

Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO₂-Partikel

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

von: Dipl.-Ing. (FH) Thomas Günther

geb. am: 17. September 1973

in: Rudolstadt

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Jürgen Tomas
Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Seidel-Morgenstern

Eingereicht am: 29. Mai 2008

Promotionskolloquium am: 12. Dezember 2008

Für meine Familie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg zwischen Januar 2003 und April 2007.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. habil. Jürgen Tomas, der mir die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit gegeben hat. Ich danke ihm für das in mich gesetzte Vertrauen, seine zahlreichen Anregungen, Hinweise und die Gewährung ausreichend wissenschaftlichen Freiraumes.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Seidel-Morgenstern danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferates.

Ich danke Herrn Dr. rer. nat. W. Hintz und Herrn Dipl.-Math. R. Tykhoniuk, die durch ihre Mitarbeit und Diskussionsbereitschaft wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die stetige Unterstützung und gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei C. Mendel, A. Petrova, V. Yordanova, N. Degen, B. Ebenau, G. Kache und T. Nikolov. Mein Dank gilt ebenso allen anderen Kollegen am Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik und am Institut für Verfahrenstechnik für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen. Die freundschaftliche Zusammenarbeit war eine wesentliche Basis dieser Arbeit.

Ich danke allen Studenten und Praktikanten, die mich während der Zeit am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik mit Interesse und Einsatzbereitschaft unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden. Ohne ihre Unterstützung und ihren Rückhalt wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Theorie der Fällungs- und Kristallisationsprozesse	13
2.1	Keim- und Partikelbildung	13
2.1.1	Löslichkeit und Übersättigung	13
2.1.2	Änderung der freien Enthalpie bei der Keim- und Partikelbildung	17
2.1.3	Homogene primäre Keimbildung	21
2.2	Partikelwachstum	24
2.2.1	Diffusionskontrolliertes Wachstum	24
2.2.2	Einbaulimitiertes Wachstum (Stufenwachstumsmodell)	27
2.2.3	Ostwald-Reifung	29
2.3	Stabilität der Partikel gegen Agglomeration im Verlauf und nach Abschluss der Partikelbildung	30
2.4	Eigenschaften, Herstellung und Einsatz von SiO ₂ -Partikeln	38
2.5	Der Sol-Gel-Prozess	42
2.6	Mechanismus der Partikelbildung und des Partikelwachstums von SiO ₂	43
2.6.1	Ausgangsstoffe und Einfluss des pH-Wertes	43
2.6.2	Hydrolyse und Polykondensation	45
2.6.3	Entstehung der Primärkeime und Aufbau der SiO ₂ -Partikel	50
2.6.4	Modelle zur Partikelbildung durch Keimbildung und Wachstum	52
2.6.5	Modell zur Keimbildung und Wachstum von SiO ₂ in saurem Medium	59
2.6.6	Modelle zur Keimbildung und Wachstum von SiO ₂ in basischem Medium	61
2.6.7	Modelle zur Partikelbildung von SiO ₂ durch Aggregation	67
2.6.8	Empirische Modelle zur Partikelbildung von SiO ₂	73
2.6.9	Leitfähigkeit der Suspension während des Stöber-Prozesses	74
3	Experimentelle Untersuchungen	77
3.1	Versuchsaufbau	77
3.2	Versuchsdurchführung	78
3.3	Messmethoden zur Beschreibung der Partikelentstehung und des Partikelwachstums	79
3.3.1	Leitfähigkeitsmessung	79

3.3.2	Messung des pH-Wertes	81
3.3.3	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	81
3.3.4	Messung der Partikelgröße mit Hilfe der Laserbeugung	84
3.3.5	Messung des Zeta-Potentials mit der Laser-Doppler-Elektrophorese	86
3.3.6	Charakterisierung der Partikelmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie	87
3.3.7	BET-Adsorptionsanalyse	89
4	Einfluss der Prozessparameter auf die Kinetik der Bildung der SiO ₂ -Partikel	92
4.1	Löslichkeit der Kieselsäure	92
4.2	Einfluss der relativen Übersättigung	94
4.3	Einfluss der Reaktionstemperatur	98
4.4	Einfluss der Katalysatorkonzentration	102
4.5	Einfluss des Lösungsmittels	107
4.6	Einfluss des Dosiervolumenstromes des Tetraethylorthosilikates	110
4.7	Einfluss des Zeta-Potentials auf die Stabilität	112
4.8	Fehlerbetrachtung	114
4.9	Keimpartikel-Wachstumsmethode (seeded growth)	116
4.10	REM-Aufnahmen zur Überprüfung der Messergebnisse der dynamischen Lichtstreuung	127
4.11	Ergebnisse der Gasadsorptionsanalyse	131
5	Modellierung der Kinetik der Partikelbildung der SiO ₂ -Partikel	133
5.1	Kinetik des TEOS-Abbaus beim Wachstum der SiO ₂ -Partikel	133
5.1.1	Umsetzung des TEOS bei Veränderung der relativen Übersättigung	133
5.1.2	Umsetzung des TEOS bei Veränderung der Temperatur	137
5.1.3	Umsetzung des TEOS bei Veränderung der Katalysatorkonzentration	139
5.1.4	Umsetzung des TEOS bei Veränderung des Co-Lösungsmittels	142
5.1.5	Umsetzung des TEOS bei Veränderung des Dosiervolumenstromes TEOS	143
5.2	Kinetik der Keimbildung	144
5.3	Kinetik der Partikelwachstumsreaktion	145
5.4	Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit der Suspension und Partikelbildung	148

