhängigkeit von der Messtemperatur.

Verantwortlich dafür ist hauptsächlich die höhere Mobilität der adsorbierten bzw. kondensierten Wassermoleküle im porösen Glasgerüst auf Grund der mit der Temperatur steigenden Diffusionskonstante [CUS97]. Um den Effekt der Temperatur auf die Desorption genauer zu verstehen, wurde diese mit Hilfe von DSC-Messungen untersucht.

In Abbildung 70 werden die Desorptionskurven von Gläsern, welche zunächst bei 20 °C und 67 % r. L. konditioniert wurden, miteinander verglichen. Diese wurden bei unterschiedlichen Messtemperaturen durch eine relative Feuchte von 0 % zur Desorption veranlasst. Die vollständige Entfernung des adsorbierten Wassers wird bei allen Temperaturen, erkennbar am Plateau des energetischen Gleichgewichts, erreicht. Der endotherme Energiebetrag zu Beginn der Messung ist bei 30 °C mit 0,30 mW/mg deutlich höher als bei 20 °C mit 0,12 mW/mg. Durch die Kombination, der mit der Temperatur steigenden Diffusionsgeschwindigkeit und die zusätzliche Unterstützung der endotherm verlaufenden Desorption bei höherer Temperatur, nimmt auch die Steigung vom anfänglichen Energiebetrag zum Plateau hin zu.

Bei höherer Sorptionstemperatur nimmt also die Geschwindigkeit der Sorption zu. Dies kann bei fixen Klimaprofilen auch zu einer Vervollständigung der Sorptionsprozesse führen.



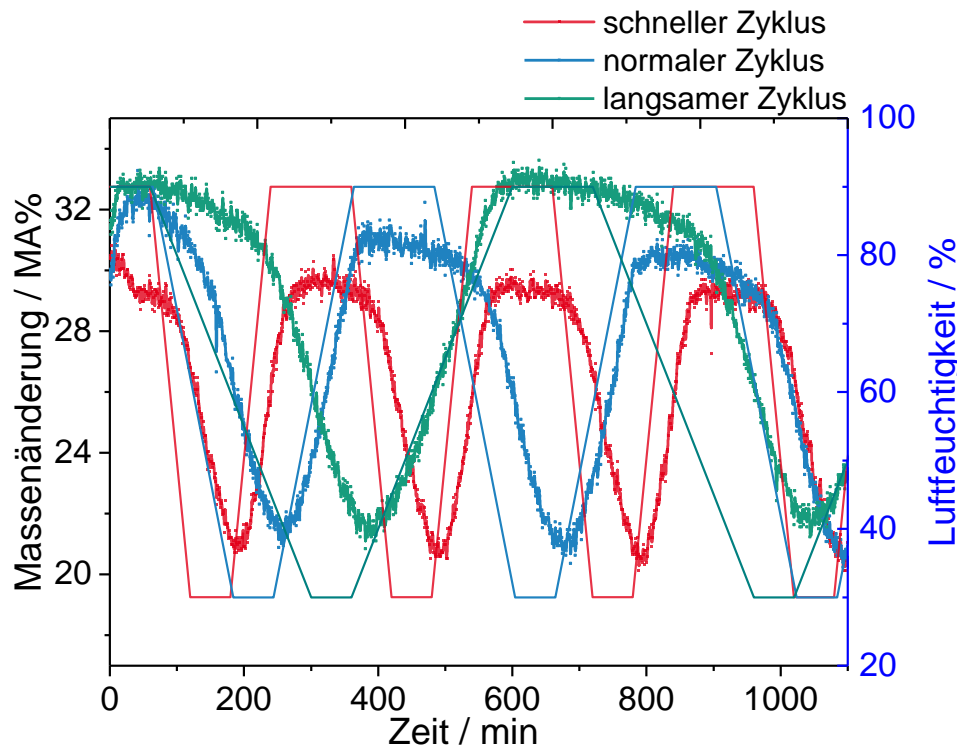
**Abbildung 70** Energiebilanz (mittels DSC) der Desorption von mit Wasser konditionierten Glasflakes in Abhängigkeit von der Messtemperatur (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 570 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

### 4.5.2 Sorptionskinetik

Die Kinetik der Adsorption, genauso wie der Desorption, ist sowohl für die Anwendung der porösen Gläser als Feuchteregulierungsmaterial als auch für das allgemeine Verständnis von Sorptionsprozessen entscheidend. Durch die folgenden Ergebnisse ist eine gesamtheitliche Betrachtung der Sorption an porösen Materialien in Abhängigkeit von der Sorptivänderungsrate, aber auch der Wiederholbarkeit und dem bestehenden Adsorptionsgrad möglich. Hierdurch lassen sich letztendlich aber auch für die Anwendung konkrete Erkenntnisse zum Ansprechverhalten auf Feuchtigkeitsänderungen und eine begrenzte Speicherdauer gewinnen. Ausgehend von diesen Erkenntnissen kann die Porenmorphologie der Vycor<sup>®</sup>-Gläser an bestimmte Feuchtebedingungen angepasst werden.

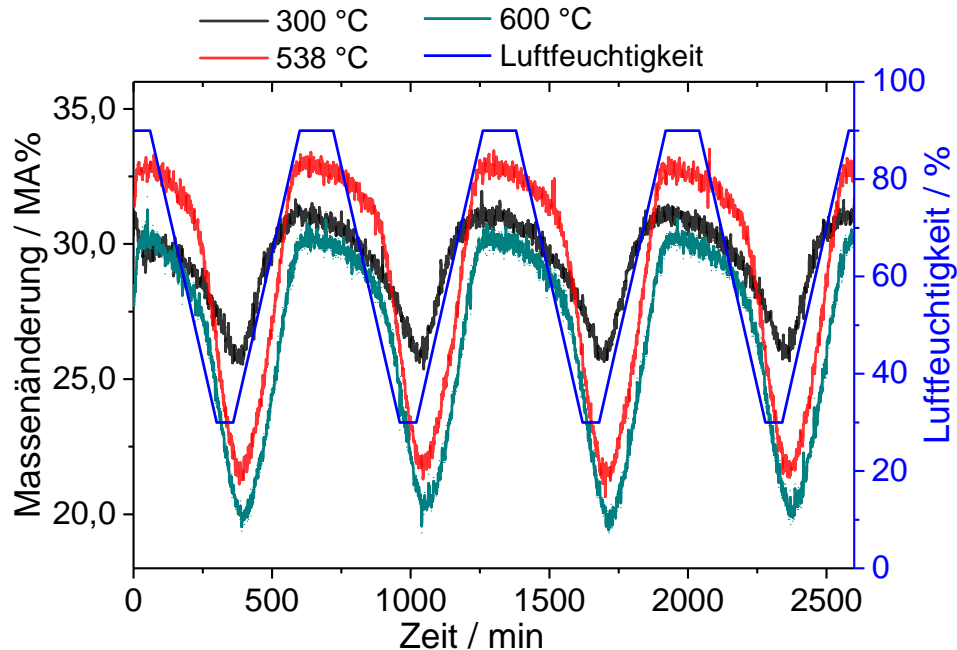
## Ergebnisse und Diskussion

Zum Beispiel können so für spezielle räumliche Gegebenheiten, wie Badezimmer oder Kellerräume, jeweils optimierte Flakes eingesetzt werden. Um den Einfluss der Feuchtigkeitsänderung zu untersuchen, wurden bei dem standardmäßigen Feuchteprofil 90 % - 30 % - 90 % die Steigungen variiert, sodass der Sprung von 90 % r. L. auf 30 % bzw. der Sprung von 30 % r. L. auf 90 % in einer Stunde, zwei Stunden und vier Stunden durchgeführt wurde. Abbildung 71 zeigt hierzu die wiederholte Adsorption und Desorption von Glasflakes mit einer Porengröße von ca. 3,8 nm. Wie deutlich zu erkennen ist, folgen die Sorptionskurven direkt den Feuchtekurven. Die zeitliche Verzögerung nimmt vom schnellen Zyklus hin zum langsamen Zyklus von ungefähr 60 Minuten auf ca. 80 Minuten zu. Das Massenmaximum steigt mit geringerer Steigung zunehmend an. Die porösen Glasflakes haben bei dem langsamen Zyklus mehr Zeit Wasser aufzunehmen. Das Massenminimum dagegen befindet sich annähernd auf einem identischen Niveau. Demzufolge findet die Desorption unabhängig von der Feuchteänderungsrate immer bis zu einem gewissen Punkt statt. Neben dem zeitlichen Versatz und den absoluten Massenwerten lässt sich auch ein Effekt der verschiedenen Zyklen auf die Steigungen der Massenänderung erkennen. Die Steigung der Desorptionsäste ist bei den drei Zyklen identisch, sodass hier von einer sehr schnellen Desorption ausgegangen werden kann. Die Adsorption hingegen zeigt, an Hand geringerer Steigungen bei langsameren Zyklen, eine Abhängigkeit der Massenänderung von der Feuchteänderung.



**Abbildung 71** Wiederholte De- und Adsorption (25 °C) von Glasflakes in Abhängigkeit von der Feuchteänderungsrate (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

Außerdem wurden poröse Glasflakes mit unterschiedlichen Porengrößen über mehrere Zyklen hinweg auf ihr Sorptionsverhalten hin charakterisiert (siehe Abbildung 72). Die Glasflakes mit 1 nm großen Poren (300 °C) und mit ca. 25 nm großen Poren (600 °C) zeigen zu Beginn der Messung eine annähernd identische, sehr hohe Wasseraufnahme. Dies ist gerade im Vergleich zur Abbildung 39 Kapitel 4.2.1 erstaunlich und durch die hohe Luftfeuchtigkeit (90 %) während der Konditionierung vor der Messung erklärbar.



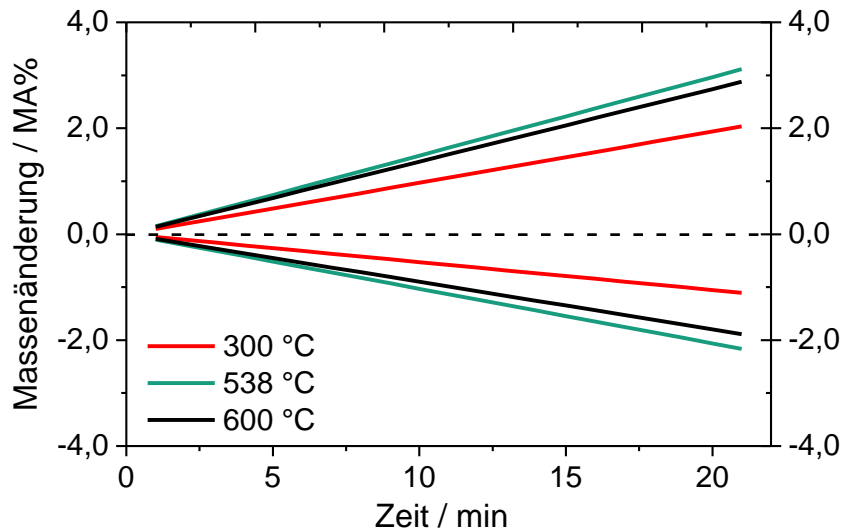
**Abbildung 72** Wiederholte De- und Adsorption (25 °C, langsamer Zyklus) von Gläsern mit unterschiedlicher Porengröße (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden bei 538 °C, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

Obwohl es während des Desorptionszyklus nicht zur vollständigen Abgabe des Wassers kommt und sich so auch am Ende des Feuchtigkeitsminimums noch Wasser im Porensystem befindet, ist bei keiner Probe ein Aufschaukeln der Massenänderung erkennbar. Alle drei porösen Gläser zeigen bei jedem Zyklus ein unverändertes Massenplateau sowohl für das Maximum als auch für das Minimum und damit eine identische Adsorptions- bzw. Desorptionsmenge.

Nach dem ersten Zyklus zeigt das poröse Glas, welches bei 300 °C (kleine Poren und damit große Kapillarkräfte) entmischt wurde, wegen der geringen Desorptionsmenge einen vergleichsweise geringen Massenhub (Unterschied zwischen Massenmaximum und -minimum) (ca. 4 MA%). Mit ca. 12 MA% zeigt das Glas 538 °C über mehrere Zyklen konstant den größten Massenhub, sodass die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1 auch für eine hohe Zyklenanzahl bestätigt werden können. Der große Massenhub basiert vor allem auf der hohen reversiblen Adsorptionsfähigkeit des Glases. Auf Grund der großen Poren gibt das Glas 600 °C ca. 2 MA% mehr Wasser bis zum Ende des Desorptionsvorgangs ab.

## Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 72 ist zu erkennen, dass die zeitlichen Massenverläufe sich nicht nur in ihren absoluten Werten unterscheiden, sondern auch in ihren Steigungen. Im linearen Bereich der Massenänderungskurven wurden Geraden angelegt. Nach Mittelwertbildung aus den vier sich ergebenden Geraden wurden diese als Ursprungsgerade in Abbildung 73 aufgetragen. Die Adsorption bei steigender Luftfeuchtigkeit ist in der oberen Hälfte, die Desorption in der unteren Hälfte, eingezeichnet.



**Abbildung 73** Steigungen der Massenabgabe und -zunahme aus den Zyklisierungsversuchen (schneller Zyklus) in Abbildung 72 von porösen Gläsern unterschiedlicher Porengröße (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

Interessanterweise ist die Geradensteigung beim Glas 538 °C sowohl bei der Adsorption als auch bei der Desorption am größten. Bei isoliert betrachteten Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgängen wäre zu erwarten, dass das poröse Glas mit den kleinsten Poren (300 °C) die größte Steigung bei der Adsorption und die kleinste bei der Desorption aufweist. Das Glas mit den größten Poren (600 °C) sollte sich genau umgekehrt verhalten. Die Probe 538 °C mit dem für die Zyklisierung optimierten Porensystem sollte bei beiden Sorptionsvorgängen jeweils in der Mitte liegen. Unabhängig von der Steigung der Luftfeuchtigkeit (siehe Tabelle 13) und des Sorptionsvorgangs, weist das Glas 538 °C dagegen immer die größten Steigungen auf. Da bei der Desorption das Porensystem nie komplett geleert wird, beeinflusst neben dem Porendurchmesser auch der Restwassergehalt die Sorption entscheidend. Vor allem bei den kleinen Poren befindet sich noch viel Wasser im Porengefüge. Der benetzende Flüssigkeitsfilm ist deutlich dicker, was zu einer veränderten Oberfläche und zu einer geringeren „Saugleistung“ der porösen Gläser führt.

Im Zusammenspiel aus Adsorption, Speicherung und Desorption zeigen diese Ergebnisse somit die sehr gute Optimierung des Porensystems, hinsichtlich der reversiblen Feuchteregulierung, und geben damit eine Zusammenfassung der in Kapitel 4.2 gezeigten Experimente und daraus gezogenen Schlussfolgerungen.



**Tabelle 13** Vergleich der Steigungen von Wasseraufnahme und -abgabe von Gläsern bei unterschiedlichen Zyklisierungsgeschwindigkeiten und unterschiedlicher Entmischungstemperatur (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

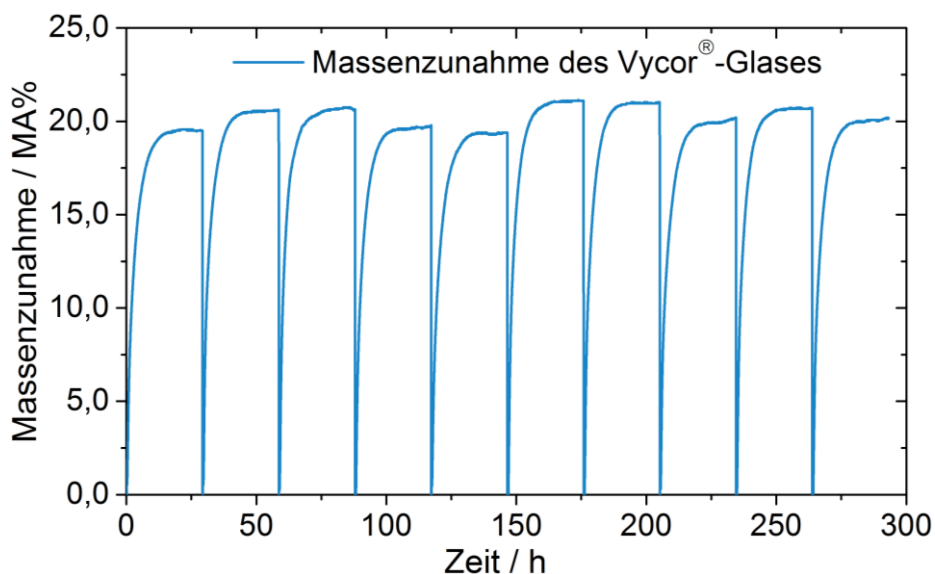
| Steigung                                | Entmischungstemperatur | Abgabe / MA%/Min | Aufnahme / MA%/Min |
|---|------------------------|------------------|--------------------|
| Schneller Zyklus<br>1,00<br>(1 Stunde)  | 300 °C                 | -0,053           | 0,097              |
|   | 538 °C                 | -0,103           | 0,148              |
|   | 600 °C                 | -0,090           | 0,137              |
| Normaler Zyklus<br>0,50<br>(2 Stunden)  | 300 °C                 | -0,030           | 0,057              |
|   | 538 °C                 | -0,090           | 0,106              |
|   | 600 °C                 | -0,074           | 0,098              |
| Langsamer Zyklus<br>0,25<br>(4 Stunden) | 300 °C                 | -0,017           | 0,033              |
|   | 538 °C                 | -0,075           | 0,069              |
|   | 600 °C                 | -0,061           | 0,065              |

Anlehnend an die Änderungsrate der Feuchtigkeit passen sich auch die Massensteigungen der porösen Gläser an. Das heißt je schneller sich die Feuchtigkeit ändert, desto schneller reagiert auch das poröse Glas unabhängig von der Porengröße mit Wasseraufnahme bzw. -abgabe. Das System aus Wasser und porösen Glasflakes strebt ein Gleichgewicht an. Auf langsame Änderungen des umgebenden Systems spricht das Glas damit auch nur langsam an. Bei plötzlichen Luftfeuchtigkeitsunterschieden strebt das Gesamtsystem auch schneller das Gleichgewicht an. Auf diese Weise kann das poröse Glas schnell auftretende, aber auch über einen längeren Zeitraum anhaltende Feuchtespitzen und -täler in der Umgebungsatmosphäre abpuffern.

Bis auf eine Ausnahme zeigt die Adsorption von Wasser im Vergleich zur Desorption immer die betragsmäßig höhere Steigung. Dies ist eine Folge der Hysterese, die zum Beispiel bei Stickstoffsorptionsmessungen von Materialien mit Mesoporen nachgewiesen werden kann. Bei der Aufnahme von Wasser werden zuerst die kleinen, dann die größeren Poren benetzt und gefüllt. Bei der Desorption würde der Verlauf genau umgekehrt von statten gehen, jedoch verhindern Verengungen der Porenkanäle, dass dies genau umgekehrt zur Adsorption geschieht. Erst wenn die Luftfeuchtigkeit weiter sinkt, werden die Porenkanäle geleert, weshalb die Desorption großer Poren durch die Sorptionseigenschaften der Verengungen überlagert wird [KON08]. Auf Grund der unterschiedlichen Verläufe bei Adsorption und Desorption kommt es zur Bildung einer Hysterese, die sich hier in unterschiedlichen Steigungen bei der Wasserabgabe und -aufnahme zeigt.

### 4.5.3 Alterung der Sorptionsfähigkeit

Bei den bisher durchgeführten Sorptionsversuchen wurden die Gläser lediglich zwei bis fünf Zyklen unterzogen. Um eine langsame Veränderung der Sorptionsfähigkeit der porösen Glasflakes zu untersuchen, wurde eine Probe insgesamt zehn Feuchtezyklen ausgesetzt. Vor jedem Zyklus wurden die Glasflakes bei 200 °C ausgeheizt und anschließend in den Klimaraum bei einer Luftfeuchtigkeit von ca. 67 % konditioniert. Effekte, die auf eine Alterung schließen lassen, könnten zum Beispiel eine veränderte maximale Feuchtaufnahme (höher oder niedriger) oder eine verminderte Steigung der Massenzunahme als Funktion der Zeit durch eine Modifizierung der Oberfläche oder des Porengefüges sein. Wie in Abbildung 74 erkennbar, ist auch nach zehn Wiederholungen keine Veränderung zu beobachten, die auf eine modifizierte Oberfläche oder auf eine veränderte Porenstruktur, zum Beispiel durch die Bildung oder Quellung einer Silicagelschicht, schließen lässt. Die leichten Unterschiede in der maximalen Wasseraufnahme liegen sehr wahrscheinlich an der nicht immer vollständig konstanten Luftfeuchtigkeit im Messraum.



**Abbildung 74** Wasseraufnahme von porösen Glasflakes unter konstanten Bedingungen (67 % r. F., 20 °C) (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

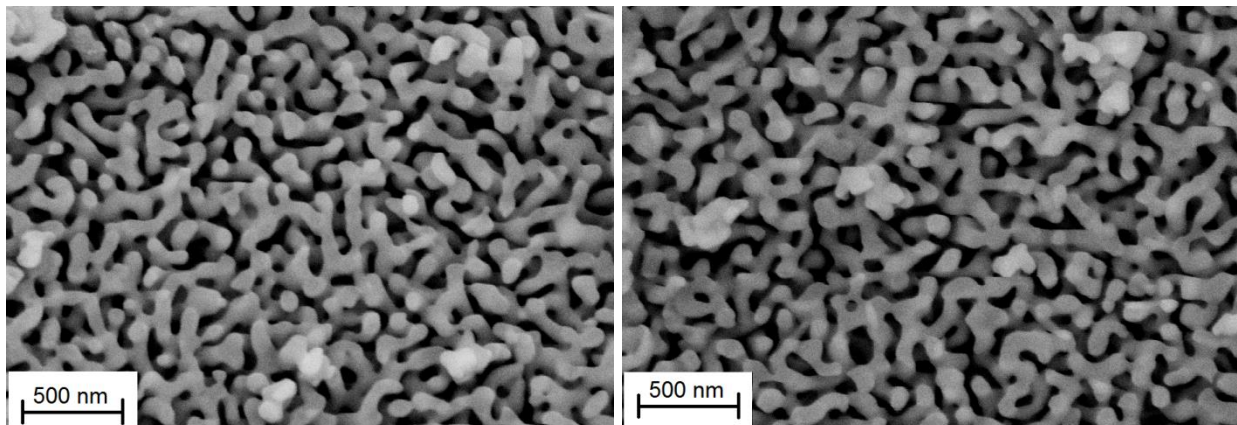
Um die oben benannten potentiellen Änderungen des Porengefüges oder der Oberfläche genauer zu charakterisieren, wurden auch Stickstoffsorptionsmessungen über einen Verlauf von bis zu drei Jahren durchgeführt. In diesen Zeiten wurden die porösen Gläser den für ein Büro typischen Feuchtigkeits- und Temperaturschwankungen ausgesetzt. In den ersten 26 Wochen sind weder bei der spezifischen Oberfläche noch beim Porenvolumen Veränderungen zu detektieren. Nach 100 Wochen nimmt die spezifische Oberfläche etwas ab. Gleichzeitig wird auch das Porenvolumen geringer. Nach 150 Wochen steigen die beiden

Messgrößen wieder etwas an. Diese Änderungen liegen im Bereich der Unsicherheit bei der Probenentnahme oder der Messung (siehe Fehlerbetrachtung in Kapitel 6.1.6).

**Tabelle 14** Spezifische Oberfläche (BET) und Porenvolumen von porösen Glasflakes (Zusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 650 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

|                 | Spez. Oberfläche /<br>m <sup>2</sup> /g | Porenvolumen /<br>cm <sup>3</sup> /g |
|-----------------|---|--------------------------------------|
| nach 1 Tag      | 20,1                                    | 0,031                                |
| nach 3 Wochen   | 19,9                                    | 0,032                                |
| nach 26 Wochen  | 19,9                                    | 0,032                                |
| nach 100 Wochen | 17,5                                    | 0,024                                |
| nach 150 Wochen | 18,9                                    | 0,025                                |

Des Weiteren wurde eine mögliche Alterung der Glasoberfläche mittels Rasterelektronenmikroskop genauer untersucht. Die Entstehung einer Gelschicht oder deren Quellung kann hierbei prinzipiell gut erkannt werden (siehe Abbildung auf Seite 169 im Anhang). An sich treten solche Gelschichten schon nach kurzer Zeit durch Luftfeuchtigkeit und atmosphärische Einflüsse auf, wie von Skatulla et. al. Beschrieben [SKA58]. Im Rahmen der vorgenommenen Untersuchungen konnte auch nach mehreren Jahren bei keiner Probe die Bildung einer Gelschicht festgestellt werden (siehe Abbildung 75).

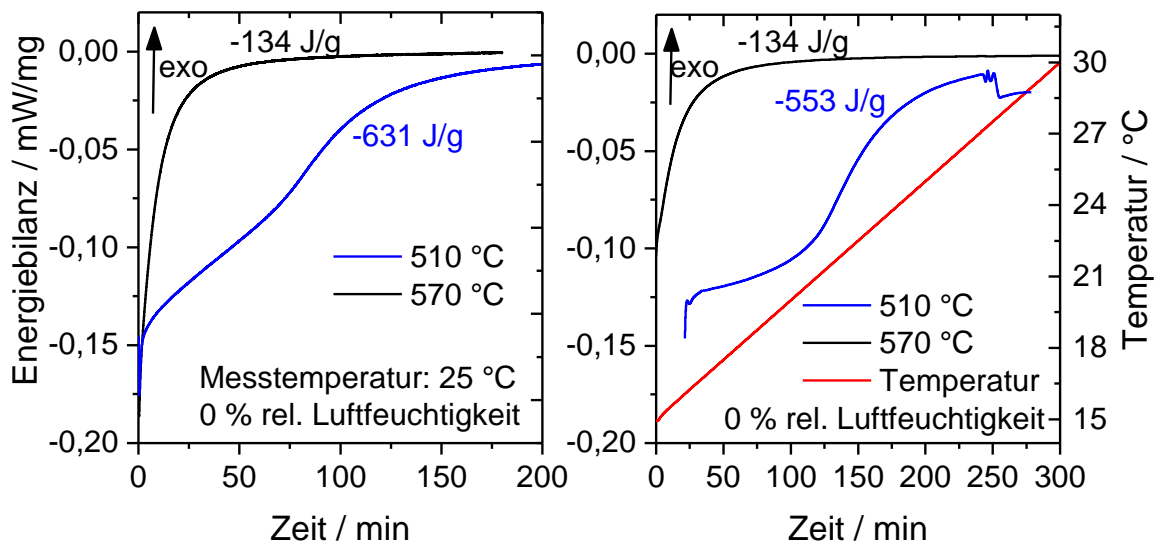


**Abbildung 75** REM-Aufnahme des porösen Glases nach Lagerung für 1 Woche (links) und 150 Wochen an Luft (rechts) (Zusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 650 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

### 4.5.4 Betrachtung der Sorptionsenergie

Eine Feuchteregulierung durch Sorption ist immer auch mit einer energetischen Beeinflussung der Umgebung verbunden. Wie in Kapitel 3.5 beschrieben, führt die Adsorption zu einer Energieabgabe an den Raum, wodurch die Raumtemperatur angehoben wird. Bei der Desorption wird der Umgebung Energie in Form von Wärme entzogen. Dies führt zu einer Absenkung der Umgebungstemperatur. Auf Grund der Zyklisierungsuntersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass es neben der Sorption auch zur Kondensation in den Poren kommt. Somit trägt auch die Verdampfungs- und Kondensationsenergie, die der Umgebung entzogen bzw. frei wird, einen Betrag zur Energiebilanz bei.

Diese Energiebilanz lässt sich mittels Differenzkalorimetrie während der Desorption von konditionierten Gläsern untersuchen. Die bei 67 % r. L. konditionierten porösen Glasflakes wurden in der Messkammer durch trockene Luft mit 0 % r. L. zur Abgabe des adsorbierten Wassers bei definierter Temperatur gezwungen. Das Integral der beiden Kurven auf der linken Seite der Abbildung 76 zeigt die maximal benötigte Energie für die Desorption von Gläsern mit unterschiedlicher Porengröße.



**Abbildung 76** Energiebilanz der Desorption (DSC) von Gläsern mit unterschiedlicher Entmischungstemperatur bei konstanter Messtemperatur (25 °C) (links) bzw. steigender Temperatur (15 °C bis 30 °C) (rechts) (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

Die benötigte Energie korreliert mit der in den Poren aufgenommenen Wassermenge, welche bei 510 °C Entmischungstemperatur 30 MA% und bei 570 °C Entmischungstemperatur 7 MA% beträgt. Der sehr steile Energieanstieg zu Beginn der Messung entspricht der schnellen Desorption an der äußeren Oberfläche des Glases. Die Kurven des Glases mit größeren Poren (570 °C) verläuft bis zum Erreichen des Plateaus im

Vergleich zum anderen Glas deutlich steiler. Die mit zunehmendem Porenradius kleiner werdenden Kapillarkräfte (siehe Gleichung 4 auf Seite 28) verzögern kaum die Desorption, wodurch das adsorbierte Wasser und auch die damit verbundene Desorptionsenergie sehr schnell freigesetzt werden.

Im rechten Teil der Abbildung 76 ist die Desorption, der bei 67 % r. L. konditionierten Glasflakes, bei steigender Temperatur beginnend von 15 °C bis 30 °C abgebildet. Für das Glas, welches bei 570 °C entmischt wurde, ergibt sich ein identischer Verlauf mit gleichem Energiebetrag (-134 J/g). Die geringere Energie reicht also auf Grund der geringeren adsorbierten Wassermenge und der geringeren Kapillarkräfte aus, um dieselbe Wassermenge von der Glasoberfläche und aus dem Porensystem zu entfernen. Bei der zweiten Probe (510 °C) mit höherem Wassergehalt als Folge des kleineren Porendurchmessers reicht die durch das Temperaturintervall bereitgestellte Energie nicht aus, um die identische Wassermenge vollständig zu desorbieren. Der resultierende Energiebetrag ist somit kleiner. Dieses System reagiert demnach sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen. Dies zeigt auch die Kurvenform der Probe 510 °C. Ähnlich zu der auf der linken Seite von Abbildung 76, jedoch durch die geringere Temperatur deutlich ausgeprägter, ist der Unterschied zwischen Oberflächenwasser und im Porensystem adsorbiertem Wasser zu erkennen. Temperaturen unter 25 °C zu Beginn der Messung genügen, um das an der Oberfläche adsorbierte Wasser zu entfernen. Um die Kapillarkräfte zu überwinden und das in den Poren adsorbierte Wasser zu verdampfen, muss mehr Energie, also eine höhere Temperatur, vorliegen. Da diese zu Beginn noch nicht vorhanden ist, flacht die Kurve ab und weist erst um 25 °C eine ähnliche Steigung wie auf der linken Seite von Abbildung 76 auf.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Desorption auch auf geringe Temperaturschwankungen sehr empfindlich reagiert und die Energie, die bei der Sorption bzw. Desorption benötigt oder frei wird, gut mit der aufgenommenen Wassermenge korreliert werden kann.

Wie oben beschrieben, kann die Energiebilanz des Sorptionsvorgangs einen positiven Effekt auf den Energieverbrauch in Wohnräumen haben. Unter der Annahme, dass durch Beimischung der Glasflakes in das Putzsystem die Sorptionseigenschaften des porösen Glases nicht verändert werden, kann über den Füllgrad (z. B. 10 %) und die Auftragsstärke des Wandanstrichs (z. B. 1,0 cm) direkt aus der Sorption der porösen Gläser die Energiemenge berechnet werden, die pro Quadratmeter Wandfläche je Desorptionsvorgang benötigt bzw. je Adsorptionsvorgang freigesetzt wird.

## Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe von Gleichung 7 kann diese flächenbezogene Energiemenge aus den Ergebnissen der Differenzkalorimetrie (DSC) berechnet werden. Die mit der aufgenommenen Wassermenge korrelierende Energiemenge liegt zwischen 37 und 175 Wh/m<sup>2</sup> (siehe Tabelle 15). Für das Glas, welches den größten Zyklisierungshub aufweist (Entmischungstemperatur 540 °C), wird eine Energie von 75 Wh/m<sup>2</sup> bei jedem Desorptionsvorgang benötigt.

$$E = E_{\text{DSC}} \cdot 0,1(\text{Füllgrad}) \cdot 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 10000 (\text{Volumen m}_{\text{Wand}}^2) \cdot 3600 \text{ s} \quad \text{Gleichung 7}$$

E Energie, die bei dem Desorptionsvorgang frei wird / Wh  
 $E_{\text{DSC}}$  Energiebilanz aus DSC /  $\frac{\text{J}}{\text{g}}$

**Tabelle 15** Maximale Wasseraufnahme und resultierende Energieänderungen bei Desorption von porösen Gläsern unterschiedlicher Porengröße (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 °C, 1 Stunde).

| Probentyp<br>EntmischungT.                     | Poröses Glas,<br>510 °C | Poröses Glas,<br>540 °C | Poröses Glas,<br>570 °C |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Max. Wasseraufnahme /<br>MA%                   | 30                      | 15                      | 6                       |
| Energiebilanz /<br>mW/mg                       | 631                     | 260                     | 134                     |
| Pro m <sup>2</sup> Wand /<br>Wh/m <sup>2</sup> | 175,3                   | 72,2                    | 37,2                    |

Durch die Einarbeitung der Flakes in das Putzsystem ist allerdings davon auszugehen, dass das Sorptionsverhalten beeinflusst wird. Berücksichtigt man weiterhin, dass realerweise die Desorption der porösen Gläser nicht bis zum komplett trockenen Zustand verläuft, sind die oben genannten Werte Obergrenzen für die maximal mögliche Energiebilanz.

