

Grundversuch 1 (Praktikum Nichtmetallische Werkstoffe)

Dieser Versuch soll einerseits die chemischen Hintergründe der Pulverherstellung vermitteln, andererseits soll er an zwei praktischen Beispielen – Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid und engverteiltem, kugelförmigem Silica– zeigen, wie solche Pulver hergestellt werden.

1. Pulversynthese

1.1. Anwendungsform Pulver

Klassische Keramiken werden immer aus Pulvern durch Verdichten und Sintern geformt. Auch technische Keramiken werden in den meisten Fällen aus pulverförmigen Rohstoffen gefertigt.

1.2. Rohstoffe

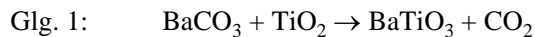
Die Rohstoffe, welche in der Keramikindustrie zur Herstellung von Grob- und Feinkeramik verwendet werden, sind natürlicher Herkunft. Für Porzellan beispielsweise sind dies Kaolin, Quarz, Feldspat. Nur selten kommen diese Mineralien so rein vor, dass sie sich zur Herstellung technischer Keramiken eignen würden. Andere kommen überhaupt nicht vor (YSZ, SiC, Si₃N₄...).

Die meisten Rohstoffe für technische Keramiken werden industriell hergestellt. Sie zeichnen sich durch hohe Reinheit, wohl definierte Korngrösse und Homogenität aus.

1.3. Herstellungsverfahren [vgl. Ingenieurkeramik-Skript]

Die heute üblichen Herstellverfahren für keramische Pulver werden eingehender im Skript beschrieben. Hier sei nur noch einmal kurz die Klassifizierung wiederholt:

Reaktionen im festen Zustand



Hochtemperatur-Supraleiter (YBCO, BSCCO)

Abscheidung aus einer Lösung

Fällung, z.B. Bayer-Prozess (Al₂O₃)

Kofällung, z.B. dieser Versuch YSZ

Sol-Gel-Prozess, z.B. dieser Versuch Stöber-Silica

Abscheidung aus der Gasphase

Zersetzung elementorganischer Verbindungen, z.B. bei der Synthese von Siliciumcarbid aus Methylsilanen.

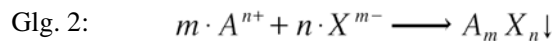
2. Kofällung

2.1. Anforderungen an eine Kofällung

Bei einer Kofällung sollen die Ionen gleichmässig im Niederschlag verteilt sein. Das Lösungsprodukt muss dafür für beide Kationen gleichzeitig überschritten werden, damit es zur Fällung kommt. Dies bedingt, dass der pH dementsprechend gewählt wird. Besonders Yttriumoxid ist deutlich weniger stabil als das gefällte Zirkonoxid und löst sich bereits unterhalb einem pH von 6 vollständig auf. Idealerweise wird für eine Fällung ein pH in der Nähe des IEP des zu erhaltenden Produktes angestrebt, weil dort Oxide am stabilsten ist (basische und saure Eigenschaften des Pulvers heben sich auf).

2.2. Löslichkeit von Salzen

Für eine Fällung muss die Löslichkeitsgrenze der Salze überschritten werden.



Damit ist das Reaktionsgleichgewicht:

$$\text{Glg. 3: } K = \frac{[A_m X_n]}{[A]^m [X]^n}$$

Da das gefällte Produkt $A_m X_n$ nicht in der selben Phase vorliegt (es kann nicht als «Konzentration» beschrieben werden) wird/ darf es nicht berücksichtigt werden. Das Lösungsgleichgewicht wird analog zu GLG. 3 durch die Löslichkeitsprodukt L beschrieben:

$$\text{Glg. 4: } L = [A]^m [X]^n \quad \text{Löslichkeitsprodukt}$$

oder logarithmiert.

$$\text{Glg. 5: } pL = -\log L = m \cdot \log[A] - n \cdot \log[X]$$

2.3. pH-Abhängigkeit der Löslichkeit

Liegt ein Edukt im Überschuss vor, so kann das Grenzgleichgewicht damit einfach beschrieben werden. Wenn das Anion wie hier OH^- ist

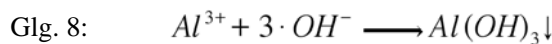
und mit dem pH der Lösung zusammenhängt, so kann die Löslichkeit sich in einem engen pH-Bereich stark verändern. Für das Kation nimmt die Grenzlöslichkeit pH-abhängig mit der Steigung $-n/m$ zu.

$$\text{Glg. 6: } pH + pOH = 14$$

Die pH-abhängige Grenzlöslichkeit von $[A] = [OH^-]$ ist dann mit $\log X = \log[OH^-] = pH - 14$

$$\text{Glg. 7: } \log[A] = \frac{1}{m} \log L - \frac{n}{m} (pH - 14) = -\frac{1}{m} \cdot pL - \frac{n}{m} (pH - 14)$$

Beispiel: Für $Al(OH)_3$ gilt



Dies bedeutet bei einem L von $10^{-33} (\text{mol/l})^4$ (25°C) und einem pH von 4 eine Grenzlöslichkeit von $[Al^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, bei pH 3 sind es bereits 1 mol/l. Unter basischen Bedingungen sind solche Salze nicht unbedingt stabiler. Für den Fall $Al(OH)_3$ wird dort der Komplex $[Al(OH)_4]^-$ gebildet, der auch wieder löslich ist, was mit den Lewis-sauren Eigenschaften von Al^{3+} zusammenhängt.