6	Simulation der Dynamik des Partikelbildungsprozesses	153
6.1	Populationsbilanz mit einfachem Keimbildungs- und Wachstumskern	153
6.2	Populationsbilanz mit Agglomerationskern	164
7	Zusammenfassung	179
8	Literaturverzeichnis	181
9	Anhang	189
	Lebenslauf	202

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$[]$	Konzentration	mol/l
a	Aktivität	mol/l
A	Leiterquerschnitt	m ²
A_{BET}	BET-Oberfläche	m ² /g
A_H	Hamaker-Konstante	J
A_m	Spezifische Oberfläche	m ² /g
B	Keimbildungsgeschwindigkeit	1/m ³ s
c	Konzentration	mol/l
Δc	Absolute Übersättigung	mol/l
c^*	Sättigungs- / Gleichgewichtskonzentration	mol/l
c_c	Kristallkonzentration	mol/l
CCC	kritische Aggregationskonzentration (critical coagulation concentration)	mol/l
c_k	kritische Übersättigungskonzentration	mol/l
C_n	Anzahlkonzentration	ml ⁻¹
c_s	Schallgeschwindigkeit	m/s
d	Durchmesser	m
D_{AB}	Binärer Diffusionskoeffizient	m ² /s
E	Elektrische Feldstärke	V/m
E_A	Aktivierungsenergie	kJ/mol
$E_{A,ls}$	Aktivierungsenergie für den Transfer eines Moleküls aus der Lösung an die Oberfläche des Feststoffes	kJ/mol
J	Diffusionsstromdichte / Fluss	mol/s
W	Partikelwachstumsgeschwindigkeit	m/s
G	elektrischer Leitwert	S
ΔG	Änderung der freien Enthalpie	J
ΔG_k	Änderung der freien Enthalpie bei Bildung eines Keimes kritischer Größe, Keimbildungsarbeit	J
h	Oberflächenabstand der Partikel	nm
i	Anzahl (z.B. Monomere je Partikel; Ionen je Molekül usw.)	-
I_A	elektrische Stromstärke	A
k	Geschwindigkeitskonstante chemischer Reaktionen	-
k_B	Boltzmann-Konstante	1,381·10 ⁻²³ J/K
k_d	Stoffübergangskoeffizient	m/s
k_∞	Häufigkeitsfaktor	-
K	Agglomerationskonstante	m ³ /s
K_I	Ionenprodukt	mol ² /l ²
K_w	Ionenprodukt des Wassers	mol ² /l ²
K_S	Löslichkeitsprodukt	mol ² /l ²

Symbol	Bezeichnung	Einheit
L	Abstand, Leiterlänge Elektrode, Elektrodenabstand	m
l_D	Kolmogorovscher Längenmaßstab der Mikroturbulenz	m
m	Masse	kg
M	Molare Masse	g/mol
n	Stoffmenge	mol
N_k	Monomerzahl je kritischer Keim	-
N	Partikelanzahl	-
N_A	Avogadrozahl	$6,022 \cdot 10^{26}$ /kmol
N_Z	Anzahl Kollisionen	-
p	Druck	Pa
PI	Polydispersitätsindex	-
$q_r(d)$	Partikelgrößenverteilungsdichte der Mengenart r	m^{-1}
$Q_r(d)$	Partikelgrößenverteilung der Mengenart r	%
r	Radius	nm
r_k	Kritischer Keimradius	nm
R	elektrischer Widerstand	Ω
R^2	Bestimmtheitsmaß	-
R_m	allgemeine Gaskonstante	8,314 J/molK
S	relative Übersättigung	-
Sc	Schmidt-Zahl	-
t	Zeit	s
$t_{1/2}$	Halbwertszeit