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse zusammengefasst, die bei DSC-Messungen von einem Referenzputz und dem Putz mit 10 MA% porösen Glasflakes (im weiteren Verlauf Klimaputz genannt) erhalten worden sind. Verglichen mit dem porösen Glas ist die aus der Desorption hervorgehende Energiemenge bei den Putzen, wie zu erwarten, deutlich geringer. Beim Referenzputz kann dies durch das nicht zur Feuchteregulierung optimierte Porensystem erklärt werden, welches hauptsächlich durch die Zusammenlagerung unterschiedlich großer Füllstoffe beeinflusst wird. Die bei der Desorption resultierende Energiedifferenz wird beim Klimaputz, vermutlich durch die längeren Diffusionswege und durch die veränderte Grobporosität, verursacht durch die in größere Poren eingelagerten Glasflakes, verringert. Die Ergebnisse der voran beschriebenen Messungen haben jedoch gezeigt, dass die

Beimischung von porösen Glasflakes in ein geeignetes Putzsystem nicht nur zu einer Feuchte-, sondern auch zu einer Temperaturregulierung führen kann. Die Energiemenge, die pro Quadratmeter für jeden Desorptionsvorgang benötigt wird, kann von 2,5 Wh auf 4,3 Wh vergrößert werden. Bezogen auf eine Raumgröße von 15 m<sup>2</sup> (Deckenhöhe 2,5 m) stehen in einem Raum ca. 40 m<sup>2</sup> Wand- und Deckenfläche zur Verfügung, auf der der Klimaputz appliziert werden kann. Für den Klimaputz ergibt sich somit eine Energiemenge von 11,5 Wh/m<sup>2</sup><sub>Wohnfläche</sub>, die bei jedem Sorptionsvorgang frei bzw. benötigt wird.

Der durchschnittliche Haushalt in Deutschland verbraucht ungefähr 140 kWh/m<sup>2</sup><sub>Wohnfläche</sub> Energie pro Jahr für die Beheizung [ENE14]. Im Vergleich dazu ist die oben berechnete Energiemenge anscheinend verschwindend gering. Finden die Sorptionsvorgänge jedoch zeitlich optimal abgestimmt statt und berücksichtigt man, dass diese Energie bei jedem Sorptionsvorgang anfällt, können bei zwei Sorptionsvorgängen pro Tag ca. 6 % des Gesamtenergieverbrauchs eines Haushalts abgedeckt werden. Gerade bei Neubauten oder sanierten Gebäuden ist der Energieverbrauch im Vergleich zum Durchschnitt deutlich geringer, weshalb hier prozentual ein höherer Anteil der Heiz- bzw. Kühlenergie eingespart werden kann. Da dies komplett passiv geschieht, ist die Temperaturregulierung und der damit verbundene Energieeinsparungseffekt eine sehr interessante Ergänzung zur eigentlich im Fokus stehenden Feuchteregulierungseigenschaft des porösen Glases.

**Tabelle 16** *Maximale Wasseraufnahme und resultierende Energieänderungen bei der Desorption von einem mit porösen Glasflakes versetzten Putz (Klimaputz) und einem Referenzputz, (Parameter bei der Herstellung des porösen Glases: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 540 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l HCl, 90 °C, 1 Stunde).*

| Probenname                          | Referenzputz | Putz mit 10 MA% Glasflakes |
|-------------------------------------|--------------|----------------------------|
| Max. Wasseraufnahme / MA%           | 0,6          | 1,8                        |
| Energiebilanz / mW/mg               | 8,9          | 15,0                       |
| Pro m <sup>2</sup> Wand / Wh        | 2,5          | 4,3                        |
| Pro m <sup>2</sup> Grundfläche / Wh | 6,7          | 11,5                       |

### 4.6 Eigenschaftsuntersuchungen der Wandanstriche mit porösem Glas

#### 4.6.1 Mechanische Eigenschaften

Die Zugabe der porösen Glasflakes zum Putzgemeinde bzw. der Ersatz von anderen Füllstoffen im Putz führt zu veränderten mechanischen Eigenschaften sowohl bei der Applikation als auch im fertigen Putz. Dabei hat der Füllgrad an porösen Glasflakes im Putz oder in der Farbe einen entscheidenden Einfluss auf die Sorptionseigenschaften einer Wand. Die Verarbeitbarkeit bei Putzen wurde in dieser Arbeit für einen Füllgrad von 2 MA%, 5 MA%, 10 MA% und 15 MA%, bei Farben 2 MA%, 5 MA% und 10 MA% untersucht. Dabei zeigte sich, dass Putze mit einem Flakeanteil von mehr als 10 MA% nicht mehr verarbeitet werden konnten. Bei Farben konnten lediglich 5 MA% Glasflakes beigemischt werden.

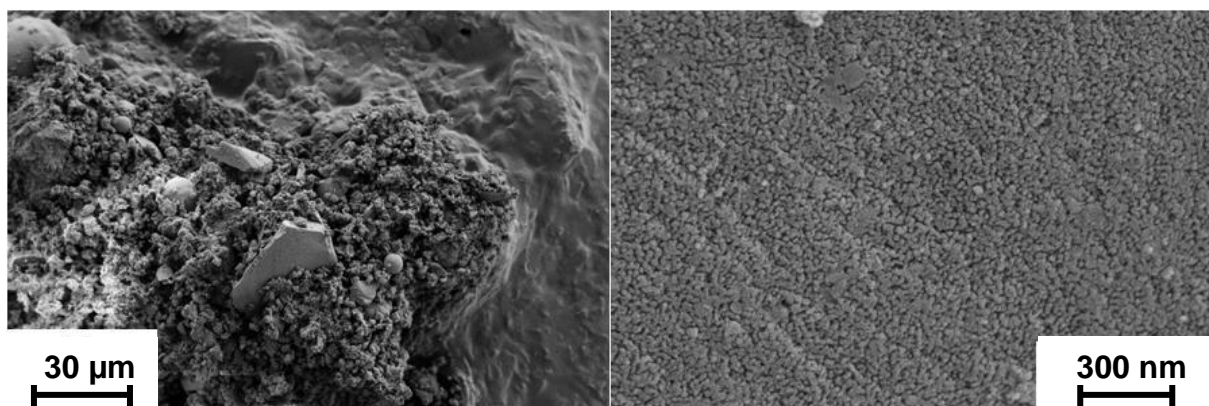
Deckputze müssen keine tragenden Belastungen bewältigen, trotzdem muss für den neu entwickelten Putz ein mit Standardputzen vergleichbares Verarbeitungsverhalten gewährleistet sein. Außerdem kann durch eine Anpassung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden, dass der mit Vycor<sup>®</sup>-Flakes versetzte Putz nicht nur als Deckputz, sondern auch als Armierung, d. h. als Unterputz, eingesetzt werden kann. Hierdurch ist das Putzvolumen, welches mit der Umgebung wechselwirken kann, deutlich vergrößert und damit eine bessere Feuchteregulierung möglich. Eine gute Verarbeitbarkeit bedeutet, dass sich der Putz durch gute Klebrigkeit, eine entsprechende Streichbarkeit und eine adäquate Trocknungszeit auszeichnet. Diese Eigenschaften können durch Tests zum Laufmaß und Ausbreitmaß überprüft werden. Hier zeigen die Ergebnisse der mit Glasflakes versetzten Putze sehr gute, dem Standardputz ähnliche, Werte. Als Standardputz wurde dabei ein Kalk-Zementputz verwendet. Die Wassermenge, die zum Anrühren des Trockenputzes benötigt wird, ist beim Putz mit porösen Glasflakes deutlich größer. Dies liegt vor allem an der großen Wassermenge, die in den Glasporen aufgenommen werden kann und nicht mehr zur Bindung der einzelnen Komponenten zur Verfügung steht. Im finalen trockenen Zustand lassen sich weitere Putzeigenschaften, wie Druckfestigkeit und dynamisches E-Modul testen. Sowohl die Druckfestigkeit von 1,0 N/mm<sup>2</sup> im Vergleich zu 3,6 N/mm<sup>2</sup> als auch das dynamische E-Modul von 1099 N/mm<sup>2</sup> im Vergleich zu 3268 N/mm<sup>2</sup> beim Standardputz zeigen, dass die Festigkeit des Klimaputzes deutlich geringer ist, als die des Standardputzes. Diese Verringerung ist vor allem in der schwächeren Anbindung des Putzes an der glatten Glasoberfläche und durch die Größe der Glasflakes begründet. Trotzdem reicht die hier erreichte Festigkeit aus, auch eine Armierung unter dem Deckputz durch den mit porösen Glasflakes versetzten Putz zu realisieren. Die Trockenrohddichte liegt auf Grund des porösen Glases mit einer relativen Dichte von ca. 1,1 kg/cm<sup>3</sup> deutlich unter der des Standardputzes. Außerdem ist der Putz wegen der großen Glasadditive deutlich grobporiger.



**Tabelle 17** *Wesentliche Verarbeitungs- und mechanische Eigenschaften von einem Putz mit Vycor<sup>®</sup>-Glasflakes im Vergleich zu einem Standardputz.*

| Kennwert                            | Putz | Putz + 10 MA% Glasflakes |
|-------------------------------------|------|--------------------------|
| Wasserbedarf / ml/kg                | 320  | 450                      |
| Laufmaß / cm                        | 10   | 10                       |
| Ausbreitmaß / cm                    | 12   | 16,1                     |
| Trockenrohichte / kg/m <sup>3</sup> | 1116 | 918                      |
| Druckfestigkeit / N/mm <sup>2</sup> | 3,6  | 1,0                      |
| Dyn E-Modul / N/mm <sup>2</sup>     | 3268 | 1099                     |

Damit die Feuchtigkeit an die porösen Glasflakes im Putz dringen kann, muss die Putzmatrix offenporig und diffusionsoffen sein. Außerdem muss gewährleistet sein, dass kleinere Additive nicht die Poren des Vycor<sup>®</sup>-Glases verstopfen oder die Porenstruktur bedeckt wird. Aus diesem Grund wurde der Klimaputz mittels REM untersucht. Die REM-Abbildung 77 zeigt ein Glasflake in einer getrockneten Putzmatrix. Er ist vollständig eingebettet und nicht agglomeriert. Die offene, durchströmbare Porenstruktur des Glasflakes ist immer noch erkennbar und nicht bedeckt. Mittels TEM-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass keine Nanopartikel aus dem übrigen Putzgemeinde in der Porenstruktur vorliegen (siehe Abbildung im Anhang auf Seite 169).



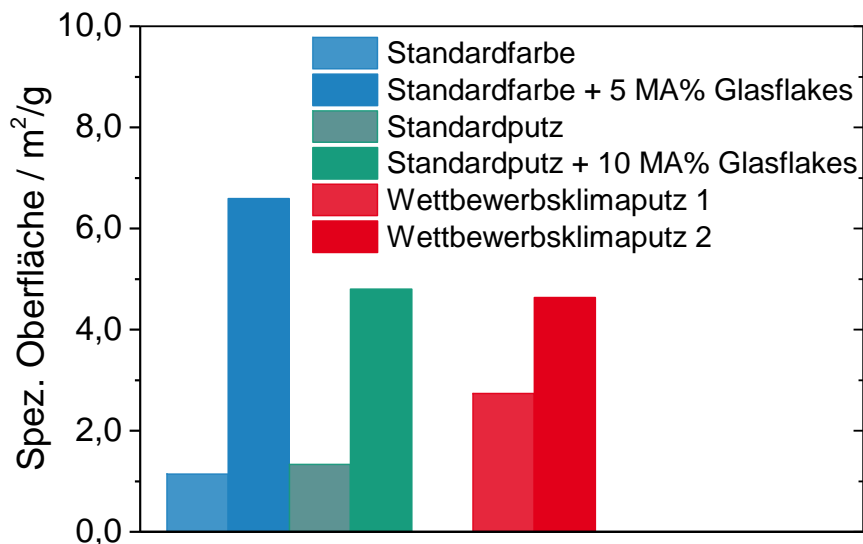
**Abbildung 77** *REM-Aufnahmen des Silicatputzes mit 10 MA% porösen Glasflakes, eingebettetes Glasflake in Putzmatrix (links), Porenstruktur dieses Glasflakes (rechts).*

Neben dem bildlichen Beweis für die Zugänglichkeit der Porenstruktur für einen Gasaustausch mit der Atmosphäre kann mittels Stickstoffsorption auch die durch das poröse Vycor<sup>®</sup>-Glas vergrößerte spezifische Oberfläche nachgewiesen werden. Der Vergleich in Abbildung 78 zeigt dies für Wandanstriche mit porösen Glasflakes im Vergleich zu den Standardwandanstrichen ohne Feuchteregulierungsadditive. Durch die Zugabe von 5 MA% porösen Glasflakes bei der Farbe bzw. 10 MA% beim Putz lässt sich die spezifische

## Ergebnisse und Diskussion

---

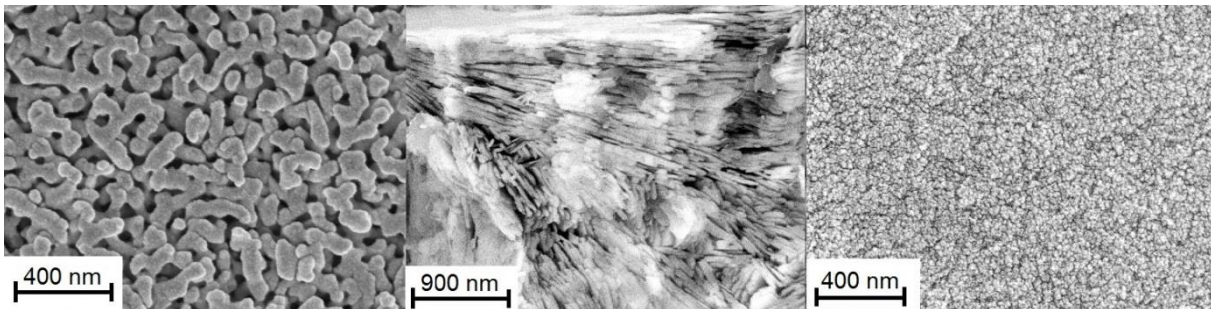
Oberfläche der Farbe von ca. 1,1 m<sup>2</sup>/g auf 6,6 m<sup>2</sup>/g erhöhen bzw. beim Putz vervierfachen. Die spezifischen Oberflächen von anderen Wandanstrichen mit feuchteregulierenden Additiven weisen ähnliche oder geringere Werte auf. Die vergrößerte Oberfläche in Folge der Beimischung der porösen Glasflakes kann zur höheren Aufnahme, Speicherung und Abgabe von Wasser aus der Raumluft führen. Dies wird im folgenden Kapitel an ausgewählten Putzen genauer untersucht.



**Abbildung 78** Spezifische Oberfläche (BET) von einer Standardfarbe, einem silicatischen Standardputz und von Wandanstrichen, versetzt mit porösen Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 540 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l HCl, 90 °C, 1 Stunde) im Vergleich mit kommerziellen Klimaputzen.

#### 4.6.2 Vergleich mit anderen Feuchteregulierungsmaterialien

Wie in der Einleitung der Arbeit erwähnt, gibt es eine Vielzahl von anderen Feuchteregulierungsmaterialien, die im Baubereich verwendet werden. Im folgenden Kapitel soll der Klimaputz auf Basis der porösen Glasflakes mit anderen Klimaputzen, aber auch mit anderen Additiven verglichen werden. Entscheidend für die Sorption und Speicherung ist das Porensystem der Materialien. Abbildung 79 zeigt vergleichend die Porenstruktur von porösem Vycor<sup>®</sup>-Glas, dem Zeolith Klinoptilolith, welcher für die Feuchtigkeitsregulierung im Baubereich eingesetzt wird und Silicagel, welches als Trocknungsmittel Verwendung findet.



*Abbildung 79 Porenstruktur von porösem Vycor<sup>®</sup>-Glas (links), dem Zeolith Klinoptilolith (Mitte) und Silicagel (rechts).*

Alle drei Materialien sind anorganische Materialien, unterscheiden sich aber grundlegend in ihrer Chemie und Porenstruktur. Das poröse Vycor<sup>®</sup>-Glas weist durch die spinodale Entmischung und anschließende Auslaugung ein Durchdringungsgefüge aus durchströmbareren Poren auf. Praktisch alle Kanäle sind mit der Oberfläche verbunden. Die Folge davon ist ein großes Porenvolumen und eine hohe Speicherfähigkeit für flüchtige oder flüssige Stoffe. Im Vergleich dazu besitzt der oben gezeigte Zeolith (Alumosilicat), der zu der Gruppe der Gerüstsilicate bzw. Blätterzeolithe gehört, eine schichtartige Struktur [STR01]. Auch in dieser kristallinen Gerüststruktur können andere Stoffe vorzugsweise in den Schichtzwischenräumen gebunden werden. Das Silicagel weist sehr kleine Poren auf, die ähnlich wie beim Vycor<sup>®</sup>-Glas mäanderförmige Kanäle bilden. Der geringe Porendurchmesser bedingt die schnelle und starke Wasseraufnahme aus der Raumluft, wie es für ein Trocknungsmittel ausschlaggebend ist. Die Desorption des aufgenommenen Wassers kann auf Grund der extrem hohen Kapillarkräfte und der starken Bindung des Wassers erst bei Temperaturen oberhalb von 140 °C erfolgen, sodass die Wasseraufnahme bei Raumtemperatur irreversibel wird.

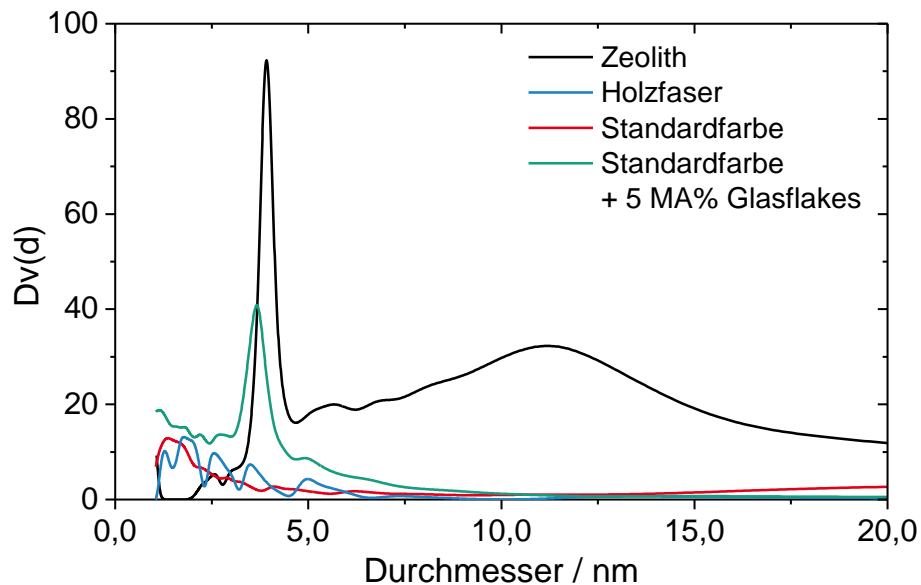
Neben dem anpassbaren Porensystem hat Vycor<sup>®</sup>-Glas auch den Vorteil, dass Halbzeuge direkt aus der Glasschmelze hergestellt werden können. Anders als bei Zeolithen oder vergleichbaren Materialien, die meist fein vermahlen oder gepresst appliziert werden, können so aus Vycor<sup>®</sup>-Glas Flakes oder Fasern hergestellt werden, welche grundsätzlich die mechanischen und die Sorptionseigenschaften zusätzlich verbessern können (siehe 4.1.3).

## Ergebnisse und Diskussion

Auch wenn die Stickstoffsorptionsmethode, auf Grund von verschiedenen Sorptionsmechanismen bei verschiedenen Materialien, nicht dazu geeignet ist, die Einsatzgrenzen direkt miteinander zu vergleichen, kann die BJH-Analyse trotzdem qualitative Informationen dazu liefern.

### Farben:

Abbildung 80 zeigt die Porengrößenverteilung des oben gezeigten Zeoliths, von Holzfasern, von der Standardfarbe, die als Basis für die Klimaregulierungsfarbe dient und der Klimafarbe unter Einsatz der porösen Glasflakes.



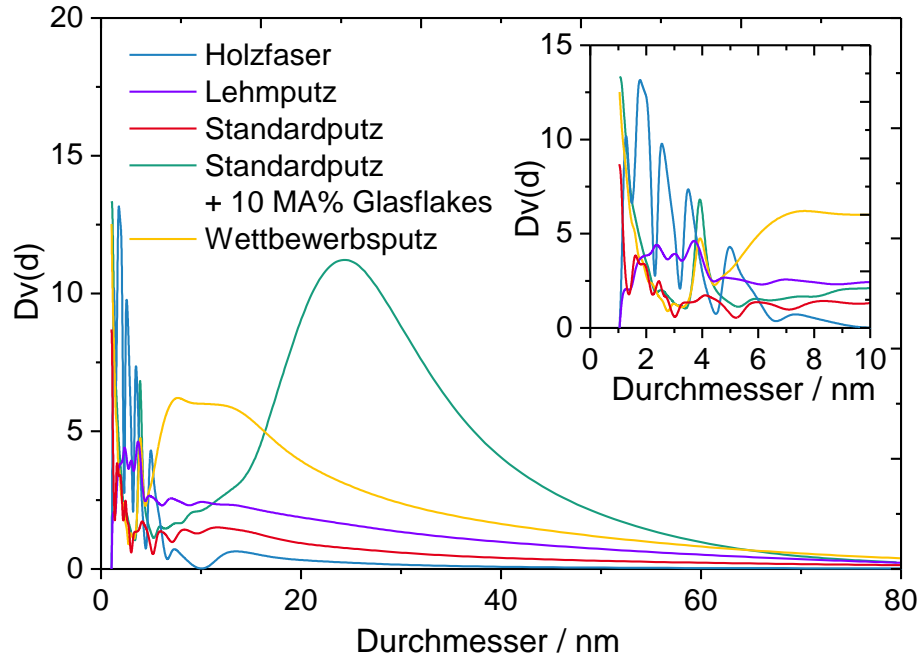
*Abbildung 80 Porengrößenverteilung des Zeoliths Klinoptilolith, der Holzfaserplatte und der Standardfarbe mit und ohne poröse Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 540 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l HCl, 90 °C, 1 Stunde).*

Die Standardfarbe weist keine charakteristische Porenstruktur auf. In Feuchtesorptionsuntersuchungen wurde dies durch eine sehr geringe Wasseraufnahmefähigkeit bzw. Zyklisierbarkeit bestätigt. Durch die Beimischung von 5 MA% Vycor<sup>®</sup>-Flakes, die Poren bei 3,8 nm aufweisen, lässt sich mittels Stickstoffsorption zeigen, dass die Klimafarbe eine andere Sorptionscharakteristik im Vergleich zu der Standardfarbe aufweist. Die schon im Ausgangsglas vorhandenen Poren von 3,8 nm können auch in der Klimafarbe nachgewiesen werden. Interessanterweise zeigt auch der für die Feuchteregulierung eingesetzte Zeolith Klinoptilolith bei ca. 4 nm einen Peak. Dies bestätigt den in dieser Arbeit gefundenen optimalen Wert der Porengröße von 3,8 nm. Der Peak des Zeoliths ist deutlich höher als der der Klimafarbe, jedoch wurde beim Zeolith das reine Regulierungsmaterial vermessen, wohingegen die Farbe nur mit 5 MA% porösen Glasflakes versetzt wurde. Wird das poröse Glas direkt mit dem Zeolith verglichen, ist der Porengrößenpeak des Glases deutlich größer als der des Zeoliths (Zeolith: 93; poröses Glas: 1600). Um die übrigen Porenradienverteilungen besser vergleichen zu können, wurde das poröse Vycor<sup>®</sup>-Glas

deshalb nicht in Abbildung 80 integriert. Das Porengefüge der Holzfaserplatte kommt durch das Verpressen einzelner Fasern zustande und zeigt auf Grund der unregelmäßigen Anordnung eine Vielzahl von Porengrößen und keine spezifischen, einheitlichen Poren, wie dies beim porösen Vycor<sup>®</sup>-Glas oder beim Zeolith der Fall ist.

**Putze:**

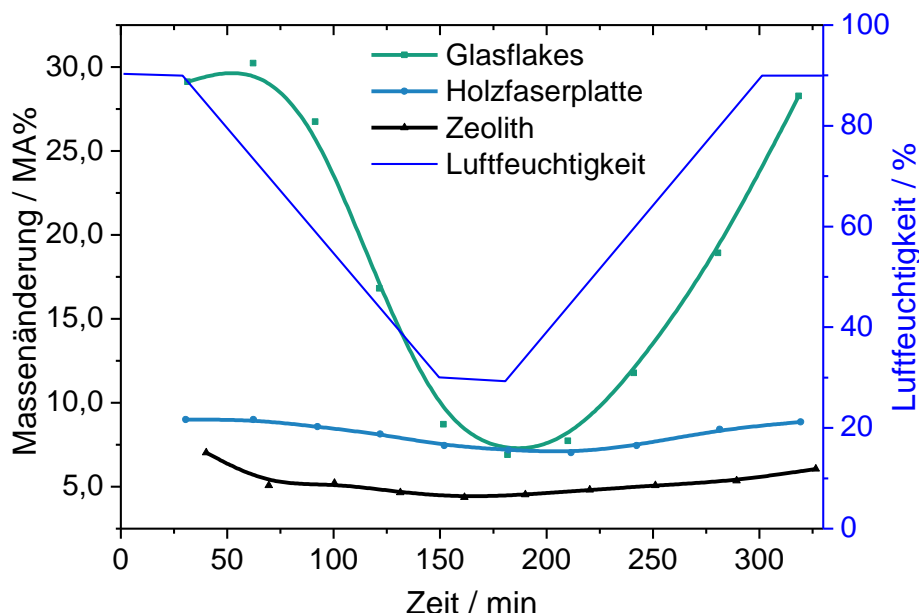
Abbildung 81 stellt die ebenfalls als Feuchtigkeitsregulierungsmaterial eingesetzten Holzfasern verschiedenen Klimaputzen gegenüber: Lehmputz, welcher durch seine Struktur und chemische Zusammensetzung ebenfalls klimaregulierend wirkt, weiterhin dem Standardputz mit und ohne poröse Glasflakes und einem Wettbewerbsputz, der als Klima- und Sanierungsputz eingesetzt wird. Analog zu Abbildung 80 wird durch die Beimischung von porösen Glasflakes eine Porosität mit Poren im Bereich von 3,8 nm in den Putz eingebracht. Sowohl der Klimaputz auf Basis der porösen Glasflakes als auch der Wettbewerbsputz weisen Poren im Bereich von 4 nm auf. Allerdings verfügt der Wettbewerbsputz über Poren mit einem Durchmesser zwischen 4 nm und 35 nm, also einer sehr breiten Verteilung. Bei dem Klimaputz mit den Glasflakes können ebenfalls weitere Poren mit einem Durchmesser von ca. 25 nm und einer sehr breiten Verteilung beobachtet werden. Eventuell handelt es sich hierbei um Zwischenräume zwischen den einzelnen Flakes, beziehungsweise zwischen Flakes und anderen Füllstoffen.



**Abbildung 81** Porengrößenverteilung (Stickstoffsorption) verschiedener Feuchtereulierungsmaterialien (Additive und Komplettsysteme) im Vergleich zum Klimaputz mit 10 MA% porösen Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 540 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l HCl, 90 °C, 1 Stunde).

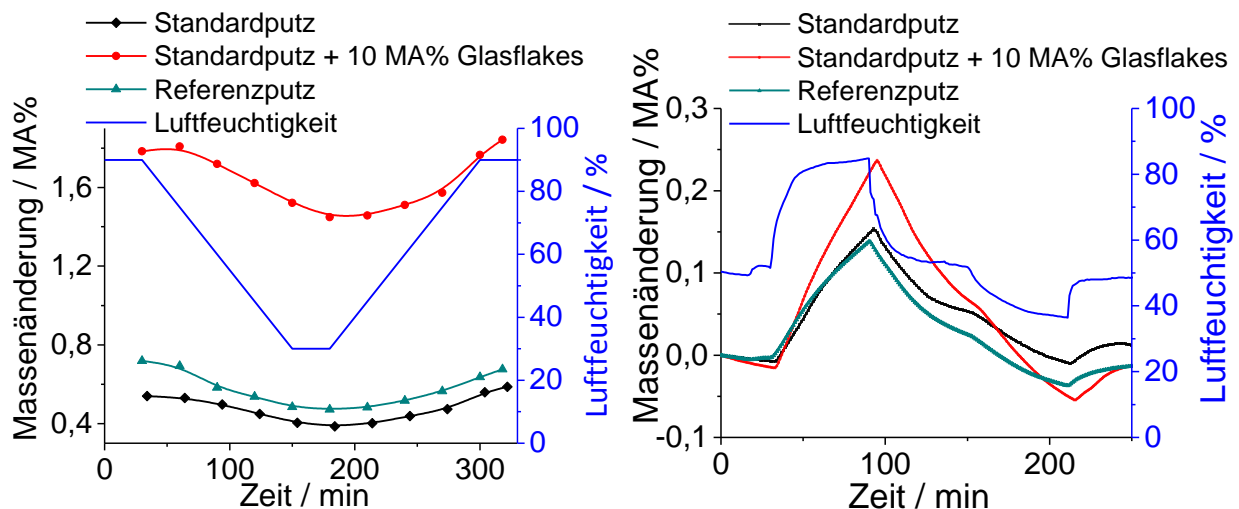
## Ergebnisse und Diskussion

Um die Eignung der Klimaputze als Feuchteregulierungsmaterial zu belegen, wurden ergänzend zu den Stickstoffsorptionsuntersuchungen Wasserdampfsorptionsmessungen im Klimaschrank durchgeführt. Abbildung 82 vergleicht die porösen Glasflakes mit dem Zeolith Klinoptilolith und Holzfaserplatten. Von Interesse sind sowohl die maximale Wasseraufnahme als auch die Zyklisierbarkeit mit dem daraus resultierenden Massenhub. Zu beachten ist jedoch, dass es sich bei dem Zeolith und dem porösen Glas um Additive handelt, die einer Putzmatrix beigemischt werden müssen; die Holzfaserplatte kann jedoch komplett appliziert werden. Aus diesem Grund reduzieren sich die Wasseraufnahmefähigkeit und die Zyklisierbarkeit je nach Füllgrad der Additive beim Einmischen in die Wandfarbe bzw. in den Putz. Trotzdem ist an Abbildung 82 sehr gut das unterschiedliche Verhalten der Materialien zu erkennen. Die maximale Wasseraufnahme der Flakes zu Beginn der Messung beträgt mehr als das Dreifache im Vergleich zum Zeolith und zur Holzfaserplatte. Während das poröse Glas sowohl auf Änderungen im vorgegebenen Feuchtigkeitsprofil reagiert, ist bei den anderen beiden Materialien kaum eine bzw. nur eine verzögerte Reaktion auf die veränderten Feuchtigkeitsbedingungen zu beobachten. Dies ist vor allem beim Zeolith unerwartet, da dieser eine ähnliche Porengröße wie das poröse Glas aufweist (siehe Abbildung 81). Eine mögliche Erklärung ist das viel kleinere Porenvolumen (ca. 60 %) und die Tatsache, dass beim Zeolith das Wasser in die Gerüststruktur eingelagert wird. Ist der Zeolith durch eine Temperaturbehandlung aktiviert, funktioniert dies sehr gut. Ohne diese Vorbehandlung scheint dieser Vorgang nur unzureichend oder extrem langsam abzulaufen.



**Abbildung 82** Sorptionsvergleich von Glasflakes (50 MA%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 90 °C, 1 Stunde), einer Holzfaserplatte und des Zeolithpulvers Klinoptilolith bei 25 °C (Luftfeuchtigkeit: 90 % - 30 % - 90 %).

Interessanter als der Vergleich von verschiedenen Additiven ist der direkte Vergleich der daraus hergestellten Wandanstriche. Dazu wurden ein auf dem Markt erhältlicher Klima- und Sanierungsputz (aus Abbildung 81), der silicatische Standardputz und der mit 10 MA% porösen Glasflakes versetzte Klimaputz untersucht. In Abbildung 83 sind zwei verschiedene Feuchtigkeitsprofile dargestellt. Jeweils links in der Graphik kann die maximale Wasseraufnahme zu Beginn der Messung abgelesen werden. Diese ist bei dem Klimaputz auf Vycor®-Glasbasis deutlich höher. Trotzdem kann man bei allen drei Proben eine deutliche Reaktion auf Änderungen im Luftfeuchtigkeitsprofil erkennen. Durch Normierung auf einen gemeinsamen Nullpunkt zu Beginn der Messung ist das Zyklisierungsverhalten besser vergleichbar. Auch bei dem veränderten Luftfeuchtigkeitsprofil ist der Massenhub des Klimaputzes auf Glasbasis wesentlich größer. Dies wird durch die Kombination von einer hohen Wasseraufnahme bei sehr feuchter Luft und einer stärkeren Desorption bei trockener Luft erreicht. Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie entscheidend die Optimierung der Porengröße sowohl für die Wasseraufnahme als auch für die Wasserabgabe ist. Die Basis für diese hervorragenden Eigenschaften des modifizierten Putzes ist allerdings schon durch den diffusionsoffenen Grundputz gelegt, welcher beim Zyklisierungstest annähernd die gleiche Leistung wie der Wettbewerbsputz zeigt.