2.4. Lewis-Säuren/-Basen Konzept: Wann/ Warum sind Oxide schwerlöslich?

Reaktionen mit Lewis-Säuren oder Basen müssen gesehen werden als Reaktion zwischen gefüllten Orbitalen von Molekülen/Ionen mit leeren Orbitalen unter Bindungsbildung. Für die Lewis-Säuren oder Basen wird diese Bindung allerdings reversibel gebildet.

Das Lewis-Säuren/-Basen Konzept betrachtet Wechselwirkungen zwischen freien und besetzten Orbitalen. Nichtbindende Elektronenpaare eines Moleküles oder Ions sind energetisch eher ungünstig, weil sie eine negative Ladung bedeuten, welche nicht durch eine Bindung stabilisiert wird. Um stabiler zu werden, können Atome/ Moleküle mit nichtbindenden Elektronenpaaren («hat e^- ») zum Beispiel durch Binden eines H^+ («will e^- ») stabilisiert werden. Moleküle/ Atome mit nichtbindenden Elektronenpaaren werden Basen genannt (gegenüber H^+ basische Moleküle heißen Brønsted-Basen; allgemeiner Begriff ist die Lewis-Base), Moleküle/ Atome mit der Fähigkeit nichtbindende Elektronenpaare zu stabilisieren sind Säuren (H^+ ist eine Brønsted-Säure; $AlCl_3$ kann ebenfalls nichtbindende Elektronenpaare stabilisieren: Lewis-Säure).

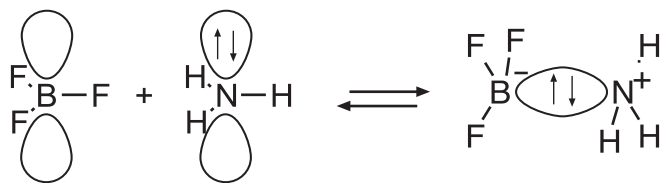


ABB. 1: Unter Bildung einer neuen Bindung –entsprechend einem gemeinsamen Orbital– reagiert ein nichtbindendes Molekül-orbital einer Lewis-Base reversibel mit dem freien Orbital einer Lewis-Säure. Die beiden Spezies müssen nicht geladen sein.

Die Orbitale von hoch geladenen Lewis-Säuren können nichtbindende Orbitale besser stabilisieren als schwache. Die «Stärke» einer solche Säure/ Base wird normalerweise durch die Grösse des Ions verursacht: kleiner Durchmesser und/oder hohe Ladung. Starke Lewis-Säuren sind: Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , (Li^+) , Starke Lewis-Basen (Anionen sind generell grösser als Kationen) sind vor allem: F^- , OH^- , O^{2-} . Eher schwache Lewis-Säuren sind: Na^+ bis Cs^+ .

Werden starke Lewis-Säuren und starke Lewis-Basen zusammengegeben, so sind die Interaktionen gross und Wasser vermag die Ionen nicht mehr zu hydratisieren: sie fallen aus. Werden hingegen starke Lewis-Säuren mit schwachen Lewis-Basen zusammengegeben, so sind die Teilchen deutlich besser löslich, weswegen Nitrate (grosses Anion, niedrige Ladung) und auch Chloride (Ausnahmen vgl. KAP. 2.5) generell leichtlöslich sind. Phosphate (zwar grosses Anion, aber hohe Ladung, -III) sind eher schwerlöslich.

Wenn hochgeladene Kationen wie Zr^{4+} –eine starke Lewis-Säuren– in die starke Lewis-Base OH^- gegeben werden, kommt es zur Fällung.

2.5. *Harte und weiche Säuren: Das HSAB-Konzept oder Warum ist AgCl schwerlöslich?*^a

Das oben erläuterte Ladungskonzept kann nicht erklären, warum AgCl schwerlöslich ist: Ag^+ ist kleiner als Na^+ , eher vergleichbar mit Li^+ , und

a. *Römpp's Lexikon der Chemie: HSAB-Prinzip*

»Das HSAB-Prinzip («hard and soft acids and bases») ist ein «Prinzip, wonach «harte» Säuren bevorzugt mit «harten» Basen reagieren. Die «Härte» (entspricht einer hohen lokalen Ladungskonzentration) oder die Weichheit (entspricht einer leichten Verschiebbarkeit einer Elektronenwolke) einer Säure bzw. Base kann nicht quantitativ erfasst, sondern nur in der qual. Reihung verschiedener Säuren und Basen untereinander angegeben werden. Harte Säuren sind demnach v.a. kleine und hochgeladene Kationen, weiche dagegen Verbindungen oder Ionen mit hoher Elektronenaffinität, grossem Ionenradius und hoher Polarisierbarkeit. Harte Basen besitzen eine hohe Elektronenaffinität, einen kleinen Ionenradius und eine grosse Ladung. Weiche Basen sind v.a. durch grosse Ionenradien und hohe Polarisierbarkeit gekennzeichnet. Die Reaktionen harter Säuren mit harten Basen reagieren v.a. auf die Ladung (die Ladung des nichtbindenden Orbitales wird durch die Gegenladung stabilisiert), während die weich-weiche Wechselwirkung orbitalkontrolliert abläuft (es kann mehr als nur das nichtbindende Orbital interagieren)...«