**Abbildung 83** Zyklisierungsvergleich von einem Standardsilicatputz, diesem Putz mit 10 MA% Glasflakes versetzt und einem Feuchteregulierungsputz, welcher als Referenz angesehen werden kann, bei zwei verschiedenen Feuchteprofilen: Standardprofil 90 % - 30 % - 90 % (links) und Feuchtraum (rechts) (Startpunkte normiert).

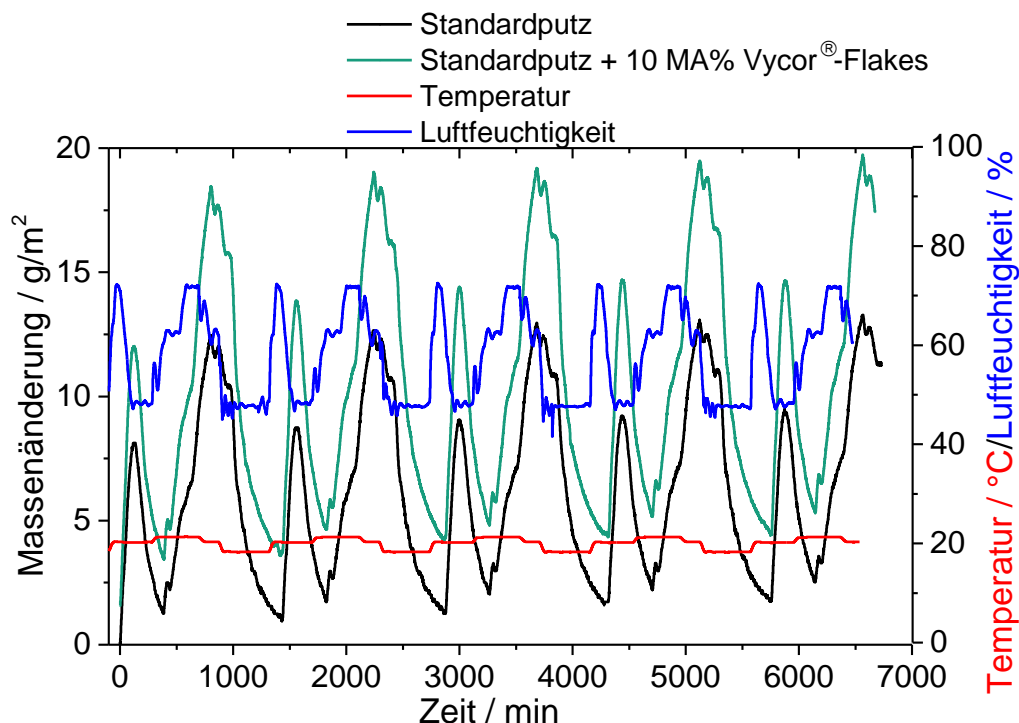
Die Wasseraufnahme- und -abgabefähigkeit von porösen Gläsern oder von Putzproben bei den Sorptionsversuchen in der Klimakammer zeigen den Einfluss der Porengröße und Porenvolumina, aber auch die Rolle der verschiedenen Auslaugemedien und -parameter auf die Feuchteregulierungseigenschaften. Um Aussagen über die Wirkweise und über den Effekt der fertigen Wandanstriche auf das Raumklima zu treffen, genügt eine Untersuchung der porösen Glasflakes alleine nicht. Durch das Einmischen in die Putzmatrix, durch die

## Ergebnisse und Diskussion

Applizierung, das Trocknungsverhalten und eine veränderte Umgebung an der Wand können die Eigenschaften insbesondere die Sorption der porösen Glasflakes verändert werden. Außerdem können Einlagerungen von weiteren Putzkomponenten im nanoskaligen Bereich das Porensystem verändern, z. B. die Porenkanäle verstopfen.

Aus diesem Grund wurde das mit 10 MA% Glasflakes optimierte Putzgemisch auf eine Trägerplatte appliziert und die Seiten mit einem wasserdampfdichten Polymer versiegelt. Hierdurch wird sichergestellt, dass für die Wassersorption nur die Vorder- und Rückseite zur Verfügung stehen. Die Auftragsstärke beträgt ca. 3 cm, entspricht also einer typischen Dicke für Armierung und Deckputz. Die Putzplatte wurde einem zyklisierenden Feuchte- und Temperaturprofil in einem Klimaschrank, welches einem Wohnraum nachempfunden wurde, unterzogen (siehe Abbildung 84). Die r. L. wird zwischen 47 % und 72 % variiert, wobei unterschiedliche Steigungen und Haltezeiten eingestellt wurden. Die Temperatur wurde in einem Bereich von 18 °C bis 22 °C verändert. Die Klimawerte sind an die von H. Künzel publizierten Parameter für einen Wohnraum in Mitteleuropa angelehnt [KHSK09].

Auf der Ordinate ist, im Gegensatz zu den bisherigen Abbildungen, nicht die Massenänderung in %, sondern die Massenänderung in  $\text{g/m}^2$  Wandfläche angegeben. So kann direkt abgeschätzt werden, welche Wassermenge in einer Raumwand versehen mit Vycor<sup>®</sup>-Klimaputz aufgenommen und reversibel gespeichert werden kann.



**Abbildung 84** Zyklisierungsvergleich von einem Standardputz ohne zusätzliche Feuchteregulierungsfunktion und dem Silicatputz mit 10 MA% porösen Glasflakes (50 MA%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 90 °C, 1 Stunde) bei einem für Wohnräume typischen Feuchtigkeits- und Temperaturprofil.



Wie aus den bisherigen Ergebnissen zu erwarten, zeigt auch der Standardputz eine zyklische Reaktion der Massenänderung auf ein vorgegebenes Feuchteprofil. Im Vergleich zum Standardputz weist aber der Klimaputz mit den porösen Glasadditiven eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit auf. Bei einer r. L. von 47 % wird jedoch nicht das komplette Wasser aus den Poren entfernt, sodass das Glas unter vergleichbaren Bedingungen nur noch ca. 3 MA% adsorbiertes Wasser enthält. Der Standardputz hat in seiner Matrix noch ca. 1 MA% Wasser gebunden. Beide Proben zeigen eine direkte Reaktion auf Änderungen des Klimaprofils, wobei die Wasseraufnahme des Klimaputzes mit den porösen Glasflakes bei Erhöhung der Luftfeuchtigkeit etwas schneller verläuft. Bei Reduzierung der Luftfeuchtigkeit findet die Desorption dieser Probe etwas langsamer statt. Dies liegt vor allem an den, im Vergleich zur übrigen Porosität der Matrix, sehr kleinen Poren im Vycor<sup>®</sup>-Glas. Da am Ende der Adsorption vor allem beim Klimaputz noch eine große Steigung zu beobachten ist, ist es naheliegend, dass dieser eine noch höhere Wasseraufnahmefähigkeit besitzt, diese jedoch auf Grund der konstanten bzw. wieder abfallenden Feuchtigkeit im Standardprofil unter praxisnahen Bedingungen nicht vollständig genutzt werden muss. Bei beiden Proben ist im Laufe der Zyklen ein leichter Anstieg der Peaks zu beobachten. Dies kann entweder an der zunehmenden Wasseraufnahme der Trägerplatte unter der Putzschicht oder aber an der nicht vollständigen Entleerung des Porensystems liegen. Letzteres könnte durch geringere Kapillarkräfte bei größeren Porendurchmessern, die man durch eine höhere Entmischungstemperatur erzielt, verbessert werden.

Ein dauerhaft zu hoher Gehalt an Restfeuchte in den Gläsern bzw. Putzen könnte das Wachstum von Schimmel oder anderen Mikroorganismen begünstigen. Hierdurch entstehende Verfärbungen wurden weder bei den oben gezeigten Putzproben noch bei anderen porösen Gläsern, welche über Monate wechselnder Luftfeuchte ausgesetzt wurden, beobachtet.

Anhand der Abbildung 84 kann auch das Feuchteregulierungspotential des Klimaputzes direkt abgeschätzt werden, da hier ein dem Realfall sehr ähnliches Feuchte- und Temperaturprofil angewendet wurde. In einem 15 m<sup>2</sup> Wohnraum (4,0 m x 3,0 m Grundfläche, 2,5 m Raumhöhe) stehen nach Abzug von Türen und Fenstern ca. 40 m<sup>2</sup> Wand- und Deckenfläche für die Applikation eines feuchteregulierenden Putz zur Verfügung. Um die Luftfeuchtigkeit in diesem Raum von 72 % auf 47 % zu verringern, müssten ca. 180 ml Wasser aus der Luft aufgenommen werden. Wie in Abbildung 84 zu erkennen, kann der Klimaputz mit 10 MA% porösen Glasflakes mehr als 500 ml Wasser aufnehmen und speichern. Diese deutlich höhere Kapazität zeigt, dass zum einen viel größere Feuchtigkeitsunterschiede abgepuffert werden könnten, zum anderen die applizierte Fläche oder der Füllgrad im Klimaputz reduziert werden kann.

### 4.6.3 Instationäre Wärme- und Feuchtesimulation

Einen bedeutenden Beitrag zur Abschätzung des Feuchteregulierungspotentials in einem Gebäude, welches aus einer Vielzahl unterschiedlicher Materialien und Baustoffen errichtet ist, können Simulationen leisten. Da sich die Eigenschaften dieser Materialien gegenseitig beeinflussen und die thermisch-hygrischen Bedingungen zeitlich nicht konstant sind, ist eine instationäre Simulation unerlässlich, um die Interaktionen realitätsnah zu erfassen. Für Materialien mit Feuchte- und Temperaturregulierungseigenschaften eignet sich sehr gut die vom Fraunhofer IBP entwickelte Programmfamilie WUFI (Wärme und Feuchte Instationär) [WUFI10]. Basierend auf einer umfangreichen Materialdatenbank können Funktionen benutzerdefiniert generiert werden, um so grundlegende Fragestellungen der Bauphysik zu klären. Dabei können Parameter wie Wassergehalt, relative Feuchte, Temperatur, Wärmestrom und weitere dynamische, hygrothermische Vorgänge sowohl von Bauteilen als auch von kompletten Gebäuden unter Berücksichtigung unterschiedlichster externer Einflüsse simuliert werden [KÜN94]. Diese reichen von meteorologischen und geographischen Randbedingungen über bauphysikalische Materialeigenschaften, bis hin zu Wärme- und Feuchtequellen wie Heizung, Klimatisierung und den Nutzungsgrad durch Personen. Hierfür werden eine Vielzahl von Materialparametern, hygrothermischen Funktionen und Approximationsparametern benötigt. Neben den Grundkenndaten wie Dichte, Porosität und Wärmeleitfähigkeit des Materials, die durch Messung oder aus der Literatur erhalten werden, können die hygrothermischen Funktionen nur indirekt durch Approximation an analytische Funktionen oder durch Inter- bzw. Extrapolation aus gemessenen Standardkennwerten gewonnen werden. Zu diesen hygrothermischen Funktionen gehören z. B. Feuchtespeicherfunktionen, Flüssigkeitstransportkoeffizienten und feuchte- bzw. temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeiten. Die Approximationsparameter werden aus markanten Messpunkten oder den hygrothermischen Eigenschaften der Reinmaterialien berechnet oder individuell approximiert. Der feuchte- und wärmeabhängige Wärmeleitfähigkeitszuschlag wird aus der Wärmeleitfähigkeit generiert. Die Feuchtespeicherfunktion wiederum ist die Basis für die Approximation der Bezugsfeuchte, der freien Wassersättigung und des Wasseraufnahmekoeffizienten. Auf Basis von Messdaten und der daraus erhaltenen Funktionen lassen sich die Effekte der porösen Gläser als feuchtigkeitsregulierende Additive in Wandanstrichen voraussagen und deren Auswirkungen auf ein ganzes Gebäude, welches einer bestimmten Nutzung in bestimmten klimatischen Regionen unterworfen ist, berechnen.

**Tabelle 18** *Hygrothermische Kennwerte der nanoporösen Glasflakes und eines damit hergestellten Klimaputzes.*

| Kennwert                                  | Poröses Vycor®-Glas | Klimaputz |
|---|---------------------|-----------|
| Rohdichte / kg/m <sup>3</sup>             | 1100                | 1500      |
| Porosität, theoretisch / %                | 50                  | 50        |
| Wärmekapazität, Kieselglas / J/KgK        | 728                 | 960       |
| Wärmeleitfähigkeit / J/kgK                | 0,5                 | 0,7 - 0,9 |
| Bezugsfeuchtegehalt / kg/m <sup>3</sup>   | 65 - 158            | 7         |
| Freie Wassersättigung / kg/m <sup>3</sup> | 215 - 500           | 215       |
| Wasseraufnahmekoeffizient                 | 2,4                 | 0,8       |
| Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl      | 27                  | 8         |

Das für die Wasseradsorption und -desorption optimierte Porensystem der Vycor®-Gläser soll über eine Wasseraufnahme bei hoher Luftfeuchtigkeit, eine Speicherung und eine Wasserabgabe bei geringerer Luftfeuchtigkeit sowohl tages- als auch jahreszeitliche Schwankungen der Raumfeuchte erheblich reduzieren. Ausgangsmaterial für die Simulation war poröses Glas, welches bei 600 °C entmischt und in 1,50 molarer Schwefelsäure ausgelaugt wurde. Die resultierende Porengröße ist für die Feuchteregulierung nicht optimal (vergleiche Kapitel 4.2.1). In der Erstellung der Simulationsfunktionen wurden zunächst die für das poröse Glas gemessenen Parameter in eine simulierte Putzmatrix integriert. Der Klimaputz mit den porösen Glasadditiven wurde im Modell auf der Innenseite einer hochgedämmten Ständerwand (U-Wert der Wand: 0,18 W/m<sup>2</sup>K) im WUFI-Programm appliziert. Die stark gedämmte Wand lässt einen niedrigen Energiebedarf des Raumes, jedoch durch verminderten Feuchtetransport eine hohe Luftfeuchtigkeit erwarten. Der geringe Feuchtetransport kann im Modell unter anderem durch eine geringe Luftwechselrate realisiert werden, wodurch insgesamt ein unbehagliches Raumklima ausgelöst wird. Die Luftwechselrate wurde in der Simulation auf 0,6 pro Stunde festgesetzt. Dies bedeutet, dass 60 % der Raumluft innerhalb einer Stunde ausgetauscht werden. Der Mittelwert aller Gebäudetypen in Deutschland liegt bei ca. 1,4 pro Stunde, bei Passivhäusern ist ein Grenzbereich von 0,6 bis 1,0 pro Stunde vorgegeben [VS2014].

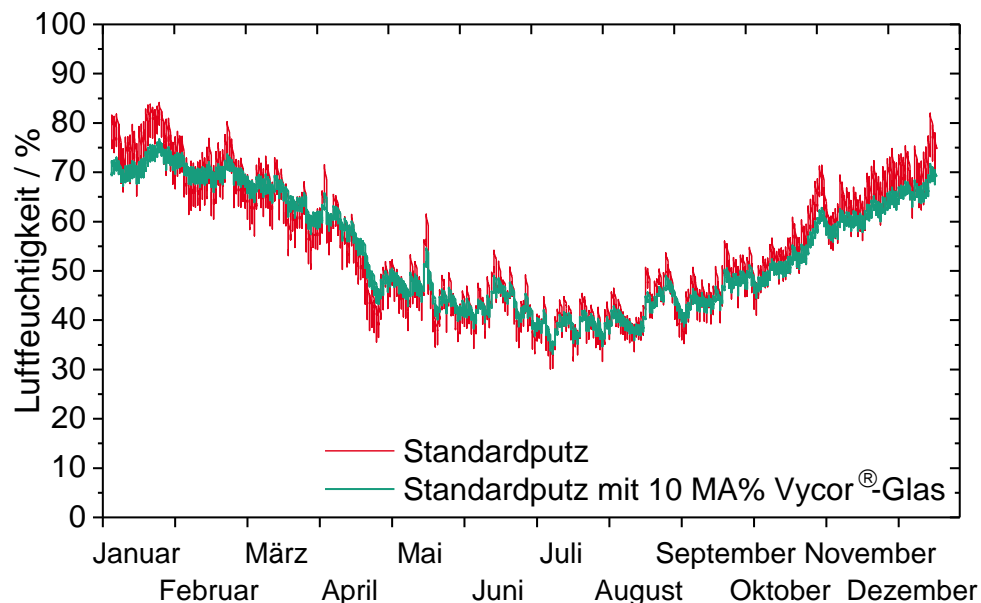
Für die Referenzfunktion wurde der identische Aufbau unter Verwendung des reinen Silicatputzes gewählt. Abbildung 85 zeigt die modellierte Luftfeuchtigkeit über ein komplettes Jahr in einem Wohnraum mit dem silicatischen Standardputz und dem Klimaputz, der mit 10 MA% porösen Glasadditiven versetzt wurde. Zur Vereinfachung der Modellierung wurde

## Ergebnisse und Diskussion

---

auf eine zusätzliche Temperaturregulierung (Heizung) verzichtet. Dadurch stellt sich im Raum eine Temperatur im Sommer von bis zu 36,6 °C und im Winter ein Minimalwert von 0,6 °C ein. Auch die für die jeweilige Jahreszeit ungewöhnliche Raumluftfeuchtigkeit ist in der fehlenden Heizung bzw. Kühlung begründet. Kalte Luft kann weniger Wasser aufnehmen als warme. In den Wintermonaten steigt daher auf Grund der fehlenden Heizung die r. L. im Rauminnen an. Im Sommer nimmt die r. L. wegen den hohen Temperaturen bis zu 36,6 °C sehr niedrige Werte an.

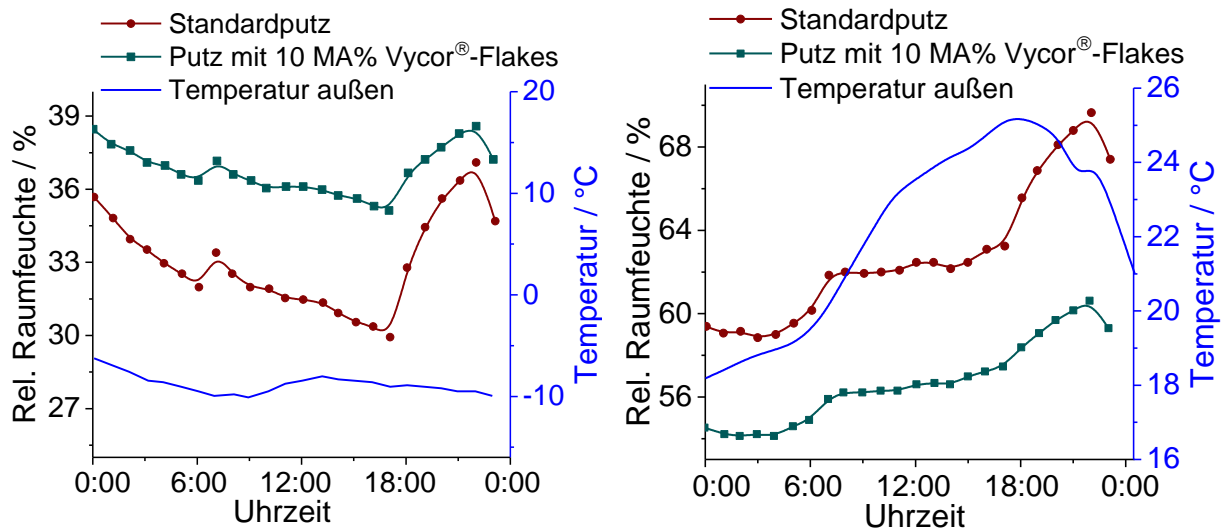
In dem Raum mit appliziertem Klimaputz ist die Schwankungsbreite der Luftfeuchtigkeit über das gesamte Jahr und auch im Tagesverlauf deutlich geringer. In Folge dessen werden sowohl sehr hohe als auch niedrige Luftfeuchtigkeiten nicht beobachtet. Besonders in den Wintermonaten November bis Februar kann es durch die Kombination von hoher Luftfeuchtigkeit (über 80 %) und niedrigen Wandtemperaturen zur Kondensation auf der Wandoberfläche kommen. Wie hier ersichtlich kann eine Feuchtereulierung durch die porösen Glasadditive die daraus resultierende Schimmelbildung mindern bzw. vollständig unterdrücken.



**Abbildung 85** Simulation der Luftfeuchtigkeit in einem Wohnraum über ein komplettes Jahr mit einem Standardputz ohne Funktionszusätze und dem Putz mit 10 MA% Vycor®-Partikeln.

Basis für die Ergebnisse der Simulation in Abbildung 86 sind reale Messwerte der Temperatur und der Raumfeuchte, die in einem Wohnraum eines Einfamilienhauses in Coburg ermittelt worden sind [WUFI10]. In diesem Fall ist eine Temperierung des Raumes implementiert. Aus diesem Grund sind sowohl die Temperatur- als auch die Feuchtepunkte jahres- und tageszeitlich korrekt. Der Feuchteeintrag im Raum wurde durch ein Feuchteprofil, welches durch typisch menschliche Nutzung verursacht wird, modelliert.

Die Minderung der Feuchteschwankungen im Tagesverlauf ist in Abbildung 86 dargestellt. Auf der linken Seite ist ein Wintertag, auf der rechten Seite ein Sommertag mit typisch mitteleuropäischem Klima gezeigt. Die Materialparameter der feuchteregulierenden Materialien, in diesem Fall poröse Glasflakes (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l Salzsäure, 1 Stunde, 90 °C), wurden durch Experimente in einem Klimaschrank ermittelt und in das Modell implementiert (siehe Tabelle 18). Im Winter herrscht allgemein eine sehr niedrige Luftfeuchtigkeit in Wohnräumen; weiterhin wird diese durch die Außenumgebung und die Bewohner beeinflusst. Die sehr niedrige Luftfeuchtigkeit von ca. 30 % bis 36 % im Referenzraum kann durch die Verwendung des Klimaputzes mit porösen Glasflakes auf ca. 36 % bis 39 % angehoben werden. Im Sommer, wenn normalerweise eine deutlich höhere Luftfeuchtigkeit in Wohnräumen vorherrscht, wird durch die Verwendung des glasflakehaltigen Klimaputzes die Luftfeuchtigkeit vermindert. In der Spitze wird die Raumfeuchte um ca. 8 % erniedrigt. Sowohl im Winter als auch im Sommer können durch die feuchteregulierenden Glasadditive tageszeitliche Feuchtigkeitsspitzen und -täler abgebaut, sodass sich eine erheblich ausgeglichene Luftfeuchtigkeit einstellt.

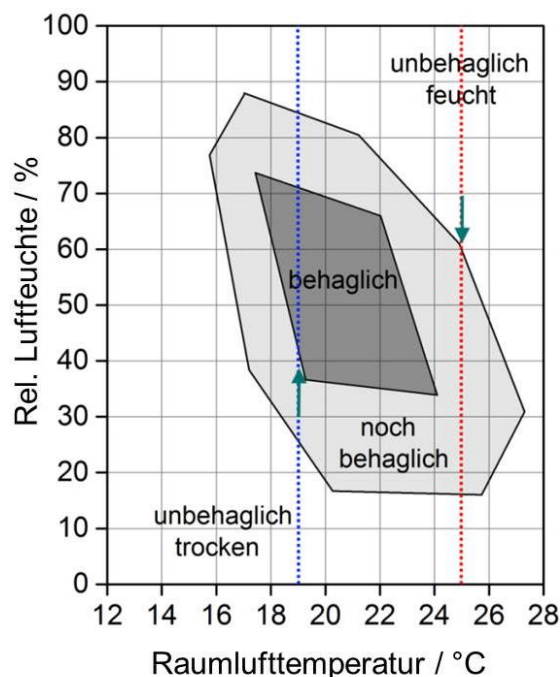


**Abbildung 86** Relative Raumlufffeuchte während eines Winter- (links) bzw. Sommertages (rechts) jeweils bei einem Putz ohne Feuchteregulierungseigenschaften und dem Funktionsputz mit porösen Glasflakes.

## Ergebnisse und Diskussion

Das subjektive Wohlbefinden der Bewohner in einem Raum kann an Hand eines Behaglichkeitsdiagramms, wie es von Frank eingeführt wurde, gezeigt werden (siehe Abbildung 87) [FRA75]. Dabei ist das Wohlbefinden im Wesentlichen von der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur abhängig. Es gibt einen Bereich zwischen 18 °C und 24 °C sowie zwischen 35 % und 73 % r. L., in dem sich die Bewohner „behaglich“ fühlen. Um diesen Bereich herum gibt es ein Feld, in dem sich die Bewohner „noch behaglich“ fühlen. Außerhalb dieser beiden Bereiche ist es für die Bewohner „unbehaglich feucht“ oder „unbehaglich trocken“.

Die Auswirkungen auf das Behaglichkeitsgefühl der Bewohner können durch Übertragung der Ergebnisse von Abbildung 86 in das Behaglichkeitsdiagramm gezeigt werden. Um 18 Uhr an einem Wintertag wird bei einer Raumtemperatur von 19 °C die r. L. von 30 % auf 36 % angehoben. Das bedeutet, dass das Raumklima von einem Bereich „noch behaglich“ zu einem Bereich „behaglich“ verbessert wird (blaue Linie). An Sommertagen wurde eine Raumtemperatur von 25 °C angenommen. Die Absenkung der r. L. von 69 % auf 61 % bewirkt eine Erhöhung des Wohlbefindens von einem „unbehaglich feuchten“ zu einem „noch behaglichen“ Raumklima.



**Abbildung 87** Behaglichkeitsbereich in Abhängigkeit der r. L. und der Raumlufttemperatur. angelehnt an [FRA75].

Die Zusammenführung der Ergebnisse der hygrothermischen Simulation mit dem Behaglichkeitsfeld zeigt, dass die Regulierung der Raumfeuchte durch die porösen Glasadditive einen sehr positiven Effekt auf das Raumklima hat. So konnte anhand der Simulationen sowohl ein Ausgleich der jahreszeitlichen Schwankungen als auch eine Regulierung der tageszeitlichen Feuchtespitzen gezeigt werden.

### 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die prinzipielle Eignung von porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläsern als Feuchteregulierungsmaterial für den Einsatz im Baubereich erarbeitet. Im Speziellen wurden die Einflüsse der Herstellungsparameter auf die Glaseigenschaften entwickelt und optimiert. Die porösen Glasflakes wurden in angepasste Putzsysteme implementiert und praxisnahe Untersuchungen der Wirksamkeit durchgeführt. Unterstützt wurden die Ergebnisse durch auf Messwerten basierte Simulationen des Gebäudeklimas, welche auch die Auswirkungen bei verschiedenen klimatischen Bedingungen berücksichtigen.

Der verwendete Prozess zur Herstellung der porösen Gläser basiert auf dem 1933 patentierten Vycor<sup>®</sup>-Verfahren [HOO34][HOO38]. Durch eine Temperaturbehandlung entmischt das homogene Natrium-Borosilicatglas in zwei perkolierende, interpenetrierende Phasen. Diese weisen deutlich unterschiedliche chemische Beständigkeiten auf. Durch Auflösen der instabileren Phase verbleibt ein poröses, fast reines Siliciumdioxidgefüge, dessen Struktur und Eigenschaften durch die Wahl der Prozessparameter eingestellt werden kann.

Erstmals konnte gezeigt werden, dass poröse Vycor<sup>®</sup>-Gläser in der Lage sind, Wasser bei Raumtemperatur reversibel aufzunehmen, im Porensystem zu speichern und wieder abzugeben. Basierend auf dieser unerlässlichen Eigenschaft, konnten die Vycor<sup>®</sup>-Gläser durch eine Optimierung und ein besseres Verständnis der Herstellungsparameter hin zu einem Material mit wirklichen Feuchteregulierungseigenschaften qualifiziert werden.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit (Kapitel 4.1 und 4.2) wurde der Einfluss der strukturbestimmenden Parameter Glaszusammensetzung, Partikelgröße bzw. -form und Entmischungsbedingungen auf das Sorptionsverhalten von Wasser dargestellt. Um die Wasseraufnahme und -abgabe sowie das Zusammenspiel (Zyklisierbarkeit) bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten zu untersuchen, wurde in einem Klimaschrank ein realitätsnahes Feuchte- und Temperaturprofil generiert. Hiermit konnte die Zyklisierbarkeit der porösen Gläser in Abhängigkeit der Glaseigenschaften beobachtet werden. Ergänzt wurde die Charakterisierung durch Stickstoffsorptionsuntersuchungen und REM-Aufnahmen.

Bei der Glaszusammensetzung wurde der Einfluss des Siliciumdioxid-Anteils und des Boroxid zu Natriumoxid Verhältnisses auf das finale poröse Glas betrachtet. Es zeigte sich, dass Gläser mit einem geringeren SiO<sub>2</sub>-Anteil zu Gläsern mit einer höheren Porosität, einer höheren spezifischen Oberfläche und als Folge daraus zu einer besseren Zyklisierbarkeit führen. Die praktische Einsatzfähigkeit wird allerdings von einer ungenügenden

## Zusammenfassung und Ausblick

---

mechanischen Beständigkeit von Gläsern mit Siliciumdioxidgehalten unterhalb von 50 MA% begrenzt. Das  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis wirkt sich vor allem auf den Grad des Entmischungsverlaufs und damit auf die sich bildende interpenetrierende Struktur aus. Erkennbar ist dies an der zum Boroxidanteil indirekt proportionalen Transformationstemperatur. Dies zeigt sich ebenfalls bei den Zyklisierungsversuchen, bei denen sich die Wasseraufnahme bzw. -abgabe bei gegebener Temperatur und unterschiedlichem  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis deutlich unterscheidet. Anhand der entsprechenden Stickstoffsorptionsuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Reaktionsvermögen eines porösen Glases auf einen Temperatur- und Feuchtezyklus, ein Zusammenspiel aus passendem Porendurchmesser und hoher spezifischer Oberfläche ist.

Einen besonderen Aspekt der vorliegenden Arbeit stellt die Untersuchung von Glasflakes, flache Plättchen mit Dicken von einigen  $\mu m$  und Durchmessern von bis zu 1000  $\mu m$ , dar. Diese können z. B. mittels eines Rotationsflakers hergestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die mit den Flakes versehenen Wandanstriche nicht nur bessere Verarbeitungseigenschaften aufweisen, sondern auch im Vergleich zu annähernd isotropen Partikeln signifikant verbesserte Sorptionseigenschaften besitzen.

Die Ausbildung der Porengröße und damit der spezifischen Oberfläche verläuft hauptsächlich über den einstellbaren thermischen Entmischungsvorgang. Um die optimalen Parameter für die Feuchtigkeitsaufnahme und -abgabe zu finden, wurde in dieser Arbeit neben der Plateautemperatur auch die Entmischungsdauer variiert. Oberhalb von ca. 520 °C ist die charakteristische Phasenseparation energetisch begünstigt. Diese verstärkt sich mit steigender Temperatur, wodurch größere Entmischungsbezirke entstehen. Oberhalb von ca. 650 °C kommt es zum Zusammensintern der Glasflakes, sodass deren ursprüngliche Geometrie zerstört wird. Für Untersuchungen oberhalb dieser Temperaturen muss also das Rohglas entmischt und erst im nachfolgenden Prozess zu Pulver aufgemahlen werden. Glasflakes sind durch diesen Verarbeitungsprozess jedoch nicht mehr herstellbar. Ein entscheidendes neues Ergebnis dieser Arbeit ist, dass die Porengröße innerhalb dieses Temperaturbereiches durch Anpassung der Entmischungstemperatur annähernd nanometergenau eingestellt werden kann. Dies zeigt auch den großen Vorteil poröser Vycor<sup>®</sup>-Gläser im Vergleich zu anderen porösen Materialien. Für die Feuchteregulierung erwies sich ein Porendurchmesser von 3,8 nm, welcher durch eine Entmischungstemperatur von 533 °C generiert wird, als optimal. Die Dauer der Entmischung hat vor allem einen Einfluss auf den Fortschritt des Porenwachstums, nicht jedoch auf die Porengröße selbst. Nach ca. 30 Minuten kann das Entstehen der Poren erstmals eindeutig nachgewiesen werden. Der Entmischungsprozess ist nach ca. 24 Stunden abgeschlossen. Eine Verlängerung der Entmischungszeit hat keine weitere Veränderung der Porenstruktur zur Folge.



In Kombination mit den Ergebnissen der Untersuchungen zum Einfluss des  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnisses konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl der passenden Entmischungstemperatur die gewünschte Porengröße, in weiten Bereichen unabhängig vom  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis, gezielt eingestellt werden kann.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Auslaugung hinsichtlich technischer Funktionalität und Umweltfreundlichkeit optimiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass neben Schwefelsäure auch Salzsäure zur vollständigen Auslaugung verwendet werden kann. Salzsäure kann im Gegensatz zu Schwefelsäure deutlich einfacher wieder aufgearbeitet werden (geringere Temperatur und Druck im Falle einer destillativen Aufarbeitung), was für die wirtschaftliche Anwendung von hoher Bedeutung ist. Weiterhin wurde die Konzentration der Säure verringert. Hierbei konnten bis zu einer Verdünnung auf 0,75 molare Salzsäure noch poröse Gläser mit vergleichbaren Zyklisierungswerten erhalten werden. Erst bei weiterer Verdünnung wurden die entmischten Glasflakes unvollständig ausgelaugt. Ein weiterer Einfluss der verwendeten Säureart oder der Konzentration auf die Porenstruktur bzw. die Porengröße konnte nicht gefunden werden.