eigentlich sollte es deswegen mindestens so gut in Wasser löslich sein wie NaCl (20°C: 26,5%) oder LiCl (20°C: 64%). Der Unterschied von Ag^+ zu den anderen Kationen liegt in der «grösseren Polarisierbarkeit des Kations» resp. der Energie der zur Verfügung stehenden freien Orbitale. Die freien Orbitale der Alkalimetalle (s^0) bei der Besetzung mit Elektronen ergibt wenig Energiegewinn, weil die Stabilisierung des nichtbindenden Elektronenpaares bei Natrium vor allem auf der Ladung des Kations beruht (Ladung wird auf kurze Distanz neutralisiert). Bei Ag^+ (Elektronen-Konfiguration: s^0d^{10} !) werden jedoch nicht nur das freie Orbital besetzt, sondern die Elektronen des nichtbindenden Orbitales werden regelrecht verschoben. Die Interaktion mit einem nichtbindenden Elektronenpaar eines Anions ergeben deswegen für Ag^+ einen deutlich grösseren kovalenten Anteil. Besonders günstig sind Anionen, die sich «gut» polarisieren lassen, also solche, die gross sind und/oder eine grosse negative Ladung haben wie etwa (Cl^-), Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} , CN^- . Es wird im Gegensatz zu den nicht polarisierbaren «harten» Kationen von polarisierbaren, «weichen» Kationen gesprochen. Parallel dazu sind die typische «weichen» Kationen: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} . Die «weichen» Ionen sind generell eher unten im Periodensystem zu finden.

Wegen dieses kovalenten Anteils sind solche Salze generell schwerlöslich (AgCl bei 20°C: $1.61 \cdot 10^{-4}$ %; $L = 1.61 \cdot 10^{-10} (\text{mol/l})^2$; AgI : $1.5 \cdot 10^{-16} (\text{mol/l})^2$).

Im nachfolgenden Versuch wird der Auswaschungsgrad von YSZ durch Bestimmen der Chlorid-Konzentration mit Ag^+ bestimmt, welches aus obenstehenden Gründen schwerlöslich ist.

3. Synthese von stabilisiertem Zirkonoxid-Pulver durch Kofällung

3.1. TZP (Yttrium-stabilisiertes Zirkonia)

Zirkonoxidkeramiken zeichnen sich insbesondere durch chemische Inertheit, Härte und hohe Warmfestigkeit aus. Die hohe Ionenleitfähigkeit bei höheren Temperaturen wird in Brennstoffzellen (Feststoffelektrolyt) und Sauerstoffsensoren genutzt.

Hervorragende mechanische Eigenschaften (hohe Festigkeit, Bruchzähigkeit) werden durch Stabilisierung der Hochtemperatur-Modifikationen (kubisch und tetragonal) erreicht. Solche umwandlungsverstärkten Keramiken werden als Konstruktionswerkstoffe im Maschinenbau, als Biokeramiken und als Schneidwerkstoffe verwendet.

3.2. Stabilisiertes Zirkonoxid

Bei Sintertemperaturen von 1600°C ist die stabile Modifikation des reinen Zirkonoxids die tetragonale Modifikation. Beim Abkühlen wandelt sich diese bei 1170°C martensitisch in die monokline um. Da dies mit einer Volumenzunahme um 3,5% verbunden ist, würde jedes Bauteil aus reinem Zirkonoxid beim Abkühlen zerstört werden.

Die Umwandlung tetragonal - monoklin wird in Mischkristallen (feste Lösungen von Y_2O_3 , MgO oder CaO in ZrO_2) zu tieferen Temperaturen verschoben (teilstabilisiertes Zirkonoxid) und bei hohen Anteilen wird das Auftreten der tetragonalen Phase vollständig unterdrückt (Vollständig stabilisiertes Zirkonoxid).

Im FSZ (Fully Stabilized Zirconia) liegt die kubische Kristallstruktur vor, die nur durch eine diffusionsgesteuerte Umwandlung in die thermodynamisch stabile monokline Phase umgewandelt werden kann. Da dies aus kinetischen Gründen nicht möglich ist, bleibt die Umwandlung aus.

Im System $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ tritt bei 3-8 mol-% Y_2O_3 ein Mischgefüge aus kubischer und tetragonaler Phase auf (siehe Phasendiagramm). Der Grenzfall 3 mol-% Y_2O_3 führt bei einer Sintertemperatur von $1600^\circ C$ zur Bildung eines Gefüges, das ausschliesslich aus tetragonaler Phase besteht (Tetragonal Zirconia Polycrystals, TZP).

Mit zunehmendem Y_2O_3 Gehalt nimmt der Anteil kubischer Phase zu und führt bei 6-8 mol-% zu einem Gefüge in dem tetragonale Linsen in einer kubischen Matrix eingebettet sind.

Diese tetragonalen Linsen bzw. Körner sind thermodynamisch metastabil, d.h. dass eine Umwandlung auf Grund der Aktivierungsenergie erst beim Aufwenden einer ausreichend hohen Temperatur eintritt. Diese ist Abhängig vom Gefüge, kann aber erst ab ca. $1500^\circ C$ thermisch aktiviert werden.

Linsen und Körner können jedoch auch spannungsinduziert umklappen, wenn z.B. durch Risse lokale Stresskonzentrationen auftreten. Ist nun die umklappende Linse oder das Korn klein genug, so dass die Matrix die Spannungen, die beim Umwandeln in die monokline Phase entstehen, aufnehmen kann (Volumenzunahme 3,5%), so wird durch die Gegenspannungen in der Matrix der Riss gestoppt. Bei zu grossen Linsen oder Körnern wird durch die Umwandlung die zulässige Dehnung überschritten und das Bauteil zerstört.

Diese Wirkung der Umwandlungsverstärkung ist nicht nur auf eine Zirkonoxid-Matrix beschränkt, sondern kann auch in anderen Keramiken genutzt werden. Das ZTA (Zirconia Toughened Alumina) ist ein Beispiel dafür. Die Alumina Matrix weist einen hohen E-Modul und sehr grosse Härte auf, deren Zähigkeit durch das Einbringen der tetragonalen ZrO_2 -Körner erhöht wird. ZTA wird u.a. als Schneidkeramik verwendet.

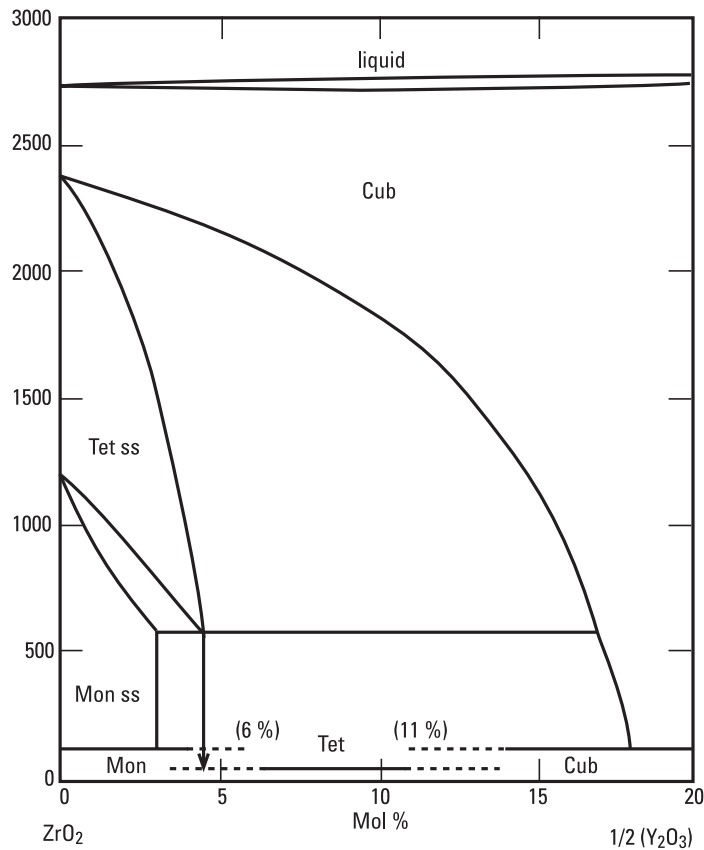


ABB. 2: Phasendiagramm des Systems ZrO₂/Y₂O₃

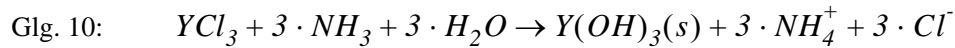
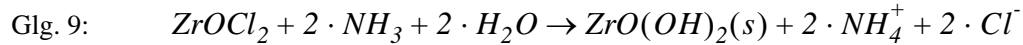
3.3. Kofällung

Unter Kofällung versteht man die gleichzeitige Fällung von zwei oder mehr Ionen. Die Vorteile der Kofällung sind u.a. eine hohe Reinheit der Pulver und die homogene Verteilung der Komponenten auf atomarer Ebene. Stabilisiertes Zirkonoxid kann also durch die gleichzeitige Fällung von Zr⁴⁺ und der stabilisierenden Kationen aus einer wässrigen Salzlösung dargestellt werden. Voraussetzung dafür ist, dass die Oxide beider Kationen müssen im gleichen pH-Bereich ausfallen. Die Fällungsreaktion führt üblicherweise zu unlöslichen Hydroxyden, Carbonaten oder Oxalaten. Der Niederschlag wird von der Lösung getrennt, getrocknet und thermisch zum Oxid zersetzt.

3.4. Aufgabenstellung

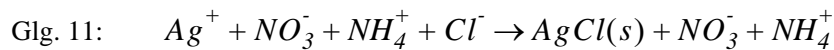
1. Wasserlösliche Zr- und Y-Salze sollen durch Kofällung in alkalischer Lösung in eine sehr homogene Mischung der Hydroxyde überführt werden. Nach dem Trocknen und Kalzinieren soll das stabilisierte Zirkonoxid vorliegen. Die Fällung der Zr- und Y-Kationen als Hydroxyd geschieht aus einer Ammoniak-Lösung. Dazu wird die Lösung der beiden Salze in das Fällungsmittel eingebracht und der pH konstant zwischen pH 8 und pH 10 gehalten. Dies geschieht durch die Zugabe von Ammoniak-Lösung, welche gleichzeitig wegen des pK_s von 9,2 den pH in diesem Bereich belässt. Die folgende Kofällungsreaktio-

nen finden statt: GLG. 9 zeigt die Reaktion für das Zirkon-Kation, GLG. 10 diejenige fürs Yttrium.