Wie in der Literatur beschrieben, wurde die Auslaugung der entmischten Gläser zunächst bei hohen Temperaturen oberhalb von 95 °C durchgeführt, sodass dieser Teilschritt viel Energie verbraucht [JAS01]. Um den Prozess ressourcenschonender aufzustellen, wurde im Kapitel 4.3 untersucht, welche Temperatur zwingend benötigt wird. Hierbei wurden die Temperatur und die Säurekonzentration variiert. Diese Parameter verändern den Anteil der Poren, jedoch nicht die Porengröße. Durch eine geringere Temperatur und geringere Säurekonzentrationen nimmt die Porosität ab. Eine Verlängerung der Auslaugedauer auf drei Stunden verbessert den Grad der Auslaugung erheblich. Da die Auslaugung bei 0,40 molarer Salzsäure nicht vollständig verläuft, wurde bei dieser Konzentration die Auslaugedauer nochmals einzeln betrachtet. Hierbei bestätigte sich, dass eine längere Auslaugung den Anteil der in der Entmischung eingestellten Poren vergrößert und auch die Zyklisierbarkeit (Massenhub) zunimmt. Die Werte von den mit 1,5 molarer Salzsäure ausgelaugten Gläsern können, trotz einer Dauer von bis zu acht Stunden, jedoch nicht erreicht werden.

Eine alternative Möglichkeit um die Auslaugung ressourcenschonender zu gestalten, wurde mit dem neuen Ansatz die Synthese unter hydrothermischen Bedingungen durchzuführen, entwickelt. Hierbei wurden die entmischten Gläser entweder mit verdünnter Säure (0,75 mol/l HCl) oder mit Wasser in einem Autoklaven bei Temperaturen von 100 °C bis 200 °C, einem Reaktionsdruck von bis zu 30 bar und für bis zu 20 Stunden behandelt. Im Fall der Salzsäure verursachen alle drei Parameter eine Veränderung der Porenstruktur. In der

Porengrößenbetrachtung mittels Stickstoffsorption erkennt man einen zweiten Peak bei größerem Durchmesser, wobei der ursprüngliche Peak abnimmt. Dies deutet auf ein Auflösen der ursprünglichen Porenwände hin. Die Zunahme des Porenvolumens und die Abnahme der spezifischen Oberfläche bestätigt diese Annahme. Da die resultierende Porenstruktur und die spezifische Oberfläche stark verändert werden, ist diese hydrothermale Methode zur Fertigung von Glasflakes für die Anwendung als Feuchtespeichermaterial nicht geeignet. Für andere Anwendungsfelder (siehe Seite 85) könnte diese Möglichkeit dennoch sehr interessant sein, da so leicht ein bimodales Porensystem hergestellt werden kann.

Das Kapitel „Variation der Auslaugebedingungen“ wird mit Untersuchungen zur Wiederverwertbarkeit von Auslaugemedium und Borsäure abgeschlossen. Hierzu wird die gelöste Borsäure aus dem Auslaugemedium bei Raumtemperatur ausgefällt. Eine anschließende destillative Aufreinigung kann zu einem nahezu vollständigen Recycling, sowohl des Auslaugemediums als auch der Borsäure, führen.

Neben dem Einfluss der Glasherstellung und der Herstellungsparameter auf die Wasserauf- und -abgabefähigkeit der porösen Gläser, wurden auch die Parameter der Klimaprofile (Raumtemperaturschwankungen, Änderung der Feuchtigkeit) genauer betrachtet. Die Sorption hängt stark von der Temperatur ab. Die Wasserabgabe wird durch eine höhere Temperatur (50 °C) erhöht und beschleunigt. Dieser Effekt zeigt sich auch bei der Zyklisierung. Der Massenhub beträgt bei 50 °C 12,1 MA%, bei 20 °C nur noch 3,3 MA% bei identischem Feuchte- und Zeitprofil. Die Kinetik der Wasseraufnahme und -abgabe wurde anhand von Klimaprofilen mit unterschiedlichen Änderungsraten untersucht. Hierbei fand die Feuchteänderung von 30 % auf 90 % innerhalb von einer Stunde, zwei Stunden und vier Stunden statt. Untersucht wurden die für den Einsatz als Feuchteregulierungsmaterial optimierten Glasflakes sowie Flakes mit größeren und kleineren Porendurchmessern. Bei allen Proben findet die Aufnahme deutlich schneller statt als die Desorption. Ein Grund hierfür ist der Flaschenhalsporeneffekt (siehe Seite 37). Des Weiteren ist bei den optimierten Glasflakes die Steigung der Massenänderung, unabhängig von der Feuchteänderungsrate, immer am größten. Diese Gläser sprechen also am direktesten auf Änderungen der Luftfeuchtigkeit an und es bestätigt sich, dass die Einstellung der richtigen Porengröße entscheidend ist. Dies konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit realisiert werden. Darüber hinaus ermöglichen die Ergebnisse der Experimente zur Sorptionskinetik einen umfassenderen Blick auf die Sorption und dabei insbesondere auf die Poreneigenschaften und auf die Sorptionsvorgeschichte. Ebenfalls wurde die Alterung der Sorptionsfähigkeit untersucht. Bei bis zu 20 Wiederholungszyklen konnte kein negativer Effekt beobachtet werden.

Die Wasseraufnahme und -abgabe hat neben dem feuchtigkeitsregulierenden auch eine energetische Auswirkung auf den Energiehaushalt in einem Gebäude. Da bei jeder Sorption Energie verbraucht bzw. frei wird, kann ein wärmerregulierender Effekt auftreten. Um diesen Effekt genauer zu quantifizieren, wurde die Desorption von konditionierten Gläsern mittels Differenzkalorimetrie untersucht. Der Energiebetrag kann sowohl bei den Glasflakes als auch bei den mit Flakes versetzten Putzen detektiert werden und korreliert mit der gespeicherten Wassermenge. Auch wenn die Einzelenergiemenge pro Vorgang sehr gering ist, so summiert sich diese bei den vielen Vorgängen über das Jahr hinweg zu einem erheblichen Gesamtenergiebetrag (ca. 6 % des Energieverbrauchs in einem Wohnhaus), welcher eine interessante Ergänzung zur Feuchtigkeitsregulierung darstellen kann.

Mit den für die Wasserauf- und -abgabe optimierten porösen Gläsern wurden Wandanstriche (Putze und Farben) hergestellt (siehe Seite 112) und diese auf ihre Eignung als Feuchteregulierungsmaterial untersucht. Im Vergleich mit den Standardputzen haben die Klimaputze mit dem Zusatz von Glasflakes aktuell noch geringere mechanische Kennwerte, insbesondere Druckfestigkeit und Dynamisches E-Modul. Dies ist vor allem auf das lockere Gefüge durch die Beimischung der Glasflakes zurückzuführen. Die Beimischung führt umgekehrt aber zu einer Steigerung der Porosität und der spezifischen Oberfläche. REM-Aufnahmen belegen dies. Durch Optimierung der Putzzusammensetzung gibt es jedoch eine gute Chance, die mechanischen Eigenschaften der Klimaputze noch zu verbessern.

Um den Feuchteregulierungseffekt besser einschätzen zu können, wurde in Zyklisierungsversuchen der Vycor<sup>®</sup>-Putz mit kommerziellen Putzen mit und ohne zusätzliche Regulierungsfunktionalität und anderen Feuchteregulierungsmaterialien, wie Zeolithen und Holzfaserplatten, verglichen. Dabei zeigte der Putz mit den optimierten Glasflakes eine deutlich höhere Wasseraufnahmekapazität, ein direkteres Ansprechverhalten auf Feuchtigkeitsschwankungen und einen sehr viel höheren Massenhub. Erkennbar wird dies vor allem beim realitätsnahen Vergleich von zwei Wandstücken. Hierfür wurden Trägerplatten als Basis sowohl mit einem Standardputz als auch mit dem Vycor<sup>®</sup>-Klimaputz aufgebaut. Das Vycor<sup>®</sup>-Wandsystem konnte den Feuchtigkeitssprung im Klimaschrank von 72 % r. L. auf 40 % r. L. vollständig abpuffern. Der Massenhub betrug mit ca. 13 g Wasser pro m<sup>2</sup> Wandfläche sogar das Dreifache der eigentlich zu bindenden Wassermenge.

In Zusammenarbeit mit der Universität Bayreuth konnten die im Labor gewonnenen Ergebnisse mittels Simulationsberechnungen untermauert werden. Mit dem Software-Tool WUFI (Wärme und Feuchte instationär) konnte sowohl eine Regulierung der jahreszeitlichen Feuchteschwankungen als auch ein positiver Effekt auf das Wohlbefinden der Bewohner gezeigt werden.

## Zusammenfassung und Ausblick

---

Durch die Simulationen, deren Eingangswerte auf realen Messwerten basieren, konnte nachgewiesen werden, dass sowohl poröse Gläser als auch die mit porösen Glasflakes versetzten Baustoffe einen deutlich messbaren positiven Effekt auf das Raumklima haben. Der direkte Nachweis, also ein positiver Effekt des porösen Glases auf das Raumklima, wurde bisher nur in Simulationen modelliert und ist unter realen Versuchsbedingungen noch zu prüfen. Hierzu müsste ein Testraum aufgebaut und über längere Zeit vermessen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an Hand der voran beschriebenen Ergebnisse das poröse Glassystem der Vycor®-Gläser hinsichtlich seiner kontrollierten Sorptionseigenschaften für eine Anwendung als Feuchteregulierungsmaterial entwickelt. Im Zuge dessen wurde ein besseres Verständnis für die Abläufe und Mechanismen der auftretenden spinodalen Entmischung erarbeitet. Weiterhin konnten die Zusammenhänge zwischen den Poreneigenschaften und der Sorption von Wasser tiefergehend verstanden werden, sodass wichtige Erkenntnisse gewonnen werden konnten, um poröses Vycor®-Glas als Modellsystem für Entmischung und Sorption weiter zu etablieren.

### **Ausblick**

Auf Grund der guten Resultate in Bezug auf die Optimierung der Glaseigenschaften hin zu einem guten Feuchteregulierungsmaterial gibt es gerade für diese Anwendung der porösen Gläser einige weiterführende Ansätze.

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen wurde keine Schimmelbildung festgestellt. Dies liegt möglicherweise an der Glasoberfläche und an der schnellen Weiterleitung der Feuchtigkeit durch das Material. Hierdurch wird die für das Wachstum von Schimmelpilzen dauerhaft hohe Feuchtigkeit nicht erreicht. Trotzdem kann durch den Einsatz von z. B. Silberionen in oder auf dem Glas oder von Silanen als Beschichtung eine zusätzliche fungizide oder antibakterielle Wirkung erreicht werden [HAY94][TIL07]. Weiter ist bekannt, dass unter anderem Titandioxid, welches der Glasschmelze zugegeben werden kann, Gerüche und Schadstoffe photokatalytisch zersetzt. Alternativ können die porösen Glasflakes durch eine nachträgliche Sol-Gel-Beschichtung diese zusätzliche Funktionalisierung erhalten [HWA98][TAK00].

Solche Materialien können insbesondere in Krankenhäusern und anderen Einrichtungen mit hohen hygienischen Standards eingesetzt werden.

Ein weiteres vorstellbares Themenfeld für Folgearbeiten ist die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit. Ausgehend von der geringen Wärmeleitfähigkeit von Glas könnten Bauteile mit porösen Glasflakes oder Glasfasern in Abhängigkeit vom Wasserfüllgrad hinsichtlich ihrer Wirkung als einstellbarer thermischer Isolator untersucht werden [BEN98].

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Messmethoden

#### 6.1.1 Differenzthermoanalyse (DTA)

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden an einem Differenzkalorimeter der Firma Jupiter Netzsch STA 449 C vorgenommen. Circa 100 mg der zu untersuchenden Probe wurden in einem Tiegel eingewogen. Der Gewichtsverlust der Probe durch Desorption des vorab adsorbierten Wassers wurde mit einer Aufheizrate von 1 K/min bis zu einer Endtemperatur von 200 °C gemessen. Die Transformationstemperatur wurde über eine Aufheizung bis auf 1400 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min bestimmt.

Fehlerbetrachtung: Die Messgenauigkeit DTA-Messung ergibt sich aus der Abweichung des Probengewichts (relativer Fehler:  $7,5 \cdot 10^{-6}$ ) und der Temperaturabweichung ( $< 0,5$  K, abhängig vom Messbereich).

#### 6.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Strukturelle Phasenübergänge, wie Schmelzen oder Kristallisieren, chemische Reaktionen, wie zum Beispiel Zersetzungen oder Umlagerungen können mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK, engl. DSC) als Wärmeströme einer Probe gegenüber einer Referenz beim Durchlaufen eines kontrollierten Temperaturprogramms untersucht werden [MCN75][DUB91][DIN51005]. Wird hierdurch bei der Probe eine endotherme oder exotherme Reaktion thermisch induziert, wird die Heizleistung der Probenkammer entsprechend angepasst, sodass Probe- und Referenzkammer thermische Symmetrie, d. h. immer die gleiche Temperatur, aufweisen [HEM89]. Die dazu nötige Änderung der Leistung kann über die Temperatur bzw. Zeit aufgetragen werden und entspricht direkt der Energieaufnahme bzw. -abgabe [GRI92].

Die Detektion und Charakterisierung der thermisch induzierten Prozesse wie der Desorption oder des Glasübergangs wurde mit einem Differenzkalorimeter der Firma Netzsch (Phoenix DSC 204 F1) durchgeführt.

#### Glasübergang:

Beim amorphen Erstarren des Glases im Entspannungsofen wird die Struktur der glasbildenden Schmelze quasi eingefroren. Während des Aufheizens ist der Glasübergang als endotherme Stufe in der Basislinie des DSC-Spektrums erkennbar. Der Punkt, an dem die DSC-Kurve die Mitte zwischen den Tangenten vor und nach der Stufe schneidet, wird als T<sub>g</sub> bezeichnet. Da die Glasübergangstemperatur von der Heizrate abhängig ist, wurde letztere gemäß Norm auf 10 K/min festgesetzt [HOE03].

Für die Charakterisierung der Entmischungsvorgänge im Grundglas wurde der Wärmefluss der Proben bei der Erhitzung auf 1500 °C mit einer Heizrate von 10 K/min detektiert. Kristallisation trat bei keiner der untersuchten glasbildenden Schmelze auf.

### Desorption:

Für die Messung der durch die Desorption induzierten Wärmeströme wurden die porösen Glasproben bei 67 % Luftfeuchtigkeit und 20 °C konditioniert. Die DSC-Messungen wurden dann bei konstanten Temperaturen (20 °C, 25 °C, 30 °C) und in trockener, synthetischer Luft (0 % r. L.) durchgeführt. Bei Untersuchungen mit variabler Temperatur wurden die Proben mit einer Heizrate von 0,05 K/min von 15 °C auf 30 °C erhitzt.

### **6.1.3 Fraunhofer-Beugung**

Die Partikelgrößenverteilung der gemahlene Glaspulver (dispergiert in Isopropanol) wurde mit dem Mastersizer S MAM 5005 der Firma Malvern Instruments gemessen [DIN13320]. Mit dieser Anlage können Partikel im Bereich von 10 nm bis 1,0 mm vermessen werden, wobei die Partikelgeometrie als ideale Kugeln angenommen werden.

### **6.1.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Abbildungen der Oberflächenmorphologie, speziell der Poren, wurden an dem Rasterelektronenmikroskop Supra 35 der Firma Zeiss aufgenommen. Als Detektor kam vor allem ein Sekundärelektronen-Detektor zum Einsatz. Der Vergrößerungsfaktor betrug meist 1.000 bis 75.000. Um die starken Aufladungen durch die poröse Glasstruktur zu minimieren, wurden vergleichsweise niedrige Beschleunigungsspannungen zwischen 3 kV und 5 kV verwendet. Zusätzlich wurden die mit Leit-C aufgeklebten Glasproben 15 s bei 70 mA mit Platin besputtert. Hierfür kam eine Sputteranlage MED 010 der Firma Balzers Union zum Einsatz.

### **6.1.5 Helium-Pyknometrie**

Die Dichtemessungen an porösen Gläsern wurden mit einem Helium-Pyknometer der Firma Quantachrome (Ultrapyc 1200e) durchgeführt. Bei der Gas-Pyknometrie wird das Volumen bestimmt, welches durch das Gas, in diesem Fall Helium, in die Probe eingebracht werden kann. Durch wiederholtes Evakuieren und anschließendes Befüllen der Probenkammer samt Probe unter einem bestimmten Druck kann unter Berücksichtigung der eingewogenen Masse die Reindichte ermittelt werden.

Nach dem Ausheizen bei 120 °C für 24 Stunden wurden zwischen 0,5 g und 0,8 g Glaspulver bzw. Glasflakes in den Messtiegel eingewogen. Die Abfolge von Evakuieren und Druckbeaufschlagung wurde wiederholt, bis die relative Abweichung von fünf

aufeinanderfolgenden Messungen kleiner 0,1 % betrug. Mit Hilfe der erhaltenen Reindichte und dem aus der Stickstoffsorption erhaltenen Porenvolumen kann die Porosität der Gläser gemäß Gleichung 8 ermittelt werden [ENK02].

$$P_{\text{ges}} = \frac{V_{\text{spez}} \cdot 100}{V_{\text{spez}} + \frac{1}{\bar{\rho}_{\text{Rein}}}} \quad \text{Gleichung 8}$$

|                            |   |
|----------------------------|---|
| $P_{\text{ges}}$           | Gesamtporosität / %   |
| $V_{\text{spez}}$          | spezifisches Porenvolumen (Stickstoffsorption) / $\text{cm}^3/\text{g}$ |
| $\bar{\rho}_{\text{Rein}}$ | Reindichte / $\text{g}/\text{cm}^3$                                     |

### 6.1.6 Stickstoffsorptionsmessungen

Die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung von porösen Stoffen wurden mittels Sorptionsmessungen bestimmt.

Als Standardgas zur Untersuchung von mesoporösen, unporösen und vielen mikroporösen Materialien hat sich Stickstoff etabliert. Dabei ist neben der Inertheit von Stickstoff gegenüber den meisten Materialien auch der geringe Moleküldurchmesser von 0,30 nm ein Vorteil [KAS88]. Mit Stickstoffsorptionsisothermen können Proben mit Porengrößen von 0,35 nm bis 100 nm untersucht werden.

Bei einer konstanten Temperatur von  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , dem Siedepunkt von flüssigem Stickstoff, wird die adsorbierte Flüssigkeitsmenge in Abhängigkeit vom Partialdruck betrachtet. Dem evakuierten Probengefäß mit der zu untersuchenden Probe (Adsorbens) wird kontinuierlich oder schrittweise Gas (Adsorptiv) zudosiert und die aufgenommene Menge des Stickstoffs über den Abfall des Partialdrucks gemessen [ROU99]. Die Adsorptionsisotherme, welche bei Druckerhöhung aufgenommen wird, bildet zusammen mit der Desorptionsisotherme, welche der Sorption bei vermindertem Druck entspricht, die Gesamtisotherme.

Nach IUPAC lassen sich diese Isothermen in sechs unterschiedliche Typen einteilen [SIN85]. Eine sehr flache Steigung bei niedrigem Druck weist auf eine geringe Affinität zwischen Adsorptiv und Adsorbens (siehe Abbildung 88, III und V, Hysterese durch Sorbat-Sorbat-Wechselwirkungen) hin, diese beiden Fälle sind recht selten. Eine starke Affinität zwischen Substrat und Adsorptiv zeigt die Isotherme I (Abbildung 88), diese ist für Chemisorption oder auch für Materialien mit Mikroporen charakteristisch. Die Adsorptivmoleküle wechselwirken auf Grund der kleinen Poren mit mehreren Porenwänden. Dies führt zu einem starken Anstieg des adsorbierten Volumens. Der Isothermenverlauf von Typ II ist typisch für nichtporöse Materialien, wobei die Adsorption zu Beginn an günstigeren Stellen (steiler Anstieg der Isothermen bei niedrigen Drücken), später dann an weniger

## Experimenteller Teil

günstigen Stellen (Abflachung der Kurve) erfolgt. Bei letzteren ist die Adsorptionenthalpie kleiner. Reine Typ III Isothermen sind sehr selten und weisen auf ein unporöses Material und sehr schwache Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen hin. Charakteristisch hierfür ist ein über die komplette  $p/p_0$ -Achse konvexer Verlauf der Isotherme. Die Isothermen vom Typ IV und V zeigen eine Hysterese im mittleren Druckbereich. Dies deutet üblicherweise auf das Vorliegen von Mesoporen hin. Verursacht wird die Hysterese (Adsorption und Desorption verlaufen nicht äquivalent) unter anderem durch Kapillarkondensation in den Poren. Eine Stufenadsorption vom Typ VI ist sehr selten und tritt nur auf, wenn einzelne Schichten schrittweise adsorbiert werden. Die immer zu beobachtende große Steigung bei einem Relativdruck nahe 1 ist durch die Kondensation von flüssigem Stickstoff zu erklären. Bei der Untersuchung von porösen Gläsern, hergestellt nach dem Vycor<sup>®</sup>-Verfahren, sind meist Isothermen vom Typ IV zu finden [LOW04].

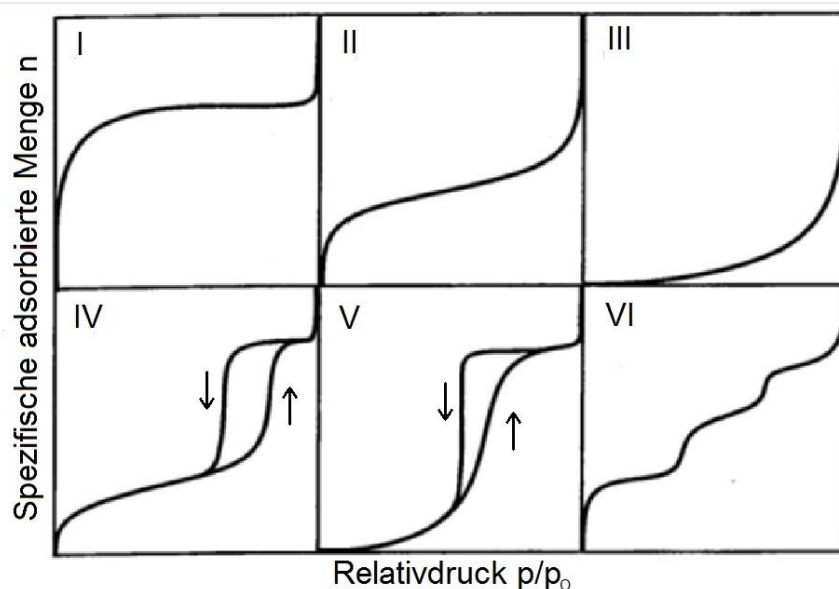


Abbildung 88 Isothermentypen nach IUPAC, angelehnt an [SIN85].

Die vor allem bei mesoporösen Materialien (Isothermentyp IV) durch Kapillarkondensation auftretende Hysterese kann ebenfalls in verschiedene Typen aufgeteilt werden (siehe Abbildung 89) [SIN85]. Bei H1 verlaufen die Hysteresearme senkrecht und über einen gewissen Druckbereich nahezu parallel. H4-Hysteresen zeichnen sich eher durch einen horizontalen Verlauf und eine Parallelität über einen sehr weiten Relativdruckbereich aus. Die Hysteresen vom Typ H2 und H3 können als Zwischenformen der beiden Extreme betrachtet werden. Auf Grund ihrer Sorptionscharakteristika können bestimmte Hysteresetypen häufig spezifischen Porenstrukturen zugeordnet werden [RE111]. Materialien, die aus annähernd einheitlichen Kugeln in regelmäßiger Anordnung aufgebaut sind und damit eine enge Porengrößenverteilung aufweisen, zeigen normalerweise H1-Hysteresen. Bei porösen Adsorbaten, bei denen die Porengröße oder die Form nicht exakt definiert ist und Netzwerkeffekte auftreten, kommen häufig H2-Hysteresen vor. Eine Ursache



ist der unterschiedliche Mechanismus bei der Adsorption und bei der Verdampfung bzw. beim Abtransport der Gasphase auf Grund von unterschiedlichen Porengrößen (Flaschenhalsporen). Materialien, welche eine H3-Hysterese und damit keine Sättigung bei einem hohen  $p/p_0$ -Verhältnis aufweisen, haben häufig eine plättchenförmige Struktur mit schlitzförmigen Poren. Typ H4-Hysteresen sind sehr ähnlich zum Typ H3, jedoch finden sich hier deutlich engere Schlitzporen. Aus diesem Grund kommen diese auch häufig bei Typ I Isothermen vor.

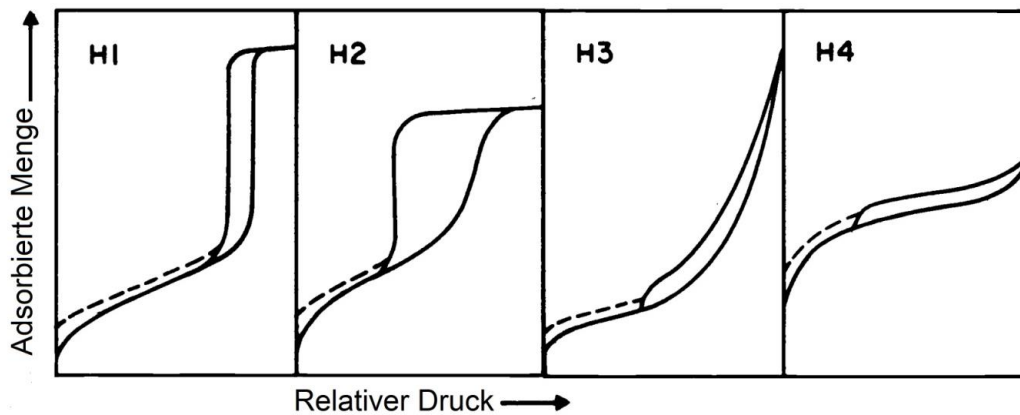


Abbildung 89 Hysteresetypen nach IUPAC, angelehnt an [SIN85].

Die für die Charakterisierung von porösen Materialien wichtigen Parameter, wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen oder Porengrößenverteilung, können aus verschiedenen Bereichen der Isotherme abgeleitet werden (siehe Abbildung 90).

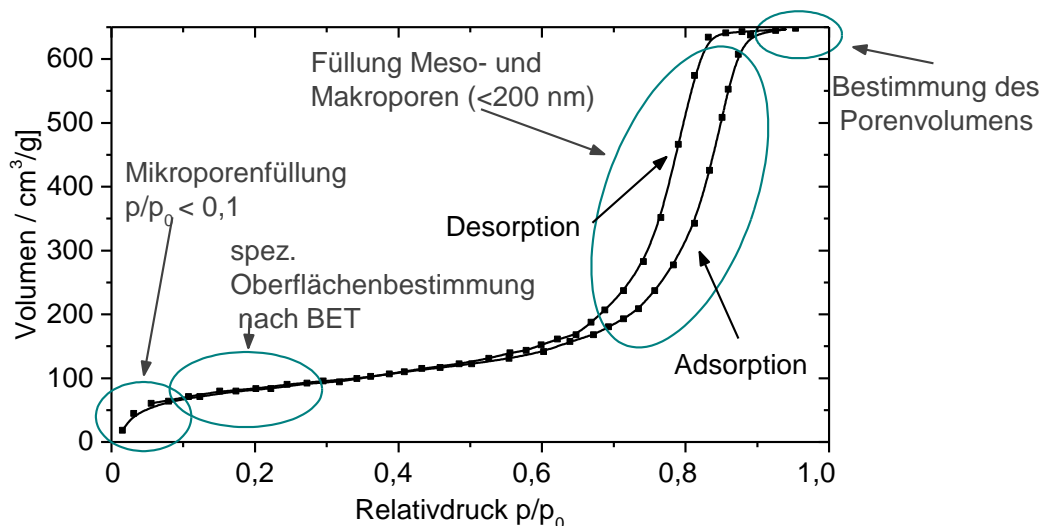


Abbildung 90 Stickstoffsorptionsisotherme mit Zuordnung der Relativdruckbereiche zu den jeweiligen Auswertemethoden.

Aus der Steigung am Beginn der Isotherme können die Mikroporen im Material charakterisiert werden. Im Relativdruckbereich um 0,2 kann z. B. über die BET-Multipoint-Methode die spezifische Oberfläche berechnet werden [BRU38]. Die Position und der Verlauf der Hysterese im mittleren Druckbereich geben Auskunft über die Porengröße und

## Experimenteller Teil

---

deren Verteilung (BJH-Methode). Das totale Porenvolumen lässt sich nach Gurvich am Ende der Isotherme am Punkt des Maximaldrucks ableiten [ROU94][GRE82].

### **BET-Methode:** [DIN66131][DIN9277][BRU38]

Mit Hilfe der von Brunauer, Emmett und Teller 1938 entwickelten BET-Methode lässt sich aus den Isothermen im Bereich niedriger Drücke ( $0,05 - 0,30 p/p_0$ ) die spezifische Oberfläche berechnen. Bei Drücken kleiner  $0,05 p/p_0$  wird der Bereich durch energetische Oberflächenheterogenitäten, oberhalb von  $0,30 p/p_0$  durch den Einfluss der Kapillarkondensation, begrenzt. Im Fall einer einfachen Monoschichtadsorption entspricht die BET-Gleichung der Langmuir-Isotherme. Bei höheren Drücken findet eine fortschreitende Adsorption statt, welche mit der Bildung von mehreren Schichten einhergeht. Die BET-Isotherme, welche die Adsorption einer Monolage auf einer homogenen Feststoffoberfläche widerspiegelt, wird durch eine lineare Form der BET-Gleichung 9 beschrieben. Mögliche Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle innerhalb einer Schicht werden bei diesem Modell vernachlässigt. Nur wenn die Bildung einer Monolage an der Form der Isotherme erkannt werden kann, ist die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit Hilfe der BET-Isothermen möglich.

$$\frac{p}{(p_0-p)\gamma} = \frac{1}{C\gamma_{\text{mono}}} + \frac{C-1}{C\gamma_{\text{mono}}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Gleichung 9}$$

|                        |  |
|------------------------|--|
| $p/p_0$                | Dampfdruckverhältnis   |
| $p_0$                  | Gleichgewichtsdampfdruck /bar  |
| $p$                    | Gasdruck / bar   |
| $C$                    | BET-Konstante, Wechselwirkungsstärke zwischen Adsorbens und Adsorbat   |
| $\gamma_{\text{mono}}$ | Adsorption bei vollständiger monomolekularer Bedeckung (pro Masseneinheit adsorbierte Volumenmenge)                      |
| $\gamma$               | Adsorptionsmolalität $\gamma = n_{\text{ads}}/m_A$ (adsorbierte Volumenmenge beim Druck $p$ pro Masseneinheit Adsorbens) |

Die Auftragung  $p/[(p_0-p)\gamma]$  über  $p/p_0$  liefert im Gültigkeitsbereich der BET-Gleichung eine Gerade. Aus deren Steigung  $s = C-1/C \cdot \gamma_{\text{mono}}$  und dem Ordinatenschnittpunkt  $i = 1/C \cdot \gamma_{\text{mono}}$  erhält man die Größen  $C$  und  $\gamma_{\text{mono}}$ . Nach folgender Gleichung 10 erhält man dann die spezifische Oberfläche  $S$  der untersuchten Probe.

$$S = \gamma_{\text{mono}} \cdot a_m \cdot N_A \quad \text{Gleichung 10}$$

|                        |   |
|------------------------|---|
| $\gamma_{\text{mono}}$ | Stoffmenge einer monomolekularen Bedeckung von einem Adsorptionsmolekül belegten Fläche (für Stickstoff $0,162 \text{ nm}^2$ [ENK01_b]) |
| $a_m$                  |   |
| $N_a$                  | Avogadro-Konstante  |

**BJH-Methode:** (Barrett-Joyner-Halenda) [DIN15901][BAR51]

Für Isothermen des Typs IV können die Porengröße (Äquivalentdurchmesser der Poren) und deren Verteilung aus dem mittleren Bereich (Hysterese) über die BJH-Methode bestimmt werden. Der Äquivalentdurchmesser ist ein Maß um die Größe einer unregelmäßig geformten Pore, mit der einer regelmäßig geformten zu vergleichen. Unter der Annahme einer zylindrischen Form können mit dieser Methode Poren mit Durchmessern von 2 nm bis 25 nm über das Volumen des flüssigen Kondensats in den Poren in Abhängigkeit vom Relativdruck des Gases bestimmt werden. Dieser Zusammenhang basiert auf der Kelvin Gleichung (siehe Gleichung 11) und ist nur für die Desorption anwendbar. Die Wände der gefüllten Poren sind mit einer Adsorbatschicht bedeckt. Da diese auch nach der Entleerung der Poren bestehen bleibt, ergibt sich der Porenradius  $r$  durch Addition der Schichtdicke  $d$ , der Sorbatschicht und dem Kelvinradius  $r_K$ , welcher sich mit Hilfe der Kelvingleichung berechnen lässt.

Kelvingleichung:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r} \quad \text{Gleichung 11}$$

|          |                                      |
|----------|--------------------------------------|
| $r$      | Radius / m                           |
| $V_L$    | molare Volumen / m <sup>3</sup> /mol |
| $\gamma$ | Oberflächenspannung / N/m            |
| $R$      | universelle Gaskonstante / J/molK    |
| $T$      | Temperatur / K                       |

Für Stickstoff ergibt sich der vereinfachte Zusammenhang.

$$r_K = \frac{0,9573}{\ln \frac{p}{p_0}} \quad \text{Gleichung 12}$$

$$r = r_K + d \quad \text{Gleichung 13}$$

**Gurvich:** [ROU94][GRE82]

Nach der Abschätzung im Modell von Gurvich lässt sich das gesamte Porenvolumen einer porösen Probe am Ende der Isotherme ablesen. Wenn hier ein Plateau erreicht wird, kann ab einem Maximaldruck von  $p/p_0 \geq 0,99$  davon ausgegangen werden, dass alle Poren komplett mit flüssigem Adsorbat gefüllt sind [STO10]. Das aus der Isotherme abzulesende Gasvolumen ist in das entsprechende Flüssigvolumen des Adsorptivs (in diesem Fall Stickstoff) umzurechnen.

Die Stickstoffsorptionsisothermen zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der Porenradienverteilung wurden mit dem volumetrischen Analysator Autosorb 3B der Firma Quantachrome Instruments bei der Temperatur von flüssigem

Stickstoff (-196 °C) gemessen. Um Säurereste, adsorbiertes Wasser und sonstige flüchtige Stoffe zu entfernen, wurden die Glasproben vor Messbeginn für 24 Stunden bei 200 °C ausgeheizt.

Fehlerbetrachtung: Auf Grund der Vielzahl an Proben konnten nicht alle porösen Gläser mehrfach vermessen werden. Durch Kontrollmessungen wurden regelmäßig die Ergebnisse überprüft, sodass auftretende Abweichungen erkannt werden können.

Zu Beginn der Versuche wurden von einer Glasprobe drei Probenziehungen vorgenommen. Jede Teilprobe wiederum wurde dreimal vermessen. Bei der spezifischen Oberfläche ergab sich bei einem Mittelwert von 540,2 m<sup>2</sup>/g eine Standardabweichung von 2,3 m<sup>2</sup>/g. Dies entspricht einer relativen Standardabweichung von 0,42 %. Die Standardabweichung beim Porenvolumen beträgt bei einem Mittelwert von 0,325 cm<sup>3</sup>/g 1,9·10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g (relative Standardabweichung: 0,63 %). Bei der Bestimmung der Porengröße (3,8 nm) konnte kein Unterschied zwischen den einzelnen Proben festgestellt werden. Die oben genannten Proben wurden regelmäßig gemessen, sodass Abweichungen der Ergebnisse hätten ermittelt werden können.

Ergebnisse, die innerhalb der oben genannten relativen Standardabweichungen von 0,42 % bei der spezifischen Oberfläche und 0,63 % beim Porenvolumen betragen, sind als nicht signifikant zu werten.

### 6.1.7 Wassersorptionsuntersuchungen

Für die Untersuchung der Wasseraufnahmefähigkeit unter konstanten Bedingungen wurden 2,0 g der porösen Gläser bei 200 °C in einem Ofen für 24 Stunden ausgeheizt. Bei dieser Temperatur wird erfahrungsgemäß adsorbiertes Wasser vollständig entfernt. Bei höheren Temperaturen kann es neben der Kondensation der oberflächlichen Silanolgruppen auch zum Verbrennen von adsorbierten organischen Stoffen kommen. Dabei verfärbte sich das poröse Glas bräunlich [SCH02]. Nach dem Ausheizen wurden die Proben in eine Klimakammer bei 20 °C und 67 % Luftfeuchtigkeit gebracht. In regelmäßigen Abständen wurden die Proben entnommen und gewogen.

Vor der Messung des Sorptionsverhaltens der porösen Gläser bei variierender Luftfeuchtigkeit wurden die Gläser bei 20 °C und 67 % r. L. in einem Klimaraum konditioniert. Durch diesen Vorbereitungsschritt konnten vollständig konstante Bedingungen sichergestellt und auf Grund des großen Volumens eine Beeinflussung des Klimas durch die Proben ausgeschlossen werden. Des Weiteren zeigen die Gläser bei diesen Bedingungen eine sofortige Wasserabgabe wie auch Wasseraufnahme und damit eine gute Beobachtbarkeit der Sorptionscharakteristika. Für die eigentliche Messung wurden die Glasproben in einen

Klimaschrank WK600 der Firma Weiss Technik eingebracht. In diesem wurde durch stetige Feuchteregelung bei konstanter Temperatur (25 °C) die Luftfeuchtigkeit von 90 % innerhalb von 2 Stunden auf 30 % verringert und nach einer Haltezeit von 30 Minuten erneut binnen 2 Stunden auf 90 % erhöht. Ein Profil von den im Klimaschrank herrschenden Bedingungen ist im Anhang auf Seite 168 aufgeführt. Die Feuchtigkeitsgrenzen während des Klimaprofils von 30 % und 90 % ergeben sich zum einen aus den minimal bzw. maximal möglichen Feuchten im Klimaschrank, zum anderen werden diese Werte in Wohnräumen selten unterschritten und stellen somit ebenfalls die Grenzen des Anwendungsfalles dar. Innerhalb des Klimaschranks sind durch eine Ventilation homogene Bedingungen sichergestellt. Da das Luftvolumen im Klimaschrank ungefähr einen Kubikmeter beträgt, kann eine Beeinflussung der Feuchtigkeit bzw. der Temperatur durch die 2,0 g schwere Probe vernachlässigt werden.

Neben diesem Standardprofil wurden auch noch Klimaprofile mit anderen Steigungen und variierenden Messtemperaturen von 15 °C bzw. 50 °C eingestellt. Zur Messvorbereitung wurden die porösen Glasproben wiederum bei 20 °C und 67 % r. L. für mindestens 72 Stunden konditioniert.

Als Bezugspunkt für die Massenzunahmen wurde jeweils das trockene, für 24 Stunden bei 200 °C ausgeheizte, Glas verwendet. Da dieses in heißem Zustand gewogen wurde, kam es unter anderem auf Grund der schnellen Wasseradsorption auf der heißen Oberfläche zu Gewichtsschwankungen. Um diesen Fehler zu minimieren, ist diese Referenzwiegung jeweils dreimal durchgeführt und der jeweilige Mittelwert gebildet worden.

### Messfehler:

Auf Grund von tages- und jahreszeitlichen Klimaschwankungen vor der Messung und bei dem Auswiegen der Masseänderung, sind die Zyklisierungen und maximalen Wasseraufnahmen der porösen Vycor<sup>®</sup>-Gläser nur innerhalb einer Messreihe direkt vergleichbar. Aus diesem Grund wurden Bezugsproben bei jeder Versuchsserie als Referenz mitgemessen. Der Messfehler innerhalb einer Versuchsreihe liegt bei maximal 1 MA%.

### **6.1.8 Röntgendiffraktometrie**

Die Charakterisierung der ausgefallenen bzw. der nach der Destillation im Rückstand verbliebenen Borsäure erfolgte mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ Vertikal-Goniometer PW 1050 der Firma Philips. Die Borsäureproben wurden gemörsert und auf einer Probenplatte in das Messgerät eingebracht. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur mit den Messparametern: Röntgenspannung: 45 kV, Röntgenstrom: 30 mA, 2 $\theta$ -Bereich: 10 - 80 °, Schrittweite: 0,02 °, Röntgenquelle: Cu (K $\alpha$ )

### 6.1.9 Viskosimetrie

Die Viskosität der Vycor<sup>®</sup>-Gläser wurde mittels Rotationsviskosimetrie bestimmt. Durch Anpassung der Rotationsgeschwindigkeit von 0,01 U/min bis 100 U/min kann ein Viskositätsbereich von  $10^2$  bis  $10^7$  dPa·s gemessen werden. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um das VIS403 von TA Instruments. Das Rotationsviskosimeter wurde mit dem DGG1 Standardglas kalibriert.

### 6.1.10 Elementchemische Analyse

Die Analyse des Restgehaltes der unterschiedlichen Substanzen, speziell Bor und Natrium im porösen Glas, und die Zusammensetzung der Ausgangsgläser wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES) durchgeführt. Hierfür wurde das Gerät Variant Vista Pro verwendet. Die detektierten elementspezifischen Wellenlängen lagen für Natrium bei 589,0 nm, für Silicium bei 251,6 nm und für Bor bei 249,7 nm bzw. 249,8 nm.

Um die Proben als Lösung messen zu können, ist eine spezielle Probenvorbereitung nötig. Nach einem Flusssäure-Perchlorsäure-Salpetersäure-Aufschluss können viele der in Lösung gebrachten Hauptelemente, wie CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O, anhand ihrer Spektrallinien bestimmt werden [DIN52340]. Für die Analyse von Bor wurde ein alkalischer Schmelzaufschluss mit Natriumcarbonat nach DIN EN 21078/1 durchgeführt [DIN21078]. Nachdem die Probe (0,5 g) mit Natriumcarbonat geschmolzen wurde, wurde diese mit Salzsäure aufgenommen und so die Messlösung hergestellt. Die Bestimmung des Siliciumgehaltes wurde nach der Norm DIN 52340/2 durchgeführt [DIN52340]. Ebenfalls nach einem Natriumcarbonatschmelzaufschluss wurde der Schmelzkuchen mit Salpetersäure zersetzt. Nach Filtration befindet sich der Hauptteil des Siliciumdioxids im Rückstand und kann gravimetrisch bestimmt werden. Der Gehalt an Kieselsäure im Filtrat wurde ergänzend mittels ICP-OES analysiert.

## 6.2 Experimentelle Durchführung

### 6.2.1 Chemikalienverzeichnis

Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Diese wurden ohne weitere Reinigung oder Trocknung eingesetzt. Zum Verdünnen der Säuren und Basen, zum Waschen der Gläser und für weitere Versuche wurde vollentsalztes Wasser verwendet.

*Tabelle 19 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien.*

| Stoff   | Reinheit  | Hersteller              |
|---|-----------|-------------------------|
| Siliciumdioxid (SiO <sub>2</sub> )                    | 99,98 %   | Bremthaler Quarzitwerke |
| Boroxid (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )              | p.a.      | Merck                   |
| Natriumcarbonat (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )    | p.a.      | Merck                   |
| Schwefelsäure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), 98 % | 95 - 97 % | Sigma-Aldrich           |
| Salzsäure (HCl), 37 %                                 | > 99 %    | Sigma-Aldrich           |
| Natriumhydroxid (NaOH)                                | > 99 %    | Riedel-de Haën          |

### 6.2.2 Herstellung des Vycor<sup>®</sup>-Glases

Die Untersuchungen zum Einfluss der Glaszusammensetzung auf das Entmischungsverhalten wurden mit Glaspulver (anisotropen Partikel) durchgeführt. Dazu wurden Siliciumdioxid, Boroxid und Natriumcarbonat (genaue Zusammensetzung siehe Tabelle 20) mit einem Taumelmischer der Firma Turbula durchmischt und in einen Platin-Rhodium-Tiegel (Pt:Rh 80:20) eingelegt (Schmelzvolumen 500 g). In einem widerstandsbeheizten Ofen (Nabertherm HT 17/60) wurde das Gemenge aufgeschmolzen. Die maximale Schmelztemperatur ist abhängig vom SiO<sub>2</sub>- und Na<sub>2</sub>O-Anteil. Bei 30 MA% SiO<sub>2</sub> betrug diese 1350 °C. Die Gläser mit 50 MA% SiO<sub>2</sub> bzw. 60 MA% SiO<sub>2</sub> wurden bei maximal 1450 °C bzw. 1500 °C erschmolzen. Die auf eine vorgewärmte Messingform (350 °C) abgegossene glasbildende Schmelze wurde zum Entspannen bei Temperaturen knapp unter dem Transformationspunkt (siehe Tabelle 20) beginnend ofenspezifisch gekühlt.

Um für weitere Untersuchungen Glaspulver herzustellen, wurden die Glasplatten gemahlen und entsprechend gesiebt. Für Partikelgrößen < 80 µm wurde eine Planetenmühle (Fritsch Pulverisette 5, 150 g pro Mahltopf, 150 U/min, 8 - 12 Stunden) verwendet. Zur Herstellung größerer Partikel (150 µm) wurden 18 g der Gläser in einer Scheibenschwingmühle (Fritsch Pulverisette 9) bei 600 U/min für 5 Sekunden gemahlen und anschließend gesiebt (Maschenweite: 0,3 mm). Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels Fraunhoferbeugung.

## Experimenteller Teil

---

*Tabelle 20 Überblick über die erschmolzenen Glaszusammensetzungen und die entsprechende Transformationstemperatur.*

| SiO <sub>2</sub> -Anteil /<br>MA% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Anteil /<br>MA% | Na <sub>2</sub> O-Anteil /<br>MA% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> O-<br>Verhältnis | Tg /<br>°C |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|------------|
| 50,0                              | 30,0   | 20,0                              | 1,50   | 531        |
| 50,0                              | 34,6   | 15,4                              | 2,25   | 536        |
| 50,0                              | 35,7   | 14,3                              | 2,50   | 527        |
| 50,0                              | 36,7   | 13,3                              | 2,75   | 521        |
| 50,0                              | 37,5   | 12,5                              | 3,00   | 500        |
| 50,0                              | 38,2   | 11,8                              | 3,25   | 495        |
| 50,0                              | 38,9   | 11,1                              | 3,50   | 488        |
| 50,0                              | 39,5   | 10,5                              | 3,75   | 481        |
| 50,0                              | 40,0   | 10,0                              | 4,00   | 481        |
| 50,0                              | 40,5   | 9,5                               | 4,25   | 482        |
| 50,0                              | 40,9   | 9,1                               | 4,50   | 471        |
| 50,0                              | 41,3   | 8,7                               | 4,75   | 468        |
| 50,0                              | 41,7   | 8,3                               | 5,00   | 459        |
| 50,0                              | 42,0   | 8,0                               | 5,25   | 453        |
| 50,0                              | 42,4   | 7,7                               | 5,50   | 448        |
| 30,0                              | 57,8   | 12,2                              | 4,75   | 457        |
| 40,0                              | 59,6   | 10,4                              | 4,75   | 456        |
| 60,0                              | 33,0   | 7,0                               | 4,75   | 467        |

Um das Entmischungsverhalten, die Auslaugebedingungen und die Sorptionseigenschaften zu untersuchen, wurden Glasflakes verwendet. Zur Herstellung der Glasflakes wurde insgesamt 500 kg Gemenge (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75) nach der Pelletierung in einem „Minimelter“ bei 1400 °C (18 Stunden) aufgeschmolzen und bei einer Temperatur von 960 °C in der glasbildenden Schmelze mit einem Rotationsflaker (siehe Kapitel 4.1.3) geflakt. Zur Pelletierung wurde das Gemenge angefeuchtet und zu kleinen Stücken (ca. 25 mm) gepresst. Die Pelletierung vereinfacht das Einlegen des Gemenges und verringert gleichzeitig die Borabdampfungen. Um größere Lamellen und die Grobfraktion abzutrennen, wurden die erhaltenen Glasflakes (Durchmesser 10 bis 300 µm) gesiebt (Maschenweite 0,63 mm).



### 6.2.3 Variation des Entmischungsprozesses

Die Entmischung wurde in einem mit einem Referenzthermoelement kalibrierten Muffelofen der Firma Nabertherm (N11) durchgeführt. Auf einer Platinunterlage wurden die Glasproben in den Ofen eingebracht und mit einer Aufheizrate von 5 K/min bis zur entsprechenden Entmischungstemperatur aufgeheizt. Diese lag zwischen 300 °C und 700 °C. Nach der eigentlichen Temperaturbehandlung (30 Minuten bis 470 Stunden) wurde der Ofen ofencharakteristisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Untersuchungen zum Einfluss der Entmischungszeit wurden ohne Aufheiz- und Abkühlphase durchgeführt. Hierbei wurden die Proben direkt in den heißen Ofen eingelegt bzw. aus dem Ofen entnommen.

### 6.2.4 Variation des Auslaugeprozesses

Die bei der Entmischung entstandene perkolierende Natrium-Boratphase wird durch eine Auslaugung aus dem Glasgerüst herausgelöst. Dazu wurden 80 ml des Auslaugemediums für 30 Minuten bei 60 °C bzw. 90 °C in einem Schüttelwasserbad vorgewärmt und anschließend 14 g Glaspulver bzw. -flakes zugegeben. Um Sättigungsreaktionen vorzubeugen, werden in der Literatur häufig mehr als 100 ml Säure zur Auslaugung von 1 g Glas verwendet [TAN84]. Da dies jedoch für die Herstellung in größerem Maßstab nicht möglich bzw. unrentabel ist, konnte die Säuremenge, ohne Veränderung der Glas- bzw. Poreneigenschaften, auf ca. 6 ml/g reduziert werden. Neben 1,50 molarer Schwefelsäure und Salzsäuren mit den Konzentrationen 1,50 mol/l, 0,75 mol/l und 0,40 mol/l wurde auch destilliertes Wasser zur Auflösung verwendet. Bei konstanter Temperatur wurde stark geschüttelt, um so ein Absetzen des Glaspulvers zu vermeiden. Zusätzlich wurde so garantiert, dass um das Glas keine erhöhte Konzentration der ausgelaugten Natrium-Boratphase entstand. Nach der Reaktionszeit (1 - 24 Stunden) wurde das Glaspulver bzw. die Glasflakes mit einem Papierfilter abfiltriert und mit 500 ml destilliertem Wasser nachgewaschen. Nach kurzem Trocknen im Vakuum (ca. 30 Minuten) wurde das Glas für 24 Stunden an Luft getrocknet.

Die so erhaltene Produktmenge ist stark von der Konzentration der Säure und der Zeitdauer der Auslaugung abhängig: Nach 1 Stunde Auslaugung bei 90 °C in 1,50 molarer Salzsäure bleiben von einem Glas mit 50 MA% SiO<sub>2</sub> ca. 55 % übrig, was einer Materialausbeute von 110 % der theoretisch möglichen Menge entspricht. Dies zeigt, dass sich noch ein Restgehalt an Boroxid und/oder Natriumoxid in der Probe befindet.

### 6.2.5 Hydrothermale Auslaugung

Für die Auslaugung unter erhöhtem Druck wurde ein Autoklav der Firma Roth mit einem Ventil für eine externe Druckbeaufschlagung verwendet. In einem Glasgefäß wurden 14 g Glasflakes zu 100 ml 0,75 molarer Salzsäure bzw. zu destilliertem Wasser gegeben. Mittels einer Druckluftflasche wurde ein Überdruck von 5,0 bar bis 22,5 bar in dem Autoklaven voreingestellt. Unter ständigem Rühren wurde das Reaktionsgefäß innerhalb von 5 Minuten auf Temperaturen zwischen 90 °C und 200 °C erhitzt. Der sich bis dahin eingestellte Druck betrug bei 200 °C bis zu 34 bar. Die theoretisch erreichbaren Drücke von bis zu 38 bar wurden vermutlich wegen der Kompressibilität des Wasserdampfes nicht erzielt. Nach Reaktionszeiten zwischen 1 Stunde und 24 Stunden ließ man den Autoklaven auf Raumtemperatur abkühlen. Das Abfiltrieren und die weitere Aufreinigung wurden analog zu der Auslaugung unter Normaldruck durchgeführt.

### 6.2.6 Versuche zur Recyclebarkeit des Auslaugemediums

Nach der Auslaugung von 30 Gramm Glas in 1,50 molarer Salzsäure bei 90 °C für 1 Stunde wurde das Glas abfiltriert. Das Auslaugemedium wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, was zu einem Ausfällen von Borsäure führte. Nach Filtration wurde die Salzsäure bei einer Ölbadtemperatur von 103 °C unter Normaldruck destilliert.

### 6.2.7 Behandlung mit Natronlauge

Nach der Auslaugung in 1,50 molarer Salzsäure (1 Stunde, 90 °C) wurden die porösen Glasflakes (Entmischung bei 538 °C für 2 Stunden) zur Entfernung von adsorbiertem Wasser bei 120 °C ausgeheizt. Nach 24 Stunden wurden 2 g Glasflakes in 40 ml 0,5 molare Natronlauge eingerührt. Unter ständigem Rühren bei RT wurden die Glasflakes zwischen 0,5 Stunden bis zu 8 Stunden behandelt, abfiltriert und mit 100 ml destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum (30 Minuten) wurden die porösen Flakes für 24 Stunden an Luft getrocknet.

### **6.2.8 Herstellung des Klimaputzes auf Basis der porösen Glasflakes**

Als Basisputz für die Einarbeitung der klimaregulierenden Glasflakes wurde ein Kalk-Zementputz gewählt, da dieser Putz rein anorganisch aufgebaut ist und eine offene Porosität aufweist.

Um die Verarbeitbarkeit des Putzes anzupassen und zu verbessern, wurden diesen standardmäßig rheologische Additive, wie Verdicker und Verlaufsadditive beigemischt. Anschließend wurden weitere Zusatzstoffe zugegeben um die Elastizität, das Wasserrückhaltevermögen und die Klebrigkeit zu modifizieren. Zum Vermeiden von Spannungsrissen kamen Fasern zum Einsatz.

Die drei bislang genannten Komponenten, Bindemittel, Additive und Fasern wurden mittels eines Pflugscharmischers in einem einzigen Arbeitsschritt vermischt. Im Anschluss wurden Füllstoffe, wie Kalkstein in verschiedenen Körnungen, Leichtzuschlagsstoffe und die porösen Glasflakes zugegeben und das Gemenge erneut homogenisiert.

Die Trennung in zwei separate Arbeitsschritte leitet sich aus unterschiedlichen Anforderungen beim Mischvorgang der Komponenten ab. Während bei den Bindemitteln und den Fasern eine hohe Energie eingebracht werden muss, um die feinen Partikel zu vereinzeln und zu verteilen, muss die Vermischung der Leichtzuschlagsstoffe und der Glasflakes vorsichtig erfolgen, um ein Zerschlagen zu verhindern.

Eine genaue Beschreibung der Herstellung und detaillierte Angaben zu den Komponenten können im Rahmen dieser Arbeit nicht veröffentlicht werden, da dies unter den Know-How-Schutz der Firma KEIMFarben GmbH fällt.

### **6.2.9 Hygrothermische Parameter für die WUFI-Simulation**

Zur Modellierung der glasbasierten Klimawandanstriche wurden einige hygrothermische Funktionen und Parameter benötigt (siehe Kapitel 4.6.3.).

Der Bezugsfeuchtegehalt der porösen Gläser wurde durch Massenzunahme in einem Klimaschrank ermittelt. Dazu wurden die Proben bis zur Gewichtskonstanz bei 25 °C und bei 80 % r. L. konditioniert. Als Basis zur Approximation der Feuchtespeicherfunktion diente eine gravimetrisch aufgenommene Massenänderung als Funktion der r. L. Die porösen Gläser wurden dazu für 24 Stunden bei 30 % Luftfeuchtigkeit gelagert. Anschließend wurde die r. L. im Klimaschrank innerhalb von 4 Stunden auf 90 % erhöht. Hierbei wurde die Gewichtsänderung durch eine in den Klimaschrank gehängte Unterflurwaage bestimmt.

### 7 Summary

In the present work, the principles of the application of porous Vycor<sup>®</sup>-glass as a humidity regulation material for civil engineering applications were investigated. First, the influences of production process parameters on the glass properties were developed and optimized. Then, the adapted porous glass flakes were implemented in customized plaster systems. These plasters were characterized in application-oriented studies. The results were supported by simulations of the indoor climate, based on measured data. Within these simulations the impact of different climatic conditions were regarded.

The production process of the porous glasses is based on the 1933 patented Vycor<sup>®</sup>-method [HOO34][HOO38]. The homogeneous alkali borosilicate glass separates into two percolating phases by a heat treatment, one phase is almost pure SiO<sub>2</sub> glass, and the other an almost pure sodium borate glass. The two phases have a different chemical resistance towards acids and after dissolving the unstable sodium-borate phase, an almost pure silicon dioxide framework remains. The structure and the properties of this porous SiO<sub>2</sub>-structure depend significantly on the process parameters.

In the first part of this thesis (Chapter 4.1 and 4.2), the influence of structural determining parameters (the glass composition, the particle size and particle shape and the conditions of the phase separation) on the water sorption properties were investigated. To determine the water absorption and release, as well as the interaction (cyclisation) at different relative humidities, a realistic humidity and temperature profile was generated in a climate chamber. Hereby, the cyclisation of the porous glasses could be correlated with the glass properties. These investigations were complemented by nitrogen sorption measurements and SEM investigations.

To further consider the influence of the glass composition on the porous glass, the silica content and the ratio of boron oxide to sodium oxide were varied. It was found that a lower SiO<sub>2</sub> content causes a higher porosity, a higher specific surface area and, hence, a better cyclisation behavior of the final product. But this effect is limited by the mechanical durability of the glass which is only stable up to 50 MA%. The ratio of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O especially affects the degree of the phase separation at a given temperature. This can be already perceived by the transformation temperature, which decreases with increasing boron content in the glass. This was also confirmed by the water sorption experiments: The water uptake and release at a given temperature differs significantly with different B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O ratios in the initial glass. Regarding the corresponding nitrogen sorption measurements, it was shown that a high

sorption capacity towards a temperature and humidity cycle is triggered by a combination of suitable pore diameter and high specific surface.

A very important and also new aspect of this thesis is the investigation of glass flakes, with a thickness of a few  $\mu\text{m}$  and diameters of up to 1000  $\mu\text{m}$ . These flitters can be produced by means of a rotary flaker. The wall paints made with these glass flakes show a better handling than with isotropic particles, additional these wall paints also have significantly improved sorption properties in comparison to similar glass powders with an isotropic particle size.

The formation of the pores and hence the specific surface area of the porous  $\text{SiO}_2$ -network is mainly determined by the adjustable thermal phase separation process. In order to find the optimum parameters to guarantee high water absorption and release capacity, the plateau temperatures as well as the time of this heat treatment were varied. Above 520  $^\circ\text{C}$ , the formation of the characteristic phase separation is entropically favored. With increasing temperature the kinetics of the demixing is accelerated and the size of the phase separated domains increase. Above approximately 650  $^\circ\text{C}$  the glass flakes sinter and thus their original geometry is destroyed. To investigate the influence of higher temperatures, the raw glass must be phase separated and grinded to powder in a subsequent process step. However, only spherical particles can be produced this way, but no particles in a flake shape. A new and also a key result of this work is, that the pore size, within the range of 2 to 35 nm, can be adjusted with a reproducibility less than one nanometer by adjusting the separation temperature precisely. This tunability is a great advantage of the porous Vycor<sup>®</sup>-glass in comparison to other porous materials. To regulate the humidity very effective, a pore diameter of 3.8 nm, which is generated by a phase separation temperature of 533  $^\circ\text{C}$ , was proved to be the best. The duration of the separation process has mainly an impact on the progress of the pore growth, but less on the pore size itself. After about 30 minutes phase separation time, the formation of pores can be detected. This process is completed after 24 hours. Any additional extension of the phase separation time has no further impact on the pore structure of the phase separated glass.

In combination with the results of studies on the influence of the  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  ratio it was shown that any desired pore size can be adjusted in a wide range by selection of the phase separation temperature almost independent of the  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  ratio.

In the second part of this work, the leaching step was optimized with regard to technical applicability and environmental friendliness. It was shown that the acid needed to dissolve the sodium borate glass could be changed from sulfuric acid to hydrochloric acid without any loss in function. Hydrochloric acid can be much better recycled, e. g. by a distillation process, than sulfuric acid. Furthermore, the concentration of the acid was reduced in comparison to

## Summary

---

the standard procedure. Above a dilution of 0.75 molar hydrochloric acid, comparable cyclisation properties could be obtained for the porous glasses. Only when the acid is further diluted, the separated glass flakes were leached out incomplete. In addition no effect on the pore structure and the pore size of the type of acid or the concentration was found.

As described in the literature, the leaching of separated glasses is performed at high temperatures (usually more than 95 °C). Obviously, this process step consumes a lot of energy [JAS01]. In order to reduce the energy consumption, the leaching was examined as a function of the temperature in Chapter 4.3. Besides the temperature, also the concentrations of the acids investigated here were reduced to significant lower values. The variation of these parameters does not change the pore size, but the number of pores: Applying a lower temperature and lower acid concentration, the porosity decreases. An extension of the leaching time up to 3 hours improves the degree of leaching. Since the leaching with 0.40 molar HCl is far from complete, the influence of the time of leaching was investigated at this concentration. It can be confirmed that a longer leaching time increases the fraction of pores, generated in the phase separation, and subsequently the cyclisation properties of the final material were ameliorate. However, the values obtained from the porous glasses leached with 1.5 molar HCl cannot be achieved, even after 8 hours of leaching.

An alternative route for a more resource-efficient leaching process can be the new concept of a leaching under hydrothermal conditions. In order to investigate this process, the glasses were separated and treated with a dilute acid (0.75 mol/l HCl), as well as with pure water in an autoclave at temperatures of 100 °C to 200 °C, a reaction pressure of up to 30 bar and for up to 20 hours. In the case of hydrochloric acid, all three parameters cause a change of the pore structure. In the pore size distribution as obtained from the nitrogen sorption measurements, a second peak occurs at larger diameters, while the height of the initial peak decreases. This indicates a considerable dissolution of the original pore walls. The increase of the pore volume and the decrease of the specific surface area confirm this assumption. Because of the extreme change of the resulting pore structure, this method is not suitable for the preparation of porous glass for the moisture regulation. Nevertheless, due to the bimodal pore system, porous glass obtained by a leaching under hydrothermal conditions can be of interest for other applications.

Chapter 4.3 is completed with an examination of the recyclability of leaching medium and boric acid, the latter being the most precious medium in the process. For this purpose, the dissolved boric acid is precipitated from the leaching medium at room temperature. A subsequent purification by atmospheric distillation completes the recycling of the leaching medium as well as the boric acid.

Besides the impact of the glass production process and the production parameters on the water uptake and release, the dynamics of the moisture uptake and releases under conditions relevant for building applications were investigated. The sorption is strongly influenced by the temperature. The release of water is similarly accelerated and increased by a higher operation temperature (50 °C). This effect can also be observed by an increased cyclisation. The difference between the mass maximum and the mass minimum with an identical humidity and time profile is 12.1 MA% at 50 °C and only 3.3 MA% at 20 °C. The kinetics of the water uptake and release was investigated in experiments, where the humidity changes (from 30 % to 90 %) were performed within 1 hour, 2 hours and 4 hours. For this study, glass flakes with optimized pore size (3.8 nm), as well as flakes with larger and smaller pores were investigated. All samples show a significantly faster water adsorption than desorption. One reason for this observation is the “bottleneck pore effect” (see page 37). Furthermore, the slope of the mass change of the optimized glass flakes is always larger irrespective of the moisture gradient. This confirms that the proper pore size is very decisive for the cyclisation dynamics and could be realized in this thesis. Moreover these results provide the possibility to a more comprehensive picture of the sorption, in particular not only as a function of the pore properties, but also on the sorption history.

Besides the moisture-regulation, the sorption of water also causes an energetic effect in a living room. The adsorption consumes energy, while the desorption release energy and so an additional heat-regulating effect may occur. In order to quantify this effect, the desorption of conditioned glasses were examined with DSC. These experiments were performed for the pure glass flakes, as well as for the finery system containing these flakes. The results were correlated with the amount of water, which can be stored in the porous system. Although the amount of energy per single sorption step is very low, due to the large number of cyclisations during a year, the total amount of energy can be about 6 % of the energy consumption of a dwelling. So the energy effect is an interesting surplus to the moisture regulation of porous glasses, in particular since it is a “passive” effect.

Using porous glasses optimized for the moisture regulation, wall coatings were prepared (see page 112). The whole system was investigated for its suitability as a moisture regulating material. Currently, the plasters with the glass flakes have still a lower mechanical performance in comparison with the standard plasters, especially the compressive strength and the dynamic Youngs-modulus (3268 N/mm<sup>2</sup> to 1099 N/mm<sup>2</sup>) are significantly decreased. This is mainly due to the loose structure, resulting from the addition of the glass flakes. On the other hand, this incorporation also leads to an increase in the porosity. Nevertheless, there is a good chance to improve the mechanical properties by optimizing the finery composition.

## Summary

---

To classify the moisture regulating performance of the Vycor<sup>®</sup>-finery, benchmark tests were performed where the materials were incorporated into commercial plasters (with and without regulatory functions), zeolite and fiberboard wall plates were selected. These very different materials were compared in cyclisation tests. Here the plaster with the optimized glass flakes show a significantly higher water adsorption capacity, a quicker response to humidity changes and much higher dynamics of water uptake and release in comparison to the other materials. This was verified practically by investigating two wall pieces constructed by using the Vycor<sup>®</sup>-glass containing concrete. Samples with classical finery and Vycor<sup>®</sup>-finery were applied on a support plate and exposed to a climate profile. Hereby the Vycor<sup>®</sup>-wall system was able to adsorb the water amount completely, originating from a humidity change of 72 % r. h. to 40 % r. h. With about 13 g of absorbed water per m<sup>2</sup> wall, the water regulation capacity of the wall system was even three times higher than necessary for a typical residential building.

In cooperation with the University of Bayreuth, the obtained experimental results were supported by simulation experiments. The commercial tool WUFI (Wärme und Feuchte instationär) confirms a significant equilibration of seasonal humidity fluctuations, even for buildings in different climatic regions, for buildings where the walls were setup by plasters containing the porous glass. In addition, due to the more balanced humidity, there is also a positive effect on the wellbeing of the residents. The simulations, based on real measured data, demonstrated that not only the porous glass flakes itself, but also the finery with the porous glass additives have a significant effect on the indoor climate. This effect, a positive effect of the porous glass on the indoor climate has been modeled in simulations and must be examined in a real experimental setup e.g. by investigating a model room or building.