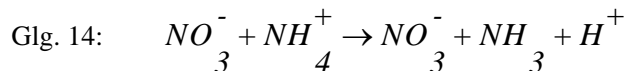
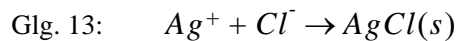


2. Der Niederschlag wird durch Abnutschen chloridfrei gewaschen. Dazu wird der gesamte Niederschlag mit Ammoniak-Wasser aufgeschlämmt und abgenutscht. Der Chloridgehalt des Waschwassers wird mit einer Leitfähigkeitstiteration konduktometrisch bestimmt.

Die Bestimmung des Auswaschungsgrades erfolgt durch Fällung des Chlorides in der Waschlösung mit AgNO_3 :



Die einzelnen Schritte der Fällung lauten wie folgt:



Solange durch die Zugabe der Silbernitrat-Lösung Chlorid gefällt wird, bleibt die Zahl der Ionen konstant - die Leitfähigkeit ändert sich nur wenig. Ist das gesamte Menge an Chlorid gefällt, steigt die Zahl der Ionen und damit die Leitfähigkeit an. Dieser Umschlagspunkt lässt sich aus der graphischen Auftragung der Leitfähigkeit über der AgNO_3 -Menge leicht bestimmen.

Warum wird mit Ammoniak gefällt?

Ammoniak hat einen pK_s von 9,2. Wenn eine starke Base zugegeben wird, so kann der pH bis gegen 14 gehen, wo Salze/Hydroxide wieder löslich werden können, z.B. $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_4^-$. Wird jedoch Ammoniak verwendet, so wird die Base NH_3 zu NH_4^+ protoniert und die normale pH-Gleichung eines Puffers muss erfüllt werden.

Glg. 15:

$$pH = pK_s + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 9,2 + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Sobald NH_4^+ vorhanden ist wird auch bei Fehlzugabe von NH_3 der pH nie wesentlich über 10 gehen.

3.5. Experimentelles Vorgehen

Kofällung für Yttrium-dotiertes Zirkonoxid

1. 22.5g Zirkoniumoxychlorid und 1.7g Yttriumchlorid in ca. 250ml deionisiertem Wasser lösen und die Salzlösung in einen Tropftrichter füllen.
2. 150ml einer 1 %- NH_3 -Lösung bereiten und diese in ein grosses Becherglas füllen. Den pH-Wert bestimmen.
3. Eine 10%- NH_3 -Lösung bereiten und in den zweiten Tropftrichter füllen.
4. Den pH-Wert der Ammoniak-Lösung im Becherglas durch Zugabe 10%-iger NH_3 -Lösung auf PH 9 bis pH 11 einstellen.
5. Innerhalb von ca.15min unter ständigem Rühren die Salzlösung in die Ammoniak-Lösung tropfen. Den pH-Wert durch Zugabe 10%-iger Ammoniak-Lösung konstant halten.
6. Nach vollständiger Zugabe der Salzlösung noch für weitere fünf Minuten rühren. Das Fällwasser abnutschen und den Filterkuchen anschliessend mit ca. 150ml 2%-igem Ammoniak-Wasser aufschlämmen. Wieder abnutschen.
7. Von den Filtraten sind folgende Mengen abzunehmen: (a) Fällwasser 3,0g und (b) erstes Waschwasser 6,0g. Diese Mengen werden durch Abdampfen auf etwa halbes Volumen eingengt (Kapelle!). Beide Lösungen auf 70g mit Reinstwasser auffüllen.
8. Den noch feuchten Filterkuchen wiegen und im Trockenschrank trocknen. Nach vollständiger Trocknung erneut wiegen (nach ca. einem Tag). Den Wassergehalt des Filterkuchens und die Ausbeute bestimmen.
9. Eine 0,1mol/l $AgNO_3$ -Lösung ansetzen und in eine Bürette füllen. Die Titration erfolgt langsam und die Leitfähigkeit ist mindestens in 0,5ml-Schritten aufzuzeichnen. Die Lösung ständig rühren.

4. Sol–Gel–Methode: Synthese von monomodalen Silica-Partikel

4.1. Grundlagen [6][2]

Bei einer Partikel–Synthese werden zwei Stufen durchlaufen: zuerst erfolgt eine Nukleation (Keimbildung) und dann eine Wachstumsphase. Für eine Keimbildung wird wegen der hohen Oberflächenenergie der Nanometer–grossen Keimen eine deutlich höhere «Monomer»–Konzentration benötigt, als für das nachfolgende Wachstum, bei der eine Konzentration knapp oberhalb der Sättigung nötig ist.

Für sehr kleine Kristallite ist die Oberflächenenergie so ungünstig, dass die Moleküle lieber im gelösten Zustand verbleiben. Dennoch gebildete Keime sind nicht stabil und bestrebt zu zerfallen. Erst für grössere Kristallite aus n Molekülen wird die Gesamtenergie positiv. Wenn n_c (die kritische Anzahl Moleküle, ab welcher die Kristallit–Bildung günstig ist) überschritten wird und ΔG mit n abnimmt, wachsen sie. Keime bilden sich also nur, wenn die kritische Grösse durch thermische Schwankungen übersprungen wird. Wie groß diese Wahrscheinlichkeit ist, hängt von der Übersättigung ab. Steigt die Übersättigung, nehmen die Höhe der Barriere und die kritische Grösse der Keime ab. Mit zunehmender Übersättigung wird schließlich die Bedingung erreicht, bei der sich kritische Keime als Folge von Fluktuationen bilden und zu wachsen beginnen.

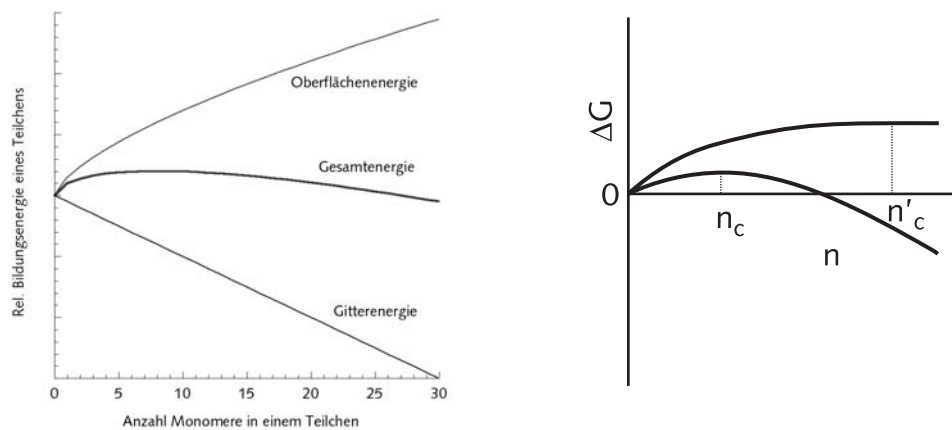


ABB. 3: Änderung der freien Energie für die Bildung eines Keimes aus n Molekülen. Die Keimenergie setzt sich zusammen aus der Gitterenergie und der ungünstigen Oberflächenenergie. Da die Summe bei sehr kleinen Teilchen sehr ungünstig ist, können Teilchen unterhalb dieser Grösse nicht wachsen. Kristallite die weniger als die kritische Anzahl Moleküle n_c besitzen, lösen sich –unter Energiegewinn– wieder auf. Je nach Oberflächenenergie ist n_c grösser oder kleiner. Rechts wird das Verhalten zweier Polymer mit unterschiedlichen Oberflächenenergien gezeigt.

Da Teilchen mit hoher Oberfläche eine andere Bildungsenergie haben, haben sie auch ein anderes Löslichkeitsprodukt. Keime können deshalb nur in übersättigten Lösungen entstehen.

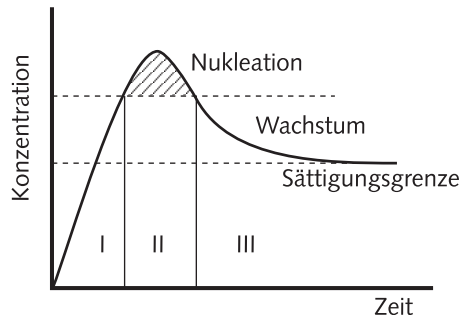


ABB. 4: Die Fällung eines Pulvers aufgrund eines Sol–Gel Prozesses, bei welchem die Monomer–Konzentration wobei die Kiesselsäure–Konzentration laufend ansteigt. Voraussetzung für die Bildung neuer Keime ist das Überschreiten der kritischen Konzentration. Die Konzentration nimmt dann durch Ausfällen ab, bleibt aber immer leicht über der Löslichkeitsgrenze (Sättigungsgrenze), welche der Löslichkeit grobdispenser Teilchen entspricht.

4.2. *Monodisperse Pulver*

Für die Bildung von engverteiltem Pulver gilt folgendes Prinzip:

Der Versuch soll so durchgeführt werden, dass die gesamte Keimbildung in möglichst kurzer Zeit stattfindet, dann soll das zusätzlich Monomer so langsam zu gegeben werden, dass es die Keime findet, ohne dass dabei die Lösung übersättigt wird, was wiederum neue kleine Keime erzeugen würde.

Die Hydrolyse von Silica nach der Stöber–Methode kann deswegen zu engverteiltem Pulver mit kugeliger Gestalt führen.

4.3. *Warum entsteht bei der Hydrolyse von Tetraethoxysilan bei tiefem pH ein Gel und bei hohem ein Sol*

1. Schritt: Hydrolyse

Die Zersetzung von Tetraethoxysilan TEOS in Gegenwart von Wasser wird benutzt um polymere Silikate herzustellen, wobei das gebildete Silikat einen stetigen, langsamen und homogenen Anstieg der Silikat-Konzentration bewirkt, wie sie mit bloßem Zutropfen nicht erreicht werden kann.

Tetraethoxysilan kann über zwei Übergangszustände hydrolysieren. In Base findet wird unter Bildung eines 5-bindigen Si-Atom ein OH- addiert und dann wird nach Umprotonierung eine Alkohol-Gruppe abgespalten. In Säure wird zuerst ein schwach basisches Alkohol-O protoniert und dadurch positiv. Die neutrale Alkohol-Gruppe wird eliminiert und es entsteht ein drei-bindiges Si-Atom. An dieses wird wieder ein Wasser-Molekül addiert. Dieser Schritt wird 3x wiederholt und führt zur vollständig hydrolysierten Kieselsäure.

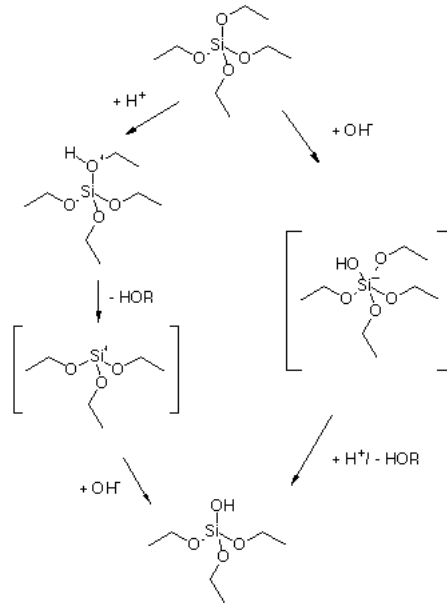


ABB. 5: Die Hydrolyse von Tetraethoxysilan erfolgt katalytisch durch Zugabe von Säure (links) oder Base (rechts)

Aufgrund dieser Mechanismen ist die Kinetik direkt von der Konzentration der Säure oder der Base also pH-abhängig. Wichtig ist auch die Alkohol-Gruppe, welche z.B. bei voluminösen Substituenten die Bildung des 5-fach koordinierten Si-Atoms, also im Basischen stabiler sind.

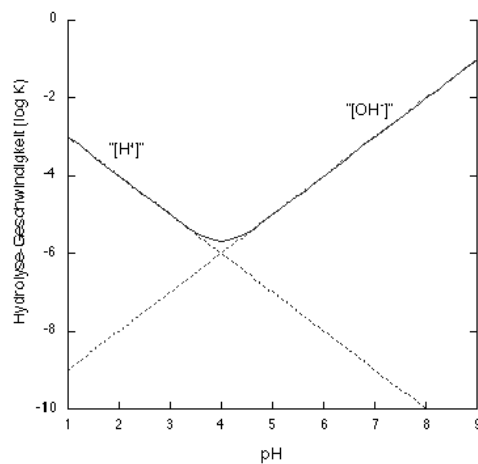


ABB. 6: Die Hydrolyse-Geschwindigkeit hängt vom pH ab und ist im neutralen Bereich eher tief und steigt an im sauren und im basischen Bereich

4.4. Kondensation

Die Polymerisierung der Kieselsäure erfolgt unter Wasserabspaltung, wenn 2 protonierte Silikat-OH sich einander annähern. Anionische Gruppen stossen einander ab, weswegen eine Kondensation im basischen stark verlangsamt ist.

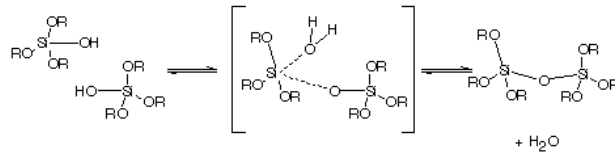


ABB. 7: Kondensierung von Kieselsäure erfolgt in der protonierten Form, ist also bei tiefem pH begünstigt. Bei hohem pH können Silikate wieder aufgelöst werden (Rückreaktion!)

Die Löslichkeit der monomeren Kieselsäure wird bestimmt von der Deprotonierung bei hohem pH, weswegen die Kieselsäure als deprotoniertes, geladenes Teilchen um Potenzen besser löslich ist als bei tiefem pH.

Einfluss des pH auf die makroskopische Kondensatbildung

Bei ausreichend hoher Kieselsäure Konzentration bildet sich entweder ein Gel oder ein Sol. Für deren Ausbildung sind 3 verschiedene Mechanismen verantwortlich:

1. Monomer-Monomer Kondensation: entspricht einer Keimbildung und ist nur bei hohen Kieselsäure-Konzentrationen (oder bei starken Inhomogenitäten bei hohen Hydrolysegeschwindigkeiten und tiefer Kieselsäure-Löslichkeit) möglich. In Gegenwart von Keimen ist sie sekundär.
2. Monomer-Polymer Kondensation: bewirkt ein Wachstum des Polymers um eine Silikat-Einheit. Sie ist eigentlich immer möglich, wird aber wesentlich langsamer mit ansteigendem pH, weil die deprotonierte Kieselsäure von der zunehmend anionischen Ladung mehr und mehr abgestossen wird.
3. Polymer-Polymer Kondensation: ist nur möglich, wenn die Oberflächenladung tief ist, also bei tiefem pH (IEP von Silika liegt bei 3-4)

Bei hohem pH um etwa 11-12 erfolgt ausschliesslich eine Kondensation nach 2. Mechanismus, weil die Löslichkeit des gebildeten Silikates für Mechanismus 1 zu gut ist (kleine Teilchen werden wieder aufgelöst) und für Mechanismus 3 die Abstossung der Teilchen zu gross ist. Ein Sol wird gebildet.

Bei tiefem pH ist einerseits die Löslichkeit der Kieselsäure zu gering. Fast jede Begegnung zweier neutraler Monomere führt zu einer Kondensation. Neben Mechanismus 2 ist auch 3 möglich, weil die Teilchen aufgrund des tiefen IEP einander nicht mehr genügend abstossen. Es wird ein 3-dimensionales Gel gebildet.

Bei ganz hohem pH werden wegen der guten Löslichkeit der Kieselsäure keine polymeren Kondensate gebildet (Rückreaktion der Kondensation).

Es können schöne und regelmässige Silika-Kügelchen nach der Vorschrift von Stöber hergestellt werden, welcher die Hydrolyse und die Kondensation optimiert wurden um einerseits die Hydrolyserate nicht zu schnell erfolgen zu lassen und die Reaktionen 1 und 3 zu unterdrücken, aber trotzdem die Polykondensation nicht zu unterdrücken. Stöber verwendete dafür ein Gemisch von Wasser und Alkohol (Hydrolyserate wird durch die Wasserkonzentration bestimmt) und Ammoniak das den pH auf etwa 11-12 einstellt.

4.5. Kochrezept: Stöber-Silica (Sol-Gel Methode)^b [5]

3,2g (0.28mol/l) Tetraethoxysilan werden zu 5ml gesättigter Ammoniaklösung in 50ml Ethanol gegeben und während 2h leicht gerührt.

Nach der Reaktion wird 2x zentrifugiert und mit Ethanol gewaschen.
Theoretische Ausbeute: 0.92g (100%)

Die synthetisierten Stöber-Partikel sollen für die Teilchengrössenbestimmung im nächsten Versuch verwendet werden (Eigenschaften und Charakterisierungsmethoden Pulvercharakterisierung).

b. Anmerkung: Sol-Gel-Prozess

Beim Sol-Gel-Prozess wird aus zunächst löslichen Verbindungen über eine Zwischenstufe eines Gels schliesslich keramische Massen und Gläser erhalten. So kann zum Beispiel zur Herstellung eines Natriumborsilicat-Glases von einer flüssigen Mischung aus Natriumalkoholaten, Borsäureestern und Kieselsäureestern ausgehen. Die gemeinsame Hydrolyse dieser drei Komponenten führt zu den entsprechenden Hydroxy-Verbindungen NaOH, B(OH)₃ und Si(OH)₄. Aus diesen wiederum bildet sich im anschliessenden Kondensationsschritt durch Wasserabspaltung ein Gel der Zusammensetzung (Na₂O·B₂O₃·SiO₂)·H₂O, das beim abschliessenden «Brennen» in das Glas Na₂O·B₂O₃·SiO₂ übergeht. Ein Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass im Gegensatz zu den klassischen keramischen Prozessen weit homogenere Verteilungen in der Keramik möglich sind.

Ein Nachteil ist der niedrige Gehalt an Endsubstanz und der dadurch entstehende grosse Schrumpf des Geles. Dies wird in der Regel dadurch gelöst, dass das Gel zuerst vorgebrannt wird und erst dann der Formgebungsprozess stattfindet. Hingegen lassen sich mit dem Sol-Gel-Verfahren einfach Oberflächen beschichten.

5. Fragen zur Herstellung von Pulvern

1. Was verstehen Sie unter Kofällung?
2. Welche Salze bringen Sie in Lösung (chem. Formeln)?
3. Wie bestimmen sie den Auswaschungsgrad?
4. Könnten Sie auch andere Basen für die Fällung verwenden?
5. Warum ist Natriumphosphat und NaCl löslich?
6. Warum ist AgCl schwerlöslich?
7. Welche Substanz(en) (chem. Formel) fällen Sie?
8. Warum können Sie den Filterkuchen «waschen»?
9. Wieso ist Stöber-Silica rund und die Partikel-Grösse eng verteilt?
10. Wie können breite Verteilungen entstehen?

6. Literatur

1. I. Stubican, V. S., Hink, R. C. & Ray, S. P. (1978). Phase equilibria and Ordering in the System ZrO_2 - Y_2O_3 . *Journal of the American ceramic society*, 61: 17-21.
2. Overbeek, J. T. G. (1982). "Monodisperse colloidal systems, fascinating and useful." *Advances in Colloid and Interface Science* 15: 251-277. (Review über engverteiltem Pulver)
3. Ring, T. A. (1996). *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*. San Diego, Academic Press.
4. Reed, J. S. (1995). *Principles of Ceramic Processing*. New York, John Wiley and Sons, Inc.
5. Stöber, W., A. Fink, et al. (1968). "Controlled Growth of Monosized Silica Spheres in the Micron Size Range." *Journal of Colloid and Interface Science* 26: 62-69.
6. Sugimoto, T. (2001). *Monodispersed Particles*. Amsterdam, Elsevier.