In this work, the porous glass system obtained by thermal separation of the Vycor<sup>®</sup>-glasses was optimized with regard to its controlled sorption properties for the application as a moisture control material. In this course, a better understanding of the underlying processes and mechanisms of the spinodal separation was developed. In addition, the interaction between pore properties and the sorption of water could be understood more in detail, so that important findings could be gained in order to establish porous Vycor<sup>®</sup>-glass as a model system for phase separation and sorption.



### **Further Perspectives**

Due to the good results on the mechanisms determining the optimization of the glass properties to get a good moisture regulation material, there are some interesting further transfers of this results to other current developments.

There was no mold formation in the porous glasses observed so far. This is probably due to the fact that the chemical surface of the glass surface is not very favorable for the growth of mold. Also the high dynamics of the water uptake and release is not very attractive for the formation of mold. Nevertheless, an additional fungicidal or antibacterial effect can be achieved by the use of e. g. silver ions in or on the glass surface, or by a silane coating [HAY94][TIL07]. It is well known that oxides like for example  $\text{TiO}_2$  can destroy odors and pollutants by a photocatalytic process. By adding  $\text{TiO}_2$  into the glass melt or a subsequent sol-gel-coating, the porous glass flakes could get an additional antimicrobial and antidodor functionalization [HWA98][TAK00]. One application of such a material would be the use in hospitals and other institutions with high hygienic standards.

Another potential topic for follow-up work is the study of the thermal conductivity. Due to the low thermal conductivity of glass, components and building elements with porous glass flakes or glass fibers can be investigated as a tunable thermal insulator, depending on the filling degree of the water [BEN98].

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

|                |  |
|----------------|--|
| U/min          | Umdrehungen pro Minute   |
| $a_m$          | Fläche des Substrates, welches durch ein Adsorptionsmolekül belegt ist             |
| bar            | Druck in bar   |
| BET            | Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller   |
| BJH            | Verfahren nach Barrett, Joyner, Halenda  |
| $B_2O_3/Na_2O$ | Verhältnis von $B_2O_3$ zu $Na_2O$ , bezogen auf die Massenanteile der Komponenten |
| C              | BET-Konstante  |
| c              | Konzentration in mol/l   |
| CPG            | Controlled Porous Glass  |
| $D_{50}$       | mittlerer Partikeldurchmesser (volumetrisch)                                       |
| dPa•s          | dezi-Pascalsekunden, übliche Einheit der Viskosität in der Glasfertigung           |
| DSC            | Differenzkalorimetrie  |
| DTA            | Differentielle Thermoanalyse   |
| e.g.           | exempli gratia bzw. englisch „for example“   |
| et al.         | et alii, unter anderem   |
| g              | Gramm  |
| h              | Stunden  |
| IUPAC          | International Union of Pure and Applied Chemistry                                  |
| K              | Kelvin, Temperatur   |
| Lf             | Luftfeuchtigkeit   |
| lg             | dekadischer Logarithmus  |
| MA%            | Massenprozent  |
| min            | Minuten  |
| $\mu m$        | Mikrometer   |
| $N_A$          | Avogadrokonstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )                       |
| n. b.          | nicht berechnet, nicht charakterisiert   |
| nm             | Nanometer  |
| NMR            | nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz                                       |
| p              | Gasdruck   |
| p.a.           | pro analysi  |
| $p_0$          | Gleichgewichtsdampfdruck   |
| $p/p_0$        | Dampfdruckverhältnis   |

---

|                   |  |
|-------------------|--|
| PVG               | Porous Vycor <sup>®</sup> -Glass                               |
| R                 | universelle Gaskonstante: 8,3144 J/molK                        |
| r                 | Radius   |
| REM               | Rasterelektronenmikroskopie                                    |
| RT                | Raumtemperatur (20 °C)   |
| r. L.             | relative Luftfeuchtigkeit                                      |
| r. h.             | relative humidity  |
| S                 | Spezifische Oberfläche   |
| s                 | Sekunden   |
| T                 | Temperatur   |
| TEM               | Transmissionselektronenmikroskopie                             |
| TG                | Thermogravimetrie  |
| Tg                | Transformationstemperatur                                      |
| vgl.              | vergleiche   |
| V <sub>L</sub>    | molares Volumen  |
| γ                 | Oberflächenspannung  |
| γ                 | Adsorptionsmolalität $\gamma = n_{\text{ads}}/m_A$             |
| Y <sub>mono</sub> | Adsorptionsvolumen bei vollständiger monomolekularer Bedeckung |
| z. B.             | zum Beispiel   |

## 8.2 Abbildungsverzeichnis

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| Abbildung 1  | Verlauf der relativen Feuchte in einem Raum mit herkömmlichem Innenputz und in einem Raum mit feuchteregulierender Wandbedeckung (Holzfaserplatten) während eines Tages, angelehnt an [SED05].   | 2  |
| Abbildung 2  | Schematischer Querschnitt durch einen porösen Feststoff mit unterschiedlichen Poren, angelehnt an [ROU94]. Beschreibung siehe folgender Absatz.  | 6  |
| Abbildung 3  | Phasendiagramm des ternären $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glassystems mit Lage der Vycor <sup>®</sup> - und Pyrex-Gläser und der Anomaliegeraden, angelehnt an [HUE07].   | 10 |
| Abbildung 4  | Freie Enthalpie einer Mischung bei exothermer Mischungsreaktion (links) und endothermer Reaktion bei hoher Temperatur (rechts), angelehnt an [VAR94].  | 11 |
| Abbildung 5  | Freie Enthalpie einer endothermen Mischungsreaktion bei niedriger Temperatur (links), angelehnt an [VAR94] resultierendes Phasendiagramm mit metastabilem und instabilem Bereich (rechts).   | 12 |
| Abbildung 6  | Freie Enthalpie einer endothermen Mischungsreaktion bei niedriger Temperatur mit detaillierter Betrachtung von Fluktuationen und Übertrag auf das Phasendiagramm. Abbildung angelehnt an [AHL03].  | 13 |
| Abbildung 7  | Mikrostruktur und schematische Entwicklung eines entmischten Natriumsilicatglases mit tropfenförmiger Phasentrennung (links) und mit spinodaler Entmischung (rechts), angelehnt an [RAW80][VAR94].   | 14 |
| Abbildung 8  | Asymmetrische Mischungslücke im $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System (links), angelehnt an [VOG85], Verteilung von monodisperser Silica im Porengefüge (rechts).  | 16 |
| Abbildung 9  | Strukturelemente der binären Natrium-Boratgläser in Abhängigkeit des Natriumoxidanteils: 1: Boroxolring, 2: Pentaborat, 3: Triborat, nach [VOG92].   | 17 |
| Abbildung 10 | Strukturelemente der binären Natrium-Boratgläser in Abhängigkeit des Natriumoxidanteils: 4: Diborat, 5: Tetraborat, nach [VOG92].  | 18 |
| Abbildung 11 | Fließschema des Vycor <sup>®</sup> -Prozesses zur Herstellung des dichten Glases.  | 19 |
| Abbildung 12 | Modell eines entmischten und ausgelaugten Alkaliborosilicatglases [GEL99].   | 21 |
| Abbildung 13 | Schritte der Adsorption in porösen Materialien, angelehnt an [MIC13], Wassersorptionsisotherme mit Hysterese, angelehnt an [KIES83].   | 25 |
| Abbildung 14 | Speicher- und Transportstadien eines kapillarporösen Materials mit steigender Luftfeuchtigkeit, angelehnt an [ROS63_1], 1: Adsorption von Wasserdampf, 2: Bildung einer mono- oder mehrmolekularen Wasserschicht, 3: Füllen von kleinen Poren, 4: Füllen von größeren Poren, 5: und 6: zunehmende Kapillarleitung durch die Poren. | 29 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 15 Adsorptions- und Desorptionsvorgang von Wasser an der Glasoberfläche, angelehnt an [KRO09]. .....  | 30 |
| Abbildung 16 Links: Vergleich der Adsorptionsisotherme von poröser Vycor <sup>®</sup> -Oberfläche und unporöser SiO <sub>2</sub> -Oberfläche, angelehnt an [PUI04] .....  | 31 |
| Abbildung 17 REM-Aufnahme von porösem Glas, hergestellt nach dem Vycor <sup>®</sup> -Verfahren.....   | 34 |
| Abbildung 18 Phasendiagramm des ternären Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Glassystems mit Lage der Vycor <sup>®</sup> -Glaszusammensetzung und der in dieser Arbeit hergestellten Glaszusammensetzungen (blaue Punkte) in MA%, angelehnt an [VOG92]. .....  | 35 |
| Abbildung 19 Stickstoffsorptionsisotherme von porösen Glaspartikeln in Abhängigkeit vom SiO <sub>2</sub> -Gehalt (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75) in der Ausgangsglaszusammensetzung (Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....  | 37 |
| Abbildung 20 Porosität und spezifische Oberfläche (BET) in Abhängigkeit vom SiO <sub>2</sub> -Anteil bei konstantem B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis von 4,75, (Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde). .....  | 39 |
| Abbildung 21 Maximale Wasseraufnahme bei steigendem SiO <sub>2</sub> -Anteil (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Lagerbedingungen: 20 °C, 67 % r. L.), (Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde). .....   | 40 |
| Abbildung 22 Wasseraufnahme und -abgabe bei variierender Luftfeuchte (25 °C) von Gläsern mit steigendem SiO <sub>2</sub> -Anteil (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75), (Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....  | 42 |
| Abbildung 23 Transformationstemperatur bei steigendem B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis (bestimmt mittels DTA-TG, Messmethode und Fehlerabschätzung siehe Kapitel 6.1.1), SiO <sub>2</sub> -Anteil: 50 MA%. .....   | 45 |
| Abbildung 24 Porengrößenverteilung bei steigendem B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis, SiO <sub>2</sub> -Anteil: 50 MA% (Entmischung: 550 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1 Stunde, 90 °C).....  | 46 |
| Abbildung 25 Spezifische Oberfläche (aus Stickstoffsorption) bei konstantem SiO <sub>2</sub> -Anteil von 50 MA% und variierendem B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....   | 48 |
| Abbildung 26 Zyklisierung (25 °C, 90 % - 30 % - 90 % r. L.) von porösen Vycor <sup>®</sup> -Gläsern mit steigendem B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis, SiO <sub>2</sub> -Anteil: 50 MA%, (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....  | 48 |
| Abbildung 27 Massenhub aus Zyklisierungsexperimenten (siehe Abbildung 26) (25 °C, 90 % - 30 % - 90 % r. L.) von porösen Vycor <sup>®</sup> -Gläsern mit steigendem B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis bei konstantem SiO <sub>2</sub> -Anteil (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde)..... | 49 |
| Abbildung 28 Rotationsflaker (schematisch) zur Herstellung von Glasflakes.....  | 51 |

- Abbildung 29 REM-Aufnahmen von anisotropen Glaspartikeln mit unterschiedlichem Durchmesser (links oben:  $D_{50} = 80 \mu\text{m}$ , rechts oben:  $D_{50} = 8 \mu\text{m}$ ) und Glasflakes mit einer Dicke von  $5 \mu\text{m}$  bis  $10 \mu\text{m}$  und Durchmessern bis  $300 \mu\text{m}$ . (unten) .....51
- Abbildung 30 Wasseraufnahme von anisotropen Vycor<sup>®</sup>-Glas-Partikeln bzw. Glasflakes unter konstanten Bedingungen ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 67 % r. L.)  
Glaszusammensetzung: 50 MA%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75,  
Entmischung:  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 Stunden, Auslaugung:  $1,50 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 Stunde).....53
- Abbildung 31 Zyklisierung bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Partikelform bzw. -größe (Glaszusammensetzung: 50 MA%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75, Entmischung:  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 Stunden, Auslaugung:  $1,50 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 Stunde).....54
- Abbildung 32 Skizzierter Vergleich der Diffusionswege eines Teilchens (rot) in einem großen Partikel (links) und einem kleinen Partikel (rechts). (Das Gefüge ist in der Realität mehrere Größenordnungen kleiner als die Partikelgröße).....55
- Abbildung 33 REM-Aufnahmen des Porengefüges bei steigender Entmischungstemperatur ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 Stunden) (Zusammensetzung: 50 MA%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75, Auslaugung:  $1,50 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 Stunde).....56
- Abbildung 34 Stickstoffsorptionsisothermen von porösen Glasflakes (Auslaugung:  $1,50 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 Stunde) in Abhängigkeit von der Entmischungstemperatur (Dauer: 2 Stunden) (Glaszusammensetzung: 50 MA%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75) Die in grün geschriebenen Werte entsprechen dem Endvolumen der Stickstoffsorption und sind in  $\text{cm}^3/\text{g}$  angegeben.....57
- Abbildung 35 Porendurchmesser (BJH) von entmischten (2 Stunden) und ausgelaugten ( $1,50 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 Stunde) Glasflakes in Abhängigkeit von der Entmischungstemperatur (50 MA%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75).....58
- Abbildung 36 REM-Aufnahmen des Porengefüges bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  Entmischungstemperatur (links) und bei  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (rechts) (Glaszusammensetzung: 50 MA%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis: 4,75, Entmischungsdauer: 2 Stunden, Auslaugung:  $1,50 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 Stunde).....59
- Abbildung 37 Viskosität der Vycor<sup>®</sup>-Gläser mit unterschiedlichem  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die Temperatur jeweils um  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  verschoben. Aus diesem Grund ist keine Skalierung der x-Achse aufgetragen. ....62
- Abbildung 38 Porengrößenverteilung von entmischten ( $543 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 Stunden) und ausgelaugten ( $1,50 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$   $90 \text{ }^\circ\text{C}$  1 Stunde) Glaspartikeln in Abhängigkeit vom  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis (50 MA%  $\text{SiO}_2$ ). ....63
- Abbildung 39 Korrelation von maximaler Wasseraufnahme mit dem Porendurchmesser und der spezifischen Oberfläche bei unterschiedlicher

|   |    |
|---|----|
| Entmischungstemperatur (Entmischungsdauer: 2 Stunden,<br>Glaszusammensetzung der Glaspartikel: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-<br>Verhältnis: 4,75, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....   | 64 |
| Abbildung 40 Zyklisierung bei variierender Luftfeuchtigkeit (25 °C) von Glaspartikeln<br>(50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75) mit steigender<br>Entmischungstemperatur (Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C,<br>1 Stunde).....   | 65 |
| Abbildung 41 Massenhub aus Zyklisierungsversuch (90 % - 30 %, 25 °C) in<br>Abhängigkeit von der Entmischungstemperatur (2 Stunden)<br>(Glaszusammensetzung der Glaspartikel: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-<br>Verhältnis: 4,75, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....                                       | 66 |
| Abbildung 42 Desorption von mit Feuchtigkeit beladenen porösen Glaspartikeln<br>unterschiedlicher Porengröße (67 % Luftfeuchtigkeit, 20 °C) (Glas-<br>zusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75,<br>Entmischung: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C,<br>1 Stunde).....                   | 67 |
| Abbildung 43 Zyklisierung (25 °C) von unterschiedlich schnell abgekühlten Vycor <sup>®</sup> -<br>Glaspulvern (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-<br>Verhältnis: 4,75, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....  | 68 |
| Abbildung 44 Porendurchmesser von entmischten (550 °C) und ausgelaugten<br>(1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde) Glasflakes in Abhängigkeit von der<br>Entmischungsdauer (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-<br>Verhältnis: 4,75). .....  | 70 |
| Abbildung 45 Spezifische Oberfläche (BET) von bei 550 °C entmischten Glasflakes in<br>Abhängigkeit von der Entmischungsdauer (Glaszusammensetzung:<br>50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Auslaugung: 1,50 mol/l<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde) rechts: Detail der linken Graphik: 0 - 50<br>Stunden. ....         | 70 |
| Abbildung 46 Zyklisierung der porösen Glasflakes in Abhängigkeit von der<br>Entmischungsdauer (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-<br>Verhältnis: 4,75, Entmischung: 550 °C, Auslaugung: 1,5 mol/l HCl, 90 °C,<br>1 Stunde).....   | 71 |
| Abbildung 47 Stickstoffsorptionsisothermen von porösen Glasflakes ausgelaugt in<br>unterschiedlichen Säuren und Säurekonzentrationen<br>(Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75,<br>Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 90 °C, 1 Stunde). ....  | 73 |
| Abbildung 48 Restgehalt von Boroxid und Natriumoxid der entmischten (550 °C,<br>2 Stunden) und mit verschiedenen Säurekonzentrationen (1,5 mol/l<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1,50 mol/l HCl, 0,75 mol/l HCl, 0,4 mol/l HCl) ausgelaugten<br>(90 °C, 1 Stunde) porösen Glasflakes (50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-<br>Verhältnis: 4,75). ..... | 74 |
| Abbildung 49 Porengrößenverteilung der porösen Glasflakes, welche in<br>unterschiedlichen Säuren und Säurekonzentrationen ausgelaugt wurden   |    |

- (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 90 °C, 1 Stunde). .....75
- Abbildung 50 Zyklisierung der in Tabelle 8 gezeigten porösen Gläser mit variierenden Auslaugebedingungen (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 90 °C, 1 Stunde). .....76
- Abbildung 51 Porenradienverteilung von porösen Gläsern, ausgelaugt mit HCl der genannten Konzentrationen bei 60 °C (Zusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden).....78
- Abbildung 52 Porendurchmesser in Abhängigkeit der Auslaugezeit in 0,4 molarer Salzsäure bei 90 °C (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden). .....80
- Abbildung 53 Zyklisierung von unterschiedlich lang ausgelaugten (0,4 mol/l HCl, 90 °C) Gläsern (Flakes) bei 25 °C (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden) sowie des Referenzglases.....80
- Abbildung 54 Spezifische Oberfläche (links) und Porengrößenverteilung (rechts) von Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden) Auslaugung: 0,75 mol/l HCl im Autoklaven in Abhängigkeit vom Druck.....82
- Abbildung 55 Porengrößenverteilung von Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden), ausgelaugt (0,75 mol/l HCl) im Autoklaven in Abhängigkeit von der Auslaugetemperatur.....83
- Abbildung 56 Spezifische Oberfläche und Porenvolumen (links) und Porengrößenverteilung (rechts) von Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden), ausgelaugt (0,75 mol/l HCl) im Autoklaven in Abhängigkeit der Auslaugedauer. ....84
- Abbildung 57 Schematische Darstellung des Netzwerks (links), mit teilweise angelöster Silicastruktur (Mitte) und teilweise aufgelöster Glasstruktur (rechts). .....85
- Abbildung 58 Porengrößenverteilung von porösen Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75), ausgelaugt in Wasser bei 90 °C für verschiedene Auslaugezeiten (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden). .....87
- Abbildung 59 Zyklisierbarkeit (25 °C) von porösen Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75), welche bei 90 °C in Wasser mit steigender Dauer ausgelaugt wurden (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden). .....88
- Abbildung 60 Porengrößenverteilung (Stickstoffsorption) für verschiedene Temperaturen (links) und Drücke (rechts) nach der Auslaugung von entmischten (538 °C, 2 Stunden) Glasflakes (50 MA% SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis: 4,75) in hydrothermale Wasser. Man beachte die unterschiedlichen Skalen von x- und y-Achse.....91
- Abbildung 61 Spezifische Oberfläche der porösen Glasflakes (aus Stickstoffsorption) in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks während der Auslaugung



|  |     |
|--|-----|
| (1 Stunde) (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden). .....   | 91  |
| Abbildung 62 Spezifische Oberfläche und Porengrößenverteilung von porösen Glasflakes in Abhängigkeit von der Auslaugedauer im Autoklaven (5,0 bar, 160 °C) (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden), bestimmt durch Stickstoffsorptionsmessung. ....             | 92  |
| Abbildung 63 Schematischer Ablauf der Auslaugung mit anschließendem Recycling der Säure am Beispiel von Na <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....  | 93  |
| Abbildung 64 Röntgendiffraktogramm der Borsäure nach Destillation der Salzsäure, Literaturspektrum H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ICSD-Nummer: 98-002-4711. ....   | 94  |
| Abbildung 65 Modell des basischen Angriffs auf das Silicatnetzwerk. ....   | 95  |
| Abbildung 66 Porengrößenverteilung (BJH) von porösen Gläsern mit unterschiedlich langer NaOH-Nachbehandlung (50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden 538 °C, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde). ....  | 95  |
| Abbildung 67 Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Nachbehandlung des porösen Glases mit Natronlauge. links: Vor dem Laugen mit einem hohen Anteil an monodisperser Silica, rechts: Durch die Säure deutlich verringerte Anzahl an monodisperser Silica sowie aufgelöstem bzw. erweitertem Porengefüge. ....   | 96  |
| Abbildung 68 REM-Aufnahme der porösen Glasstruktur vor dem Ätzen (links) und nach vierstündiger Natronlaugebehandlung (rechts). ....   | 96  |
| Abbildung 69 Sorptionsverhalten von porösen Vycor <sup>®</sup> -Glaspartikeln (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde, Entmischung: 550 °C, 2 Stunden) in Abhängigkeit von der Messtemperatur.....                      | 100 |
| Abbildung 70 Energiebilanz (mittels DSC) der Desorption von mit Wasser konditionierten Glasflakes in Abhängigkeit von der Messtemperatur (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 570 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde). .... | 101 |
| Abbildung 71 Wiederholte De- und Adsorption (25 °C) von Glasflakes in Abhängigkeit von der Feuchteänderungsrate (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde). ....                          | 102 |
| Abbildung 72 Wiederholte De- und Adsorption (25 °C, langsamer Zyklus) von Gläsern mit unterschiedlicher Porengröße (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden bei 538 °C, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde). ....                    | 103 |
| Abbildung 73 Steigungen der Massenabgabe und -zunahme aus den Zyklisierungsversuchen (schneller Zyklus) in Abbildung 72 von porösen Gläsern unterschiedlicher Porengröße (Glaszusammensetzung: 50 MA%  |     |

|   |     |
|---|-----|
| SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....   | 104 |
| Abbildung 74 Wasseraufnahme von porösen Glasflakes unter konstanten Bedingungen (67 % r. F., 20 °C) (50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....   | 106 |
| Abbildung 75 REM-Aufnahme des porösen Glases nach Lagerung für 1 Woche (links) und 150 Wochen an Luft (rechts) (Zusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 650 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....   | 107 |
| Abbildung 76 Energiebilanz der Desorption (DSC) von Gläsern mit unterschiedlicher Entmischungstemperatur bei konstanter Messtemperatur (25 °C) (links) bzw. steigender Temperatur (15 °C bis 30 °C) (rechts) (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde)..... | 108 |
| Abbildung 77 REM-Aufnahmen des Silicatputzes mit 10 MA% porösen Glasflakes, eingebettetes Glasflake in Putzmatrix (links), Porenstruktur dieses Glasflakes (rechts).....  | 113 |
| Abbildung 78 Spezifische Oberfläche (BET) von einer Standardfarbe, einem silicatischen Standardputz und von Wandanstrichen, versetzt mit porösen Glasflakes (50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 540 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l HCl, 90 °C, 1 Stunde) im Vergleich mit kommerziellen Klimaputzen.....  | 114 |
| Abbildung 79 Porenstruktur von porösem Vycor <sup>®</sup> -Glas (links), dem Zeolith Klinoptilolith (Mitte) und Silicagel (rechts).....   | 115 |
| Abbildung 80 Porengrößenverteilung des Zeoliths Klinoptilolith, der Holzfaserplatte und der Standardfarbe mit und ohne poröse Glasflakes (50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 540 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l HCl, 90 °C, 1 Stunde).....  | 116 |
| Abbildung 81 Porengrößenverteilung (Stickstoffsorption) verschiedener Feuchteregulierungs-materialien (Additive und Komplettsysteme) im Vergleich zum Klimaputz mit 10 MA% porösen Glasflakes (50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 540 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l HCl, 90 °C, 1 Stunde).....   | 117 |
| Abbildung 82 Sorptionsvergleich von Glasflakes (50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde), einer Holzfaserplatte und des Zeolithpulvers Klinoptilolith bei 25 °C (Luftfeuchtigkeit: 90 % - 30 % - 90 %). .....  | 118 |
| Abbildung 83 Zyklisierungsvergleich von einem Standardsilicatputz, diesem Putz mit 10 MA% Glasflakes versetzt und einem Feuchteregulierungsputz, welcher als Referenz angesehen werden kann, bei zwei verschiedenen Feuchteprofilen: Standardprofil 90 % - 30 % - 90 % (links) und Feuchtraum (rechts) (Startpunkte normiert).....  | 119 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Abbildung 84 Zyklisierungsvergleich von einem Standardputz ohne zusätzliche Feuchteregulierungsfunktion und dem Silicatputz mit 10 MA% porösen Glasflakes (50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde) bei einem für Wohnräume typischen Feuchtigkeits- und Temperaturprofil..... | 120 |
| Abbildung 85 Simulation der Luftfeuchtigkeit in einem Wohnraum über ein komplettes Jahr mit einem Standardputz ohne Funktionszusätze und dem Putz mit 10 MA% Vycor <sup>®</sup> -Partikeln. ....  | 124 |
| Abbildung 86 Relative Raumlufftfeuchte während eines Winter- (links) bzw. Sommertages (rechts) jeweils bei einem Putz ohne Feuchteregulierungseigenschaften und dem Funktionsputz mit porösen Glasflakes.....   | 125 |
| Abbildung 87 Behaglichkeitsbereich in Abhängigkeit der r. L. und der Raumluffttemperatur. angelehnt an [FRA75].....   | 126 |
| Abbildung 88 Isothermentypen nach IUPAC, angelehnt an [SIN85]. ....   | 136 |
| Abbildung 89 Hysteresetypen nach IUPAC, angelehnt an [SIN85]. ....  | 137 |
| Abbildung 90 Stickstoffsorptionsisotherme mit Zuordnung der Relativdruckbereiche zu den jeweiligen Auswertemethoden. ....   | 137 |

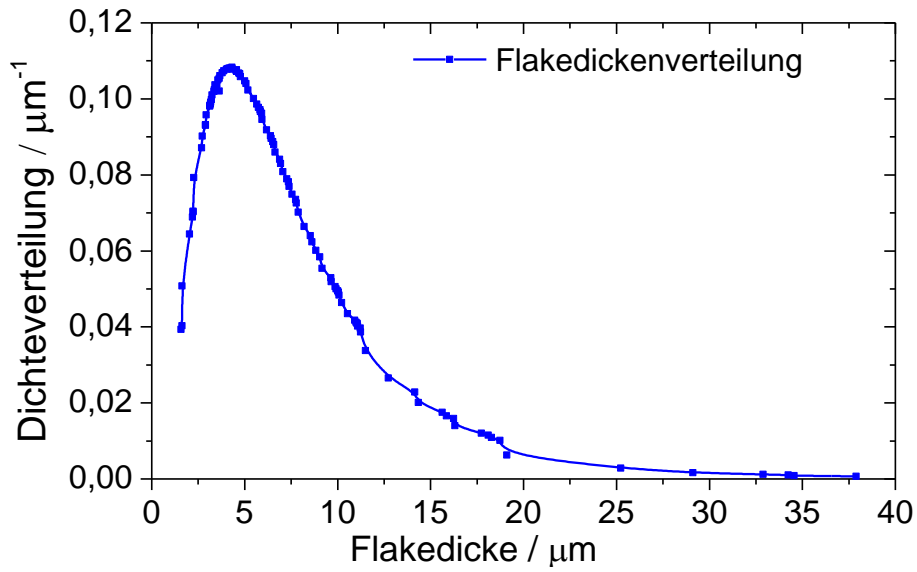
### 8.3 Tabellenverzeichnis

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Tabelle 1  | Ausgangsglaszusammensetzung der Vycor®-Gläser [VOG92]. ....   | 19 |
| Tabelle 2  | Definition der bei der Sorption beteiligten Stoffe. ....  | 23 |
| Tabelle 3  | Transformationstemperatur mit steigendem SiO <sub>2</sub> -Anteil im Glas (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis 5,25) bestimmt mittels DTA (Beschreibung der Methode und der Fehlerbetrachtung siehe Kapitel 6.1.1.).....  | 40 |
| Tabelle 4  | Chemische Analyse von entmischten (550 °C, 2 Stunden) und ausgelaugten (1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1 Stunde, 90 °C) Gläsern (Pulver) mit steigendem B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis (SiO <sub>2</sub> -Anteil 50 MA%). ....  | 44 |
| Tabelle 5  | Porosität (bestimmt mittels Stickstoffsorption und He-Pyknometrie) von Gläsern mit steigendem B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis, SiO <sub>2</sub> -Anteil: 50 MA% (Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....  | 47 |
| Tabelle 6  | Chemische Zusammensetzung der hergestellten Vycor®-Gläser mittels ICP-OES.....  | 52 |
| Tabelle 7  | Poreneigenschaften von Gläsern mit unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit während der Glasherstellung, bestimmt mittels Stickstoffsorption. ....   | 68 |
| Tabelle 8  | Porosität, Porenvolumen und spezifische Oberfläche (aus Stickstoffsorptionsmessungen) von porösen Gläsern, ausgelaugt mit unterschiedlichen Säuren und Säurekonzentrationen (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 90 °C, 1 Stunde). .... | 75 |
| Tabelle 9  | Porosität, spezifische Oberfläche, Porenvolumen (mittels Stickstoffsorption bestimmt) und Massenhub aus Zyklisierungsversuchen von bei 90 °C bzw. 60 °C ausgelaugten porösen Gläsern (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden).....                      | 77 |
| Tabelle 10 | Porosität und Porenvolumen in Abhängigkeit von der Auslaugezeit in 0,4 molarer Salzsäure bei 90 °C (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden), bestimmt mittels Stickstoffsorptionsmessung und He-Pyknometrie.....  | 79 |
| Tabelle 11 | Porosität und Porenvolumen (Stickstoffsorption) in Abhängigkeit von der Auslaugezeit in Wasser bei 90 °C. (Glaszusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 538 °C, 2 Stunden).....   | 87 |
| Tabelle 12 | Gehalt an Bor im Laugemedium Salzsäure nach Auslaugung (90 °C, 1 Stunde) von entmischten Vycor®-Glasflakes (50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75). ....  | 94 |
| Tabelle 13 | Vergleich der Steigungen von Wasseraufnahme und -abgabe von Gläsern bei unterschiedlichen Zyklisierungsgeschwindigkeiten und unterschiedlicher Entmischungstemperatur (Glaszusammensetzung:   |    |

---

|            |   |     |
|------------|---|-----|
|            | 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....  | 105 |
| Tabelle 14 | Spezifische Oberfläche (BET) und Porenvolumen von porösen Glasflakes (Zusammensetzung: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 650 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....   | 107 |
| Tabelle 15 | Maximale Wasseraufnahme und resultierende Energieänderungen bei Desorption von porösen Gläsern unterschiedlicher Porengröße (50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90 °C, 1 Stunde).....   | 110 |
| Tabelle 16 | Maximale Wasseraufnahme und resultierende Energieänderungen bei der Desorption von einem mit porösen Glasflakes versetzten Putz (Klimaputz) und einem Referenzputz, (Parameter bei der Herstellung des porösen Glases: 50 MA% SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O-Verhältnis: 4,75, Entmischung: 540 °C, 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l HCl, 90 °C, 1 Stunde)..... | 111 |
| Tabelle 17 | Wesentliche Verarbeitungs- und mechanische Eigenschaften von einem Putz mit Vycor <sup>®</sup> -Glasflakes im Vergleich zu einem Standardputz. ....   | 113 |
| Tabelle 18 | Hygrothermische Kennwerte der nanoporösen Glasflakes und eines damit hergestellten Klimaputzes. ....  | 123 |
| Tabelle 19 | Verzeichnis der verwendeten Chemikalien. ....   | 143 |
| Tabelle 20 | Überblick über die erschmolzenen Glaszusammensetzungen und die entsprechende Transformationstemperatur. ....  | 144 |

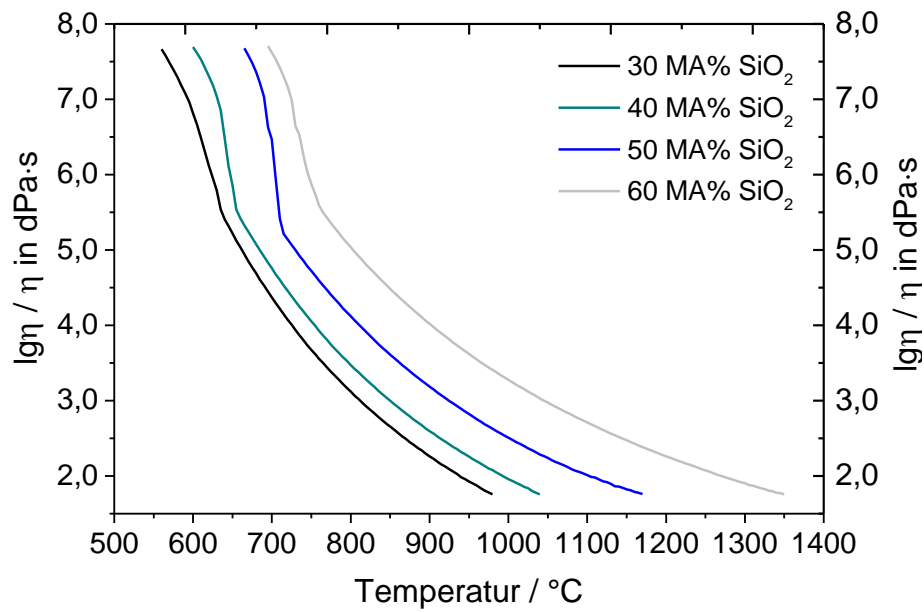
### 8.4 Weitere Graphiken



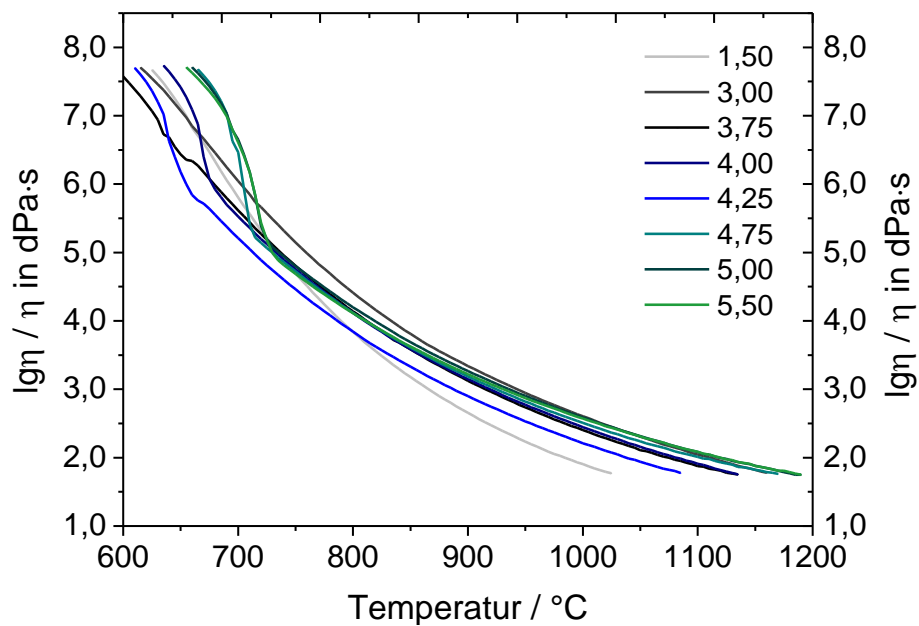
Verteilung der Flakedicke.

| $\eta$ in Poise   | $\lg \eta$ |   |              |
|---|------------|---|--------------|
|   | 20         |   |              |
|   | 19         | Glas etwa bei Zimmertemperatur: Gebrauch                                | Abkühlung    |
|   | 18         |   |              |
|   | 17         |   |              |
|   | 16         |   |              |
| Unterer Kühlpunkt $10^{14,5}$ (Strain Point, SP)        | 15         |   | Entspannen   |
| Oberer Kühlpunkt $10^{13}$ (Annealing Point, AP)        | 14         | Transformationsgebiet $T_g$   |              |
| Dilat. Erweichungspunkt $10^{11,3}$ (Deformation Point) | 12         |   | Entspannen   |
|   | 11         |   |              |
|   | 10         | Überführung zur Kühlung   |              |
| Erweichungspunkt $10^{7,6}$ (Softening Point)           | 9          | erweiterter Verarbeitungsbereich (z. B. Lampen...)                      | Verarbeitung |
|   | 8          |   |              |
| Fließpunkt $10^5$ (Flow Point)                          | 7          | Verarbeitungsbereich (Pressen, Blasen, Ziehen...)<br>„Länge des Glases“ | Verarbeitung |
|   | 6          |   |              |
| Verarbeitungspunkt $10^4$ (Working Point)               | 5          | Abstehen  | Erschmelzen  |
|   | 4          |   |              |
|   | 3          |   | Erschmelzen  |
|   | 2          | Läuterbereich   |              |
|   | 1          |   |              |
|   | 0          |   |              |

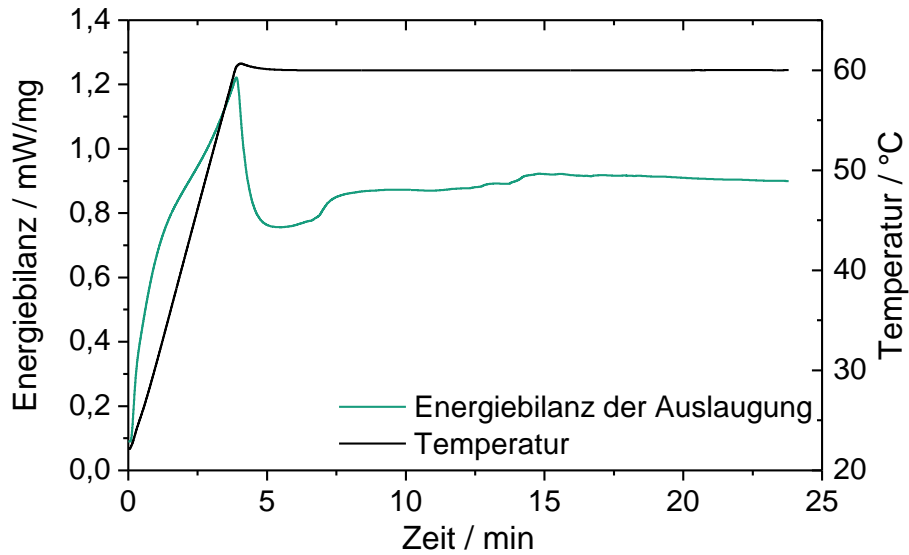
Fixpunkte der Viskosität in Poise (Poise = dPas) über den gesamten Viskositätsbereich der Gläser nach O. Lindig, angelehnt an [VOG92].



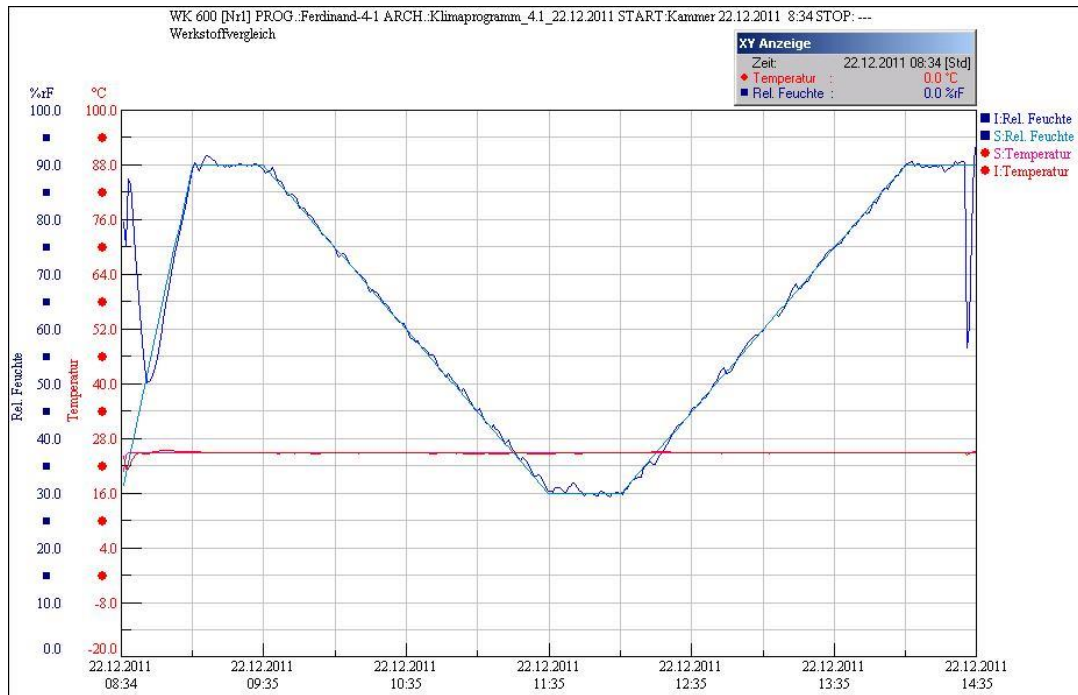
Viskosität von Vycor®-Gläsern in Abhängigkeit des Siliciumdioxidanteils ( $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnis: 4,75).



Viskosität der Vycor®-Gläser in Abhängigkeit des  $B_2O_3/Na_2O$ -Verhältnisses (Siliciumdioxidanteil: 50 MA%).

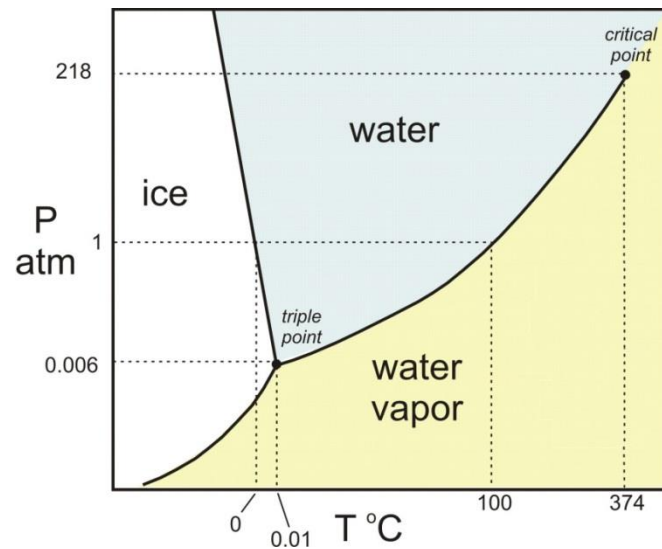


DSC-Analyse der Auslaugung von entmischtem Glas bei 60 °C.

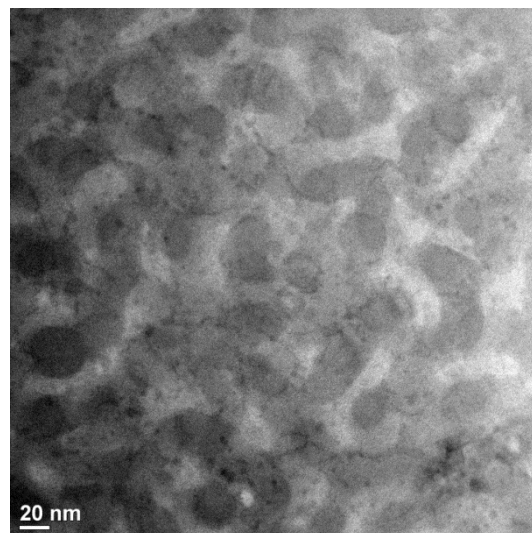


Exemplarisches Klimaprofil mit eingestellter und detektierte Luftfeuchtigkeit und Temperatur im Klimaschrank.

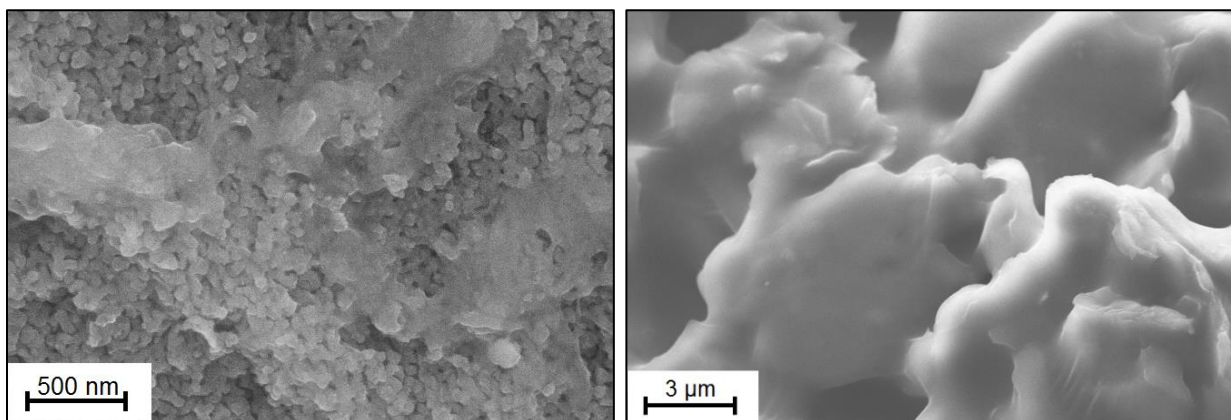




*Druck – Temperatur Phasendiagramm von Wasser [MOG15].*



*TEM-Aufnahme der porösen Glasstruktur, Glaszusammensetzung: 50 MA%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  Verhältnis: 4,75, Entmischung: 550 °C 2 Stunden, Auslaugung: 1,50 mol/l HCl 90 °C 1 Stunde).*



*REM-Aufnahme einer Gelschicht auf porösem Glas; teilweise Bedeckung (links), vollständige Bedeckung (rechts) als Folge einer Auslaugung von Glaswürfeln mit 3 molarer Salzsäure (Kantenlänge 10 mm). Hierbei entsteht mehr monodisperses Silica, welches sich an der Oberfläche ablagern kann.*

## 9 Literaturverzeichnis

- [AHL03] A.-H. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, Synthesis of ordered mesoporous carbon with bimodal pore system and high pore volume, *Adv. Mater.*, **2003**, 19, 1602 - 1606.
- [AKH10] N. Akhtar, A. Rosin, T. Gerdes, M. Willert-Porada, Modelling of the coupled thermo-electric fluid flow effects in a compact glass meting tank, *Eur. J. Glass Sci. Technol.*, **2010**, 51, 31 - 34.
- [AKI91] V. V. Akimov, Viscosity of sodium borosilicate glasses in the glass transition range, *Fizika i Khimiya Stekla*, **1991**, 17, 425 - 430.
- [AKI02] N. Akiya and P. E. Savage. Roles of water for chemical reactions in high temperature water, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2725 - 2750.
- [ALV01] A. Alvarez-Herrero, R. L. Heredero, E. Bernabeu, D. Levy, Adsorption of water on porous glass studied by ellipsometry, *Appl. Opt.*, **2001**, 40, 527 - 532.
- [ANT95] T. V. Antropova, I. A. Drozdova, The influence of synthesis conditions of porous glasses on their structure, *Glass Phys. Chem.*, **1995**, 22, 131 - 140.
- [ANT95\_1] T. V. Antropova, G. P. Roskova, V. A. Bakhanov, Effect of the temperature of acid leaching on strata formation in microporous glass plates, *Glass Phys. Chem.*, **1995**, 21, 206 - 213.
- [ANT98] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H.-P. Hentze, Synthesis of mesoporous silica with large pores and bimodal pore size distribution by templating of polymer lattices, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 154 - 159.
- [ANT08] T. Antropova, Morphology of porous glasses. Colloid-chemical aspect, *Optica Applicata*, **2008**, 38, 5 - 16.
- [ARD05] M. Ardenne, G. Musiol, U. Klemradt, *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*, 3. Auflage, Verlag Harri Deutsch, **2005**, 1033.
- [ATK06] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [BAK10] P. H. Baker, G. H. Galbraith, R. C. McLean, Temperature gradient effects on moisture transport in porous building materials, *Building Serv. Eng. Res. Technol.*, **2009**, 30, 37 - 48.
- [BAL89] P. C. Ball, R. Evans, Temperature Dependence of Gas Adsorption on a Mesoporous Solid: Capillary Criticality and Hysteresis, *Langmuir*, **1989**, 5, 714 - 723.
- [BAM09] P. Klobes, A. Zimathies, C. Prinz, W. Bremer, *Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-P105*, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, **2009**.

- [BAR51] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373 - 380.
- [BAR12] A. Barascu, J. Kullmann, B. Reinhardt, T. Rainer, H. Roggendorf, M. Dubiel, D. Enke, Preparation of porous glass monoliths with an aligned pore system via stretch forming, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **2012**, 95, 3013 - 3015.
- [BAT01] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer, **2001**.
- [BEA90] R. P. Beaver, Method of producing effective porous glass shapes, *United States Patent 4,966,613*, **1990**.
- [BEN98] D. P. Bentz, E. J. Garboczi, D. A. Quenard, Modelling drying shrinkage in reconstructed porous materials: application to porous Vycor glass, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **1998**, 6, 211 - 236.
- [BID10] J. L. Bideau, M. Y. Miah, A. Vioux, F. Fajula, A. Galarneau, Bimodal porous silica monoliths obtained by phase separation in non-aqueous media, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 964 - 971.
- [BIL96] B. Bilinski, A. D. Dawidowicz, Investigation of porous structure and surface properties of controlled porosity glasses, *Colloids and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1996**, 118, 149 - 160.
- [BOD81] G. Boden F. Janowski, W. Heyer, Luminescence studies on silica gels and porous glasses, *Silikatechnik*, **1981**, 32, 181 - 184.
- [BRE14] A. Breuthner, *Wärme aus der Konserve*, Fraunhofer Magazin weiter vorn 1.14, **2014**, 52 - 54.
- [BRI89] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, *Academic Press, New York*, **1989**.
- [BRU38] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309 - 319.
- [BRU67] S. Brunauer, R. S. Mikhail, E. E. Bodor, Some Remarks about Capillary condensation and Pore Structure Analysis, *J. Coll. Interface Sci.*, **1967**, 25, 353 - 358.
- [BUR98] T. Burger, J. Fricke, Aerogels: Production, modification, and applications, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 1523 - 1528.
- [BUM09] M. G. Bumann, Eine Betrachtung zum Thema Feuchte im Bauteil Außenwand, *Sorption 3. Auflage*, DIMaGB Berlin, **2009**.
- [CAH59] J. W. Cahn, J. E. Hillard, Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 31, 688 - 699.
- [CAH65] J. W. Cahn, R. J. Charles, The initial stages of phase separation in glasses, *Phys. Chem. Glasses*, **1965**, 6, 181 - 191.
- [CAH67] J. W. Cahn, Spinodal Decomposition, *Trans. Metall. Soc. of Aime*, **1967**, 242, 166 - 180.

- [CAH68] J. W. Cahn, *Trans. Met. Soc. AIME*, **1968**, 242, 166 - 180.
- [CHA56] S. C. Chang, N. B. Hutcheon, Dependence of water vapour permeability on temperature and humidity, *ASHRAE J. Sect. Heating, Piping & Air Conditioning*, **1956**, 28, 149 - 155.
- [CHA64] R. J. Charles, Phase separation in borosilicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1964**, 47, 559 - 563.
- [CHE99] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, Anorganische Materialien mit offenen Gerüsten, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 3466 - 3492.
- [COH38] L. H. Cohan, Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 433 - 435.
- [CHI04] J. J. Chiu, D. J. Pine, S. T. Bishop, B. F. Chemelka, Friedel-Crafts alkylation properties of aluminosilica SBA-15 meso/macroporous monoliths and mesoporous powders, *J. Catal*, **2004**, 221, 400 - 412.
- [CHE77] G. L. Chernysheva, O. K. Botvinkin, M. L. Mironova, Influence of hydrochloric and sulfuric acid concentration on the leaching kinetics of sodium borosilicate glasses, *Tr. Gos. Nauchno-Issled. Inst. Stekla*, **1977**, 2, 10 - 12.
- [CHM11] C. Chmelik, D. Enke, P. Galvosas, O. Gobin, A. Jentys, H. Jobic, H. Kärger, C. Krause, J. Kullmann, J. Lercher, S. Naumov, D. Ruthven, T. Titze, Nanoporous glass as a model system for a consistency check of different techniques of diffusion measurement, *ChemPhysChem*, **2011**, 12, 1130 - 1134.
- [CUS97] E. L. Cussler, *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, **1997**.
- [CZE00] C. Czeslik, Y. J. Kim, J. Jonas, Raman spectroscopy studies of liquids confined to porous silica glasses, *J. Phys. IV*, **2000**, 10, 103 - 106.
- [DER57] B. V. Derjaguin, A. M. Zorin, Optical study of the adsorption and surface condensation of vapours in the vicinity of saturation on a smooth surface, *Proceedings of the 2nd Int. Congress Surface Activity*, **1957**, 2, 145 - 152.
- [DIE57] A. Dietzel, R. Brückner, Ein Fixpunkt der Zähigkeit im Verarbeitungsbereich der Gläser, Schnellbestimmung des Viskositäts-Temperatur-Verlaufes, *Glastechn. Berichte*, **1957**, 30, 73 - 79.
- [DIS85] H. Dislich, Sol-Gel, *J. Non-Cryst. Solids*, **1985**, 73, 599 - 612.
- [DIS86] H. Dislich, Sol-gel: science, processes and products, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 80, 115 - 121.
- [DIN52340] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 52340, Chemische Analyse von ungefärbten Kalk-Natron-Gläsern mit den Hauptbestandteilen SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO und Na<sub>2</sub>O, Beuth Verlag, Januar **1974**.
- [DIN51005] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 51005, Thermische Analyse, Beuth Verlag, August **2005**.

- [DIN13320] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 13320, Partikelmessung durch Laserlichtbeugung, Teil 1, Beuth Verlag, Oktober **1999**.
- [DIN66131] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 66131, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET), Beuth Verlag, Oktober **1973**.
- [DIN9277] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 8277, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen mittels Gasadsorption, BET-Verfahren, Beuth Verlag, Januar **2014**.
- [DIN15901] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN15901, Bestimmung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie, Teil 2 Meso- und Makroporenanalyse mittels Gasadsorption, Beuth Verlag, Februar **2009**.
- [DIN21078] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN 21078, Bestimmung des Gehaltes an Bor(III)-oxid in feuerfesten Erzeugnissen, Teil 1 Bestimmung des Gesamtgehaltes an Bor(III)-oxid in oxidischen Werkstoffen für Keramik, Glas und Glasuren, Beuth Verlag, April **2008**.
- [DIN52340] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 52340 Prüfung von Glas: Chemische Analyse von ungefärbten Kalk-Natron-Gläsern mit den Hauptbestandteilen SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, Teil 2 Bestimmung von SiO<sub>2</sub>, Beuth Verlag, Januar **1974**.
- [DOB55] D. P. Dobycyn, in: Strounie Stekla, *Proceedings I All-Union Conference on Glass Structure, Leningrad, 1953*, Akad. Nauk. SSR, Moscow, Leningrad, **1955**, 176 - 185.
- [DUB91] J.V. Dubrawski, Differential Scanning Calorimetry and its Application to Mineralogy and the Geosciences, *Thermal Analysis in Geosciences, Lecture Notes in Earth Sciences, 38*, Springer Verlag, Berlin **1991**, 16 - 59.
- [DUF00] W. F. Du, K. Kuraoka, T. Akai, T. Yazawa, Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> effect on structural change and phase separation in Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-glass by NMR, *J. Mat. Sci.*, **2000**, 35, 4865 - 4871.
- [ECK12] G. Eckold, Kinetik und Mechanismen von Selbstorganisationsprozessen in Festkörpern, *Bunsen-Magazin*, **2012**, 14, 164 - 175.
- [EIN05] A. Einstein, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderten Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik*, **1905**, 322, 549 - 560.
- [ELM70] T. H. Elmer, M. E. Nordberg, G. B. Carrier, E. J. Korda, Phase separation in borosilicate glasses as seen by electron microscopy and scanning electron microscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1970**, 53, 171 - 175.
- [ENE14] [www.energiesparen-im-haushalt.de](http://www.energiesparen-im-haushalt.de), **Juli 2014**.
- [EnEV13] Energieeinsparverordnung 2013, Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, <http://www.gesetze-im-internet.de/eneg/index.html>.

- [ENK01] D. Enke, K. Otto, F. Janowski, W. Heyer, W. Schweiger, W. Gille, Two-phase porous Silica: Mesopores inside controlled Pore Glasses, *J. Mater. Sci.*, **2001**, 36, 2349 - 2357.
- [ENK01\_b] D. Enke, F. Janowski, W. Gille, W. Schweiger, Structure and texture analysis of colloidal silica in porous glasses, *Colloids and Surface, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 187 - 188, 131 - 139.
- [ENK02] D. Enke, F. Friedel, F. Janowski, T. Hahn, W. Gille, R. Müller, H. Kaden, Ultrathin porous glass membranes with controlled texture properties, *Studies in Surface and Catalysis*, **2002**, 144, 347 - 354.
- [ENK03] D. Enke, F. Janowski, W. Schweiger, Porous glasses in the 21st century - a short review, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2003**, 60, 19 - 30.
- [ENK10] D. Enke, M. Rückriem, A. Schreiber, J. Adolphs, Water vapour sorption on hydrophilic and hydrophobic nanoporous materials, *Appl. Surface Sci.*, **2010**, 256, 5482 - 5485.
- [ENK12] D. Enke, B. Reinhardt, *Poröse Gläser: Eine Renaissance im 21. Jahrhundert*, labor & more, **2012**, 7.
- [ELM91] T. H. Elmer, Porous and reconstructed glasses, in S. J. Schneider, Jr. (ed.) *ASM Engineered Material Handbook*, **1991**, 4, 427 - 432.
- [EVE72] D. H. Everett, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, *Pure Appl. Chem.*, **1972**, 31, 579 - 638.
- [FIC05] W. Fichtner, M. Berthold, R. Müller, H. Kaden, D. Enke, D. Jakob, T. Hahn, Neue optische Enzymsensoren unter Einsatz poröser Glasmembranen, *Dresdner Beiträge zur Sensorik, 7. Dresdner Sensor-Symposium „Neue Herausforderungen und Anwendungen in der Sensortechnik“* (Herausgeber: G. Gerlach, H. Kaden), TUDpress, **2005**, 24, 279.
- [FOR02] S. Förster, T. Plantenberg, From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 688 - 714.
- [FOU02] A. Fouzri, R. Dorbez-Sridi, M. Oumezzine, Water confined in silica gel and in Vycor glass at low and room temperature, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 791 - 797.
- [FRA49] F. C. Frank, J. H. van der Merwe: One-Dimensional Dislocations I, II und III, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **1949**, 198, 205 - 225, bzw. **1949**, 200, 125 - 134.
- [FRA75] W. Frank, *Berichte aus der Bauforschung - Raumklima und thermische Behaglichkeit*, Ernst & Sohn KG, Berlin München Düsseldorf, **1975**.
- [FUN08] M. Funk, K. Ghazi Wakili, Driving Potentials of heat and mass transport in porous building materials: A comparison between general linear, thermodynamic and micromechanical derivation schemes, *Transp. Porous Med.*, **2008**, 72, 273 - 294.
- [GAL03] P. Gallo, M. Rovere, Anomalous dynamics of confined water at low hydration, *J. Phys. Condens. Matter*, **2003**, 15, 7625 - 7633.

- [GAL05] A. A. Galkin, V.V. Lunin, Subcritical & supercritical water. A universal medium for chem. Reactions. *Russian Chemical Reviews*, **2005**, *74*, 21 - 35.
- [GEL99] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, Pore Size Distribution in Porous Glasses: A Computer Simulation Study, *Langmuir*, **1999**, *15*, 305 - 308.
- [GIB61] *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, **1961**, Dover, 105.
- [GIL03] W. Gille, About the realistic porosity of porous glasses, *J. Porous Mat.*, **2003**, *10*, 179 - 187.
- [GRA07] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, D. Manara, B. Penelon, Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts, *Phys. Rev.*, **2007**, *75*, 054112-1 - 054112-7.
- [GRE82] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption Surface Area and Porosity, 2nd ed., *Academic Press London*, **1982**.
- [GRE00] G. N. Greaves, Y. Vaills, S. Sen, R. Winter, Density Fluctuation, Phase Separation and Microsegregation in Silicate Glasses, *J. Optoelect. Ad. Mat.*, **2000**, *2*, 299 - 316.
- [GRI92] V. J. Griffin, P. G. Laye, Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry in Thermal Analysis-Techniques and Applications, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK **1992**.
- [GRJ54] K. Grjotheim, J. Krogh-Moe, Die Borsäure-Anomalie, *Naturwissenschaften*, **1954**, *41*, 526 - 527.
- [HAA56] R. Haase, *Thermodynamik der Mischphasen*, Springer Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg New York, **1956**.
- [HAL65] W. Haller, Rearrangement Kinetics of the Liquid-Liquid Immiscible Microphases in Alkali Borosilicate Melts, *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 686 - 693.
- [HAL65\_2] W. Haller, Chromatography on glass of controlled pore size, *Nature*, **1965**, *206*, 693 - 696.
- [HAL68] W. Haller, P. B. Macedo, Origin of phase connectivity in microheterogeneous glasses, *Phys. Chem. Glasses*, **1968**, *9*, 153 - 155.
- [HAM74] J. J. Hammel, T. Allersma, Method of making thermally stable and crush resistant microporous glass catalyst supports, *United State Patents* 3,843,341, **1974**.
- [HAY94] K. Hayashi, T. Yaho, A. Yasumori, S. Shibata, Solubility of Silver in Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass melts, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **1994**, *16*, 43 - 46.
- [HÄU01] P. Häupl, Y. Xu, Numerical simulation of freezing and melting in porous materials under the consideration of the coupled heat and moisture transport, *J. Building Phys.*, **2001**, *25*, 4 - 31.
- [HEL99] G. Hensch, *Ursache der Alterung von porösen Sol-Gel-Antireflexionsschichten*, Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, **1999**.

- [HEM89] W.F. Hemminger and H.K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*. **1989**.
- [HER00] M. Hermann, U. Gottschalk, *Large-scale immobilization of antibodies on porous glass carriers*, *Bioforum* 3, **2000**, 172.
- [HER07] M. Hermann, VitraBio GmbH, Process for producing a porous glass and glass powder and glass material for carrying out the process, **2007**, WO 2007/098778 A1.
- [HEY80] W. Heyer, Thermal stability of porous glasses with different structural and texture properties, *Chem. Techn.*, **1980**, 32, 86 - 90.
- [HIL61] M. Hillert, A solid-solution model for inhomogeneous systems, *Acta Metall.*, **1961**, 9, 525 - 535.
- [HIR96] Y. Hirama, T. Takahashi, M. Hino, T. Sato, Studies of water adsorbed in porous Vycor glass, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 184, 349 - 359.
- [HOE03] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry, *Springer*, **2003**.
- [HOL95] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin und New York, **1995**, 575 - 591.
- [HOL07] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin und New York, **2007**, 1104.
- [HOO34] H. P. Hood et. al., Borosilicate Glass, *US-Patente* 2,215,039, **1934**.
- [HOO38] H. P. Hood et. al., Borosilicate Glass, *US-Patente* 2,221,709, **1938**.
- [HUD02] P. Hudon, D. R. Baker, The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses, *J. Non-Cryst. Sol.*, **2002**, 303, 299 - 345.
- [HUE07] N. Hüsing, *Porous Hybrid Materials* in G. Kickelbick, *Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2007**.
- [HUE12] D. Hülsenberg, Boratgläser, *Roempp Lexikon Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Weinheim, **2012**.
- [HWA98] S.-J. Hwang, C. Petucci, D. Raftery, In Situ Solid-State NMR Studies of Trichloroethylene Photocatalysis: Formation and Characterization of Surface-Bound Intermediates, *J. Am. Cer. Soc.*, **1998**, 120, 4388 - 4397.
- [IAPWS] International Association for the Properties of Water and Steam [www.iapws.org](http://www.iapws.org) **2014**.
- [IEA90] International Energy Agency (IEA)-Annex XIV, Energy conservation in building and community systems, *Guidelines & Practice Report*, **1990**.
- [ILE79] K. Iler. The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry. *Wiley New York*, **1979**.
- [INN12] Marktforschungsinstitut Innofact, Wohnen und Leben 2012, **2012**.
- [INA13] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W.-D. Einicke, D. Enke, Silica monoliths with hierarchical porosity obtained from porous glasses, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 3753 - 3764.



- [ITO75] Y. Ito, Structure of porous Vycor glass and its adsorption characteristics of water - an application of positron annihilation method, *Appl. Phys.*, **1975**, 6, 323 - 326.
- [IUPAC85] IUPAC, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.*, 57, **1985**, 603 - 619.
- [JAC03] C. Jacobs, Neue Nanosuspensionsformulierungen für verschiedene Applikationsformen, Dissertation, *FU Berlin*, **2003**.
- [JAG11] W. Jäger, Climate Envelopes for contemporary Architecture - Developing Zero Energy Buildings, Vortrag **2011**.
- [JAG12] W. Jäger, ZEB - Null-Energie Gebäude im klimatischen Kontext, *Fach Journal Bauelemente*, **2012**, 84 - 89.
- [JAN82] F. Janowski, W. Heyer, *Poröse Gläser*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1982**.
- [JAN07] F. Janowski, Nanoporose Glasformkörper, *ChemiePark Institut für industrielle Vorlaufforschung*, **2007**.
- [JAS00] B. Jasinsky, A. L. Dawidowicz, T. Goworek, S. Radkiewicz, Process during liquation of Vycor glass studied by positron annihilation lifetime spectroscopy, *Phys. Chem.*, **2000**, 2, 3269 - 3274.
- [JAS01] B. Jasinska, A. L. Dawidowicz, Pore formation in Vycor Glasses Studied by PAL Method, *Mat. Sci. Forum*, **2001**, 363 - 365, 371 - 373.
- [JAS03] B. Jasinska, A. L. Dawidowicz, Pore size determination in Vycor glass, *Radiation Physics and Chemistry*, **2003**, 68, 531 - 534.
- [KAE07] J. Kärger, *Leipzig, Einstein, Diffusion*, Leipziger Universitätsverlag, Leipzig, **2007**.
- [KAE15] J. Kärger, Transport Phenomena in nanoporous materials, *ChemPhysChem*, **2015**, 16, 24 - 51.
- [KAI07] C. Kaiser, Isolieren und Dämmen aus ganzheitlicher Sicht, *Coviss, das unabhängige Magazin für Architektur, Kontur und Farbe*, **2007**.
- [KAS88] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- [KAT01] A. R. Katritzky, D. A. Nichols, M. Siskin, R. Murugan, and M. Balasubramanian. Reactions in high-temperature aqueous media, *Chemical Reviews*, **2001**, 101, 837 - 892.
- [KAW58] K. Kawasaki, K. Kanou, Y. Sekita, Liquid-like layers in the adsorbed film of water on glass, *J. Phys. Soc. (Jpn.)*, **1958**, 2, 222 - 223.
- [KEI10] KeimFarben GmbH, Schimmelpilze in Innenräumen - Ursachen - Bewertung - Sanierung, **2010**.
- [KIE80] K. Kießl, K. Gertis, Feuchtetransport in Baustoffen, Eine Literaturlauswertung zur rechnerischen Erfassung hygrischer

- Transportphänomene, *Forschungsberichte aus dem Fachbereich Bauwesen 13, Universität Essen, 1980.*
- [KIE83] K. Kießl, *Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen*, Universität Essen, Dissertation, **1983.**
- [KHSK09] M. Krus, A. Holm, K. Sedlbauer, E. Kainz, *Rechnerische Beurteilung der Lüftungserfordernisse zur Vermeidung von Schimmelpilzwachstum in Raumecken, Wohnungslüftung und Raumklima, 2. Auflage*, Fraunhofer IRB Verlag, **2009**, S. 231.
- [KLO74] H. Klopfer, *Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen*, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, **1974.**
- [KON75] W. L. Konijnendijk, Structure of borosilicate glasses, *Philips Res. Lab.*, **1975.**
- [KON76] W. L. Konijnendijk, J. M. Stevels, The Structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering, *J. Non-Cryst. Sol.*, **1976**, 20, 193 - 224.
- [KON08] M. Koniorczyk, D. Gawin, Heat and moisture transport in porous building Materials Containing Salt, *J. Building Phys.*, **2008**, 31, 279 - 300.
- [KOP00] J. Kopitzke, J. H. Wendorff, B. Glüsem, Columnar discotics in confined geometries, *Liquid Crystals*, **2000**, 27, 643 - 648.
- [KOS90] M. Kosmulski, A. L. Dawidowicz, J. Szczypa, A. Waksmundzki, Influence of the leaching process on adsorption properties of porous glasses, *Separation Science and Technology*, **1990**, 25, 953 - 960.
- [KRE03] V. A. Kreisberg, V. P. Rakcheev, T. V. Antropova, Microporosity of porous glasses: New investigation techniques, *Glass Phys. Chem.*, **2003**, 29, 541 - 547.
- [KRE06] V. A. Kreisberg, V. P. Rakcheev, T. V. Antropova, Influence of the acid concentration on the morphology of micropores and mesopores in porous glasses, *Glass Phys. and Chem.*, **2006**, 32, 615 - 622.
- [KRI78] O. Krischer, W. Kast, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, 3. Auflage*, Springer Verlag, Berlin, **1978.**
- [KRO09] A. Kronauer, Thermische Energiespeicherung durch Sorptionsspeicher - Möglichkeiten und Grenzen, *Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e. V.*, [www.zae-bayern.de](http://www.zae-bayern.de), **2009.**
- [KRU95] M. Krus, *Feuchtetransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe, Theoretische Grundlagen und neue Meßtechniken*, Universität Stuttgart, Dissertation, **1995.**
- [KRU07] A. Kruse, E. Dinjus, Hot compressed water as reaction medium and reactant, Properties and synthesis reactions. *J. of Supercritical Fluids*, **2007**, 39, 362 - 380.
- [KRU07\_1] A. Kruse, E. Dinjus, Hot compressed water as reaction medium and reactant, Degradation reactions, *J. of Supercritical Fluids*, **2007**, 41, 361 - 379.

- [KUL10] J. Kullmann, D. Enke, S. Traenert, R. Krause-Rehberg, A. Inayat, Characterization of nanoporous monoliths using nitrogen adsorption and positronium annihilation lifetime spectroscopy, *Colloids and Surfaces A, Physiochem. Eng. Aspects*, **2010**, 357, 17 - 20.
- [KUL12] J. Kullmann, D. Enke, T. Hahn, U. Bauernschäfer, L. Ledig, S. Gai, A. Bochmann, Microwave-assisted phase separation of alkali-borosilicates in the productions of nanoporous glasses, *Optica Applicata*, **2012**, 2, 255 - 263.
- [KUL13] J. Kullmann, C. Küster, T. Titze, C. Chmelik, R. Gläser, D. Enke, L. Prager, Potenzial des IR Micro-Imaging zur In-situ-Untersuchung chemischer Reaktionen in nanoporösen Katalysatoren, *Chemie Ingenieur Technik*, **2013**, 85, 1768 - 1773.
- [KÜH55] K. Kühne, Eigenschaften und Struktur ultra-mikroporöser Gläser, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1955**, 20, 20 - 42.
- [KÜH59] K. Kühne, W. Skatulla, Physikalische und chemische Untersuchungen an Glasern des ternären Systems SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O im Bereich der Gläser vom Vycor-Typ, *Silikatechnik* 10, **1959**, 3, 105 - 118.
- [KÜN82] H. Künzel, Zusammenhang zwischen der Feuchtigkeit von Aussenbauteilen in der Praxis und den Sorptionseigenschaften der Baustoffe, *Bauphysik*, **1982**, 4, 101 - 107.
- [KÜN94] H. M. Künzel, *Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten*, Universität Stuttgart, Dissertation, **1994**.
- [KÜN97] H. M. Künzel, K. Kiessl, Calculation of heat and moisture transfer in exposed building components, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **1997**, 40, 159 - 167.
- [LEV91] P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, J. M. Drake, Porous Vycor glass: the microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, 6151 - 6161.
- [LIJ00] J. C. M. Li, Damping of water infiltrated nanoporous glass, *J. Alloys and Compounds*, **2000**, 310, 24 - 28.
- [LIN32] G. Lindig,, Über Adsorption und Kapillarkondensation, *Kolloid-Zeitschrift*, **1932**, 60, 253 - 263.
- [LIT63] G. Litva, R. McIntosh, Phase transition of water and xenon adsorbed in porous Vycor-glass, *Canadian J. Chem.*, **1963**, 41, 3095 - 3107.
- [LOW04] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, *Kluwer Academic Publisher*, **2004**.
- [LUE12] K. Lüders, G. v. Oppen, Bergmann/Schaefer kompakt, *Klassische Physik - Mechanik und Wärme*, Walter de Gruyter, Berlin Boston, **2012**, 308 - 312.

- [MAI12] J. Maier, *Handbuch Historisches Mauerwerk, Untersuchungsmethoden und Instandsetzungsverfahren*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2012**.
- [MAC50] J. K. Mackenzie, Elastic constants of a solid containing spherical holes, *Proc. Phys. Soc., London Sect. B*, **1950**, 62, 2 - 11.
- [MAO13] Y. Mao, J. J. Han, Z. J. Zhou, X. J. Zhao, M.-C. Wang, Fabrication of nanoporous Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass plate with controlled pore size, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass. Sci. Technol. B*, **2013**, 54, 187 - 194.
- [MAR09\_1] A. Markovic, D. Stoltenberg, D. Enke, E.-U. Schlünder, A. Seidel-Morgenstern, Gas permeation through porous glass membranes Part I. Mesoporous glasses-Effect of pore diameter and surface properties, *J. Membrane Sci.*, **2009**, 336, 17 - 31.
- [MAR09\_2] A. Markovic, D. Stoltenberg, D. Enke, E.-U. Schlünder, A. Seidel-Morgenstern, Gas permeation through porous glass membranes Part II. Transition regime between Knudsen and configurational diffusion, *J. Membrane Sci.*, **2009**, 336, 32 - 41.
- [MAS82] G. Mason, The effect of pore space connectivity on the hysteresis of capillary condensation in adsorption-desorption isotherms, *J. Colloid and Interface Sci.*, **1982**, 88, 36 - 46.
- [MAS88] G. Mason, Porous Materials and Percolation Theory, in *Unger et al. Characterisation of porous solids*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, 323 - 332.
- [MAU09] J. C. Mauro, Y. Yue, A. j. Ellison, P. K.Gupta, D. C. Allan, Viscosity of glass-forming liquids, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2009**, 106, 19780 - 19784.
- [MAU13] J. C. Mauro, A. J. Ellison, D. C. Allan, M. M. Smedskjaer, Topological model for the viscosity of multicomponent glass-forming liquids, *Inter. J. Appl. Glass Sci.*, **2013**, 4, 408 - 413.
- [MAX07] X.-P. Ma, G.-X. Li, J.-F. Yang, Z.-H. Jin, Two types of phase separation and crystal nucleation-growth mechanisms for machinable Glass Ceramic, *Mat. Sci. Forum*, **2007**, 544 - 545, 929 - 932.
- [MAZ84] O. V. Mazurin, E. A. Porai-Koshits, Phase Separation in Glass, *North-Holland*, **1984**, 259 - 361.
- [MCN75] J. L. Mc Naughton, C.T. Mortimer, Differential Scanning Calorimetry, *Physical Chemistry Series 2*, 10, Butterworths, London, **1975**, 1 - 44.
- [MEU13] R. Müller, N. Andres, J. Titus, D. Enke, Ultra-thin porous glass membranes - An innovative material for the immobilization of active species for optical chemosensors, *Talanta*, **2013**, 107, 255 - 262.
- [MIC13] Micromeritics Seminar, *Oberfläche und Porosität - Physisorption*, Ilmenau, **2013**.
- [MIT09] A. C. Mitropoulos, Small-angle X-ray scattering studies of adsorption in Vycor-glass, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2009**, 336, 679 - 690.

- [MOG15] D. Mogk, Gibbs' Phase Rule: Where it all Begins, *Montana State University*,  
[http://serc.carleton.edu/research\\_education/equilibria/phaserule.html](http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/phaserule.html),  
**11.05.2015**.
- [MOR03] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*,  
8. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [NEI00] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, Adsorption hysteresis in  
nanopores, *Physical Review E*, **2000**, 62, 1493 - 1496.
- [NOR44] M. E. Nordberg, Properties of some Vycor-Brand Glasses, *J. Am. Ceram.  
Soc.*, **1944**, 27, 299 - 305.
- [OJO12] M. I. Ojovan, Viscous flow and the viscosity of melts and glasses, *Phys.  
Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, **2012**, 53, 143 - 150.
- [PAG93] J. H. Page, J. Liu, B. Abeles, H. W. Deckman, D. A. Weitz, Pore-space  
correlations in capillary condensation in Vycor, *Phys. Rev. Letters*, **1993**,  
71, 1216 - 1219.
- [PAL04] D. A. Palmer, R. Fernández-Prini, A. H. Harvey, *Aqueous systems at  
elevated temperatures and pressures*, Elsevier, **2004**.
- [PHI57] J. R. Philip, D. A. De Vries, Moisture movement in porous materials  
under temperature gradients, *Transaction*, **1957**, 38, 222 - 232.
- [PHU13] T. M. Phuong, D. D. Nguyen, D. Nicholson, Pore connectivity and  
hysteresis in gas adsorption: A simple three-pore model. *Colloids and  
Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, **2013**, 37,  
56 - 68.
- [PIM05] G. G. Pimenov, V. D. Skirda, NMR study of the kinetics of butane and  
hexane adsorption from vapor phase by porous glasses, *Colloid J.*, **2005**,  
67, 746 - 750.
- [PRI01] A. I. Priven, Calculation of the viscosity of glass-forming melts: VI. The  
 $R_2O-B_2O_3-SiO_2$  and  $RO-B_2O_3-SiO_2$  ternary borosilicate systems, *Glass  
Phys. Chem.*, **2001**, 27, 360 - 370.
- [PUI04] J. Puibasset, R. J.-M. Pellenq, A comparison of water adsorption of  
ordered and disordered silica substrates, *Phys. Chem. Phys.*, **2004**, 6,  
1933 - 1937.
- [QIN08] M. Qin, R. Belarbi, A. Ait-Mokhtar, L.-O. Nilsson, Simultaneous heat and  
moisture transport in porous building materials: Evaluation of  
nonisothermal moisture transport properties, *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43,  
3655 - 3663.
- [RAE09] E. Rädlein, *Glas und Verwitterung, Referate und Vorträge der  
83. Glastechn. Tagung*, Amberg, **2009**.
- [RAF03] A. Rafferty, R. Hill, B. Kelleher, T. O'Dwyer, An investigation of  
amorphous phase separation leachability and surface area of an ionomer  
glass system and a sodium-boro-silicate glass system, *J. Mat. Sci.*, **2003**,  
38, 3891 - 3902.

- [RAK99] O. V. Rakhimova, T. A. Tsyganova, T. A. Antropova, T. G. Kostyreva, Structurization kinetics of silica in solutions prepared by acid leaching of single phase alkali borosilicate glasses, *Glass Phys. Chem.*, **1999**, *25*, 359 - 366.
- [RAK00] O. V. Rakhimova, T. A. Tsyganova, T. V. Antropova, T. G. Kostyreva, Spectrophotometric determination of molecular forms of silica in solution during the leaching of alkali borosilicate glasses, *Glass Phys. Chem.*, **2000**, *26*, 303 - 306.
- [RAV95] P. I. Ravikovitch, S. C. Ódomhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth, K. K. Unger, Capillary hysteresis in nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41, *Langmuir*, **1995**, *11*, 4765 - 4772.
- [RAV02] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from Ink-Bottle Type Pores: Equilibrium, Pore Blocking, and Cavitation, *Langmuir*, **2002**, *18*, 9830 - 9837.
- [RAW80] H. Rawson, *Properties an Application of Glass*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1980**.
- [REI11] C. Reichenbach, G. Kalies, D. Enke, D. Klank, Cavitation and Pore Blocking in nanoporous glasses, *Langmuir*, **2011**, *27*, 10699 - 10704.
- [REI12] B. Reinhardt, D. Enke, F. Syrowatka, Preparation of porous, hierarchically organized glass monoliths via combination of sintering and phase separation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2012**, *95*, 461 - 465.
- [REI13] C. Reichenbach, D. Enke, J. Möllmer, D. Klank, M. Klauck, G. Kalies, Slow gas uptake and low pressure hysteresis on nanoporous glasses: The influence of equilibration time and particle size, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, *181*, 68 - 73.
- [REN77] G. K. Rennie, J. Clifford, Melting of Ice in Porous Solids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1977**, *73*, 680 - 689.
- [REN00] D. Renno, M. Hübscher, *Glas Werkstoffkunde, 2. Auflage*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, **2000**.
- [ROD94] F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. K. Unge, *Characterisation of porous solids III*, Elsevier Verlag, **1994**.
- [ROS63] D. A. Rose, Water movement in porous materials: Part 1-Isothermal vapour transfer, *Brit. J. Appl. Phys.*, **1963**, *14*, 256 - 262.
- [ROS63\_1] D. A. Rose, Water movement in porous materials: Part 2-The separation of the components of water movement, *Brit. J. Appl. Phys.*, **1963**, *14*, 491 - 496.
- [ROU94] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, K. S. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure & Applied Chemistry*, **1994**, *66*, 1739 - 1758.

- [ROU94\_1] J. Rouquerol, D. Avnir, D. H. Everett, C. W. Fairbridge, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. Ramsay, K. S. Sing, K. K. Unger, Guidelines for characterization of porous solids, *Studies in surface catalysis*, **1994**, *87*, 1 - 9.
- [ROU99] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, London, San Diego: *Academic Press*, **1999**.
- [ROY60] R. Roy, Metastable liquid immiscibility and subsolidus nucleation, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1960**, *43*, 670 - 671.
- [SAL82] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1982**.
- [SAT97] P. Sathy, A. Penzkofer, Absorption and fluorescence spectroscopic analysis of rhodamine 6G and oxazine 750 in porous sol-gel glasses, *J. Photochem. Photobiol. A. Chemistry*, **1997**, *109*, 53 - 57.
- [SCH56] H. Schaschek, Bewegungsmechanismus von Wasserdampf in porösen blattförmigen Materialien, *Chemie-Ingenieur-Technik*, **1956**, *28*, 698 - 702.
- [SCH82] H. Schubert, *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1982**.
- [SCH88] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1988**.
- [SCH91] R. Schnabel, P. Langer, Controlled-pore glass as a stationary phase in chromatography, *J. Chromatography*, **1991**, *544*, 137 - 146.
- [SCH02] F. Schlüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, F. Janowski, D. Enke, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2002**, Vol. 3, 1490.
- [SED05] K. Sedlbauer, K. Lenz, Neue Chancen durch neue Techniken - Von der Fachwerksanierung zum Nullenergiehaus, *Neue Chancen - Energietag* **2005**.
- [SED07] K. Sedlbauer, M. Krus, Außendämmung als Problemlösung bei Schimmelpilzbildung, *Ökologie und Gesundheit*, **2007**.
- [SHA13] A. Shaklov, C. Reichenbach, D. Kondrashova, P. Zeigermann, D. Mehlhorn, D. Enke, R. Valiullin, Exploring internal structure of nanoporous glasses obtained by leaching of phase-separated alkali borosilicate glasses, *Chemie Ingenieur Technik*, **2013**, *85*, 1734 - 1741.
- [SHI72] M. Shimbo, Leach-out process of phase separated sodium borosilicate glass, *Ceram. Soc. Japan*, **1972**, *7*, 277 - 283.
- [SHI85\_1] Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome, Tortuosity of microporous glass for gas diffusion, *Sep. Sci. Technol.*, **1985**, *20*, 73 - 84.
- [SHI85\_2] Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome, Calculation methods for multicomponent gas separation by permeation, *Sep. Sci. Technol.*, **1985**, *20*, 445 - 459.

- [SHI87] Y. Shiraishi, L. Gra'na'sy, Y. Waseda, E. Matsubara, Viscosity of glassy Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> system, *J. Non-Cryst. Sol.*, **1987**, 95/96, 1031 - 1038.
- [SIG01] F. A. Sigoli, Y. Kawano, M. R. Davolos, M. Jafellici Jr., Phase separation in pyrex glass by hydrothermal treatment: evidence from micro-Raman spectroscopy, *J. Non-Cryst. Sol.*, **2001**, 284, 49 - 54.
- [SIM74] J. H. Simmons, S. A. Mills, A. Napolitano, Viscous flow in glass during phase separation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1974**, 57, 109 - 117.
- [SIM12] N. Simsek Kus, Organic reactions in subcritical and supercritical water, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 949 - 958.
- [SIN85] K. S. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603 - 619.
- [SKA58] W. Skatulla, W. Vogel, H. Wesel, Über Phasentrennung und Borsäureanomalie in einfachen Natriumborat- und technischen Alkaliborosilikatgläsern, *Silikattechnik* 9, **1958**, 2, 51 - 62.
- [SKR79] V. P. Skripov, A. V. Skripov, Spinodal decomposition (phase transition via unstable states), *Sov. Phys. Usp.*, **1979**, 22, 389 - 410.
- [SMO06] M. Smoluchowski, Zur kinetischen Theorie der brownischen Molekularbewegung und der Suspensionen, *Annalen der Physik*, **1906**, 326, 756 - 780.
- [SPA77] S. Spauszus, D. Schnapp, *Glas allgemeinverständlich*, 1. Auflage, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, **1977**.
- [SPO99] E. Spohr, C. Hartnig, Water in Porous Glasses: A computer simulation study, *J. Mol. Liq.*, **1999**, 80, 165 - 178.
- [STO10] D. Stoltenberg, A. Seidel-Morgenstern, D. Enke, Mesoporöse Glasmembranen als Modellsystem zur Untersuchung durch poröse Medien, *Chemie Ingenieur Technik*, **2010**, 6, 829 - 835.
- [STR38] I. N. Stranski, L. Krastanov: Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander, *Sitzungsbericht Akad. Wiss. Wien. Math.-Naturwiss.*, **1938**, 146, 797 - 810.
- [STR01] H. Strunz, E. H. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables*, 9. Auflage, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **2001**.
- [STR09] H.-J. Streeman, M. van Belleghem, A. Janssens, M. de Paepe, Coupled simulation of heat and moisture transport in air and in porous materials for the assessment of moisture related damage, *Buil. Environ.*, **2009**, 44, 2176 - 2184.
- [SUN08] Y. Sun, Y. Wang, Y. Lu, T. Wang, G. Luo, Subcritical water treatment: a simple method to prepare porous glass with a core-shell structure, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, 91, 103 - 109.



- [SUK97] V. I. Sukhanov, A. Kursakova, S. A. Kuchinski, E. R. Gavrilyuk, T. W. Zerda, Sol-gel porous glass as holographic medium, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1997**, *8*, 1111 - 1114.
- [SUZ08] M. Suzuki, T. Tanaka, Materials Design for the Fabrication of Porous Glass using Phase Separation in Multi-component Borosilicate Glass, *ISIJ International*, **2009**, *48*, 1524 - 1532.
- [TAI84] J. C. Tait, D. L. Mandolesi, H. E. C. Rummens, Viscosity of melts in sodium borosilicate system, *Phys. Chem. Glasses*, **1984**, *25*, 100 - 104.
- [TAK79] T. Takamori, M. Tomozawa, Viscosity and microstructure of phase-separated borosilicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1979**, *62*, 373 - 377.
- [TAK96] T. Takahashi, Y. Yanagimoto, T. Matsuoka, T. Kai, Hydrogenation activity of benzenes on nickel catalysts supported on porous glass prepared from borosilicate glass with small amounts of metal oxides, *Microporous Mater.*, **1996**, *6*, 189 - 194.
- [TAK97] T. Takahashi, S. Iwaishi, Y. Yanagimoto, T. Kai, Hydrogenation of 1-hexenes and 1-octenes over nickel catalyst supported on porous glass prepared from borosilicate glass, *Korean J. Chem. Eng.*, **1997**, *14*, 459 - 463.
- [TAK00] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst, *Catal. Lett.*, **2000**, *67*, 135 -137.
- [TAK01] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Yabuki, Silica-Alumina Catalyst with Bimodal Pore Structure Prepared by Phase Separation in Sol-Gel Process, *J. Catal.*, **2001**, *200*, 197 - 202.
- [TAM33] G. Tammann, Der Glaszustand, *Leipzig*, L. Voß, **1933**.
- [TAN84] H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, H. Nagasawa, N. Matsuda, T. Einishi, Precipitation of colloidal silica and pore size distribution in high silica porous glass, *J. Non-Cryst. Sol.*, **1984**, *65*, 301 - 309.
- [THO94] M. Thommes, G. H. Findenegg, Pore condensation and critical-point shift of a fluid in controlled-pore glass, *Langmuir*, **1994**, *10*, 4270 - 4277.
- [TIL07] J. Tiller, Selbststerilisierende Oberflächen, *Nachr. Chem.* **2007**, *55*, 499.
- [TIT75] G. I. Titova, T. M. Burkat, D. P. Dobychn, Acid leaching kinetics of sodium borosilicate glasses, *Fiz. Khim. Stekla*, **1975**, *1*, 186 - 189.
- [TOM90] M. Tomozawa, V. McGahay, J. M. Hyde, Phase separation of glasses, *J. Non-Cryst. Sol.*, **1990**, *123*, 197 - 207.
- [TOM92] M. Tomozawa, S. Sridharan, Origin of viscosity increase of phase-separated borosilicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, *75*, 3103 - 3110.
- [TOQ11] G. Toquer, C. Delchet, M. Nemeč, A. Grandjean, Effect of leaching concentration and time on the morphology of pores in porous glasses, *J. Non-Cryst. Sol.*, **2011**, *357*, 1552 - 1557.

- [TRE00] L. Tremblay, S. M. Socol, S. Lacelle, Simple views on critical binary liquid mixtures in porous glass, *Am. Phys. Soc. Phys. Rev. E.*, **2000**, 62, 656 - 659.
- [TRI\_vit] Trisoplac © www.vitrabio-gmbh.com
- [TSY08] T. A. Tsyganova, T. V. Antropova, O. V. Rakhimova, Influence of the composition of alkali borosilicate glass and leaching solution on the structure of nanoporous glasses, *Glass Phys. Chem.*, **2008**, 34, 224 - 226.
- [TYW91] J. Tywoniak, J. Prazak, T. Slonc, F. Peterka, Feuchtemessung mittels Neutronenradiographie, *Bautenschutz und Bausanierung*, **1991**, 2, 20 - 23.
- [VAR94] A. K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, *Academic Press New York*, **1994**.
- [VEN91] B. I. Venzel, L. G. Svatovskaya, S. P. Zhdanov, Effect of two-stage treatment of two-phase sodium borosilicate glasses on the structure of porous Glass obtained from them, *Fizika i Khimiya Stekla*, **1991**, 17, 921 - 927.
- [VEN94] B. I. Venzel, L. G. Svatovskaya, Structure of porous glasses and the possibility of other variation control, *Optica Applicata*, **1994**, 24, 5 - 11.
- [VEN98] B. I. Venzel, L. G. Svatovskaya, I. M. Mel'nikova, Influence of the concentration and nature of strong mineral acid on the leaching rate of two-phase sodium borosilicate glasses, *Glass. Phys. Chem.*, **1998**, 24, 133 - 137.
- [VIN08] A. Vinke, G. Marbach, J. Vinke, *Chemie für Ingenieure, 2. Auflage*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **2008**, 134 - 136.
- [VOG62] W. Vogel, K. Gerth, Symposium on nucleation and crystalization in glasses and melts, *Amer. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio, **1962**.
- [VOG85] W. Vogel, Chemistry of Glass, *Amer. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio, **1985**.
- [VOG92] W. Vogel, *Glas Chemie, 3. Auflage*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New-York London Paris Tokyo Hong-Kong Barcelona Budapest, **1992**.
- [VOI54] E. M. Voigt, R. H. Tomlinson, The determination of pore size distribution and surface area from adsorption isotherms, *Can. J. Chem.*, **1954**, 33, 215 - 231.
- [VOL26] M. Vollmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Z. phys. Chem.*, **1926**, 119, 277 - 301.
- [VOL61] M. B. Volf, Technical Glasses, *Sir Isaac Pitmanns & Sons, London*, **1961**, 176 - 209.
- [VPG7930] Vycor Brand Porous Glass 7930, *Corning Incorporated, New York*, **2001**.
- [VS2014] <http://www.vs24.de/Hausbau/Energiesparhaus/energiesparhaus.html>, November **2014**.

- [WAA90] J. D. van der Waals, *Z. Phys. Chem.*, **1890**, 5, 133.
- [WAA08] J. D. van der Waals, P. Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik, 1. Ed., *Maas and van Suchtelen, Amsterdam*, **1908**.
- [WAL03] G. Walter, R. Kranold, D. Enke, G. Goerigk, Small-angle X-ray scattering characterization of porous glasses, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 592 - 596.
- [WAT88] C. J. Watkinson, J. H. K. Elvidge, Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Glasflocken, *EP 0289240 A1*, **1988**.
- [WIL99] E. K. Wilson, Bridging Chemistry and Engineering, *Sci./Technol.*, **1999**, 77, 24 - 32.
- [WIN97] K. Winter, M. Krus, H. M. Künzel, Feuchtetransport in feinporigen Materialien, *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzungen*, **1997**, 1, 15 - 28.
- [WIT08] T. Witoon, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, Synthesis of bimodal porous silica from rice hulk ash via sol-gel process using chitosan as template, *Mater. Lett.*, **2008**, 62, 1476 - 1479.
- [WOL82] F. Wolf, W. Heyer, Dilatometrische Untersuchungen zur Thermostabilität von porösen Gläsern mit unterschiedlichen Struktur- und Textureigenschaften, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, 489, 217 - 226.
- [WRI12] A. C. Wright, G. Dalba, Borate versus silicate glasses: why are they so different? *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, **2012**, 51, 233 - 265.
- [WUF110] WUFI, Wärme und Feuchte Instationär, Pro 5,0 Fraunhofer Institut für Bauphysik, Holzkirchen, Version **2012**.
- [WUJ07] J. Wu, X. Li, W. Du, C. Dong, L. Li, Preparation and characterization of bimodal porous alumina-silica and its application to removal of basic nitrogen compounds from light oil, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2233 - 2240.
- [XAV00] M. P. Xavier, B. Vallejo, M. D. Marazuela, M. C. Moreno-Bondi, F. Baldini, A. Falai, Fiber optic monitoring of carbamate pesticides using porous glass with covalently bound chlorophenol red, *Biosensors Bioelectron*, **2000**, 14, 895 - 905.
- [YAZ99] T. Yazawa, K. Kuraoka, W.-F. Du, Effect of Cooling Rate on Pore Distribution in Quenched Sodium Borosilicate Glasses, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 9841 - 9845.
- [YEW78] C. H. Yew, P. N. Jogi, The determination of Biot's parameters for sandstones, *Experimental Mechanics*, **1978**, 18, 167 - 172.
- [ZAR90] J. Zarzycki, Structural aspects of sol-gel synthesis, *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, 121, 110 - 118.
- [ZIM57] J. R. Zimmerman, W. E. Brittin, Nuclear-magnetic-resonance studies in multiple-phase systems-lifetime of a water molecule in an adsorbing phase of silica gel, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 1328 - 1333.

- [ZHA89] C. Zhang, R. Ye, Effects of  $V_2O_5$  on Phase separation and leaching of  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ -glasses, *J. Non.-Cryst. Solids*, **1989**, 112, 244 - 250.
- [ZHA04] Z. Zhang, R. G. Reddy, Experimental determination and modeling of  $Na_2O-SiO_2-B_2O_3$  melts viscosities, *High Temperature Materials and Processes*, **2004**, 23, 247 - 259.
- [ZHD56] S. P. Zhdanov, Structure of porous glasses according to the adsorption data, *Trudy Gos. Opt. Inst.*, **1956**, 145, 86 - 92.
- [ZHD58] S. P. Zhdanov, The structure of glass from the results of studies of the structure of porous glasses and films, *Structure of Glass, Proc. Conf.*, **1958**, 125 - 134.
- [ZHD89] S. P. Zhdanov, Porous glasses - silica adsorbents with finely regulated parameters of their structure, *Zhurnal Vses. Khim. Obva im. D.I. Mendeleeva*, **1989**, 34, 298 - 307.
- [ZHU11] Z. Zhou, M.-C. Wang, J. Han, F. Xu, X. Hzaio, Effect of heat treatment on  $7Na_2O-23B_2O_3-70SiO_2$  glass, *Ceramics International*, **2011**, 37, 1769 - 1773.

### Danksagung

Nach Abschluss meiner Dissertation möchte ich mich an dieser Stelle bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerhard SEXTL, der mir ermöglicht hat, meine Promotion am Fraunhofer ISC durchzuführen und mich während der 3,5 Jahre begleitete. Des Weiteren möchte ich ihm auch für die Erstellung des Erstgutachtens danken.

Für die sehr schnelle und unkomplizierte Übernahme meines Zweitgutachtens möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Dirk Enke bedanken. Ebenso gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Willert-Porada, die mein Promotionsprojekt „ForGlas“ begleitet hat und sich auch für die Erstellung meines Zweitgutachtens bereit erklärt hat, jedoch sehr plötzlich verstorben ist.

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Martin Kilo und Herrn Dr. Bernhard Durschang für das interessante und vor allem anwendungsnahe Thema und die hervorragende Betreuung während meiner Promotionszeit. Mit konstruktiven Ratschlägen und immer einem offenen Ohr, sowohl im wissenschaftlichen Bereich, bei den Projekten, aber auch bei der Erstellung und Verbesserung der Arbeit, haben sie einen großen Anteil zum Gelingen beigetragen.

Meiner gesamten Arbeitsgruppe „Glas“ möchte ich für die immer angenehme, hilfsbereite und vor allem freundschaftliche Atmosphäre danken. Es war nicht nur ein Umfeld, in dem ich sehr viel dazulernen durfte, sondern auch sehr viel Spaß an meiner Arbeit hatte. Besonders danke ich Peter Michel für die Glasschmelzen und unzählige Stickstoffsorptionsuntersuchungen, ebenso Katharina Durschang und Gudrun Leopoldsberger für die schöne, gemeinsame Zeit im Labor.

Für die Hilfe bei der Präparation meiner häufig nicht allzu einfachen Proben konnte ich immer auf Stefan Senger und die anderen aus meiner Gruppe zählen. Auch hierfür gilt mein Dankeschön!

Ebenso möchte ich mich bei den anderen beiden Doktoranden in meiner Gruppe Anika Deinhardt und Melanie Müller für die schöne Zeit bedanken. Nicht nur ein guter wissenschaftlicher Austausch, sondern auch die eine oder andere Ablenkung haben meine Promotion zu einer Zeit werden lassen, die ich nicht missen möchte.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des ISC, die mir immer gute Kollegen waren und mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Hier ist auch Richard Olsowski für die Durchführung der DTA- und DSC-Messungen und Karin Fischer für die Korrektur meiner Summary zu nennen.

Aber auch außerhalb des Fraunhofer ISC gilt es DANKE zu sagen:

Bei der Universität Bayreuth, vor allem bei Dr. Andreas Rosin und Kanat Kyrgyzbaev, für die Herstellung der Glasflakes und bei Herrn Bernd Gassenfeit für die Simulationen. Bedanken möchte ich mich auch bei der Firma KeimFarben GmbH (Dr. Franz Heiberger, Florian Zimmerly) für die gute Zusammenarbeit und die Möglichkeit, zwei Wochen vor Ort die Welt der Farben und Putze noch näher kennenzulernen.

Ganz zum Schluss gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, meiner Familie und Freunden, die alle auf ihre eigene Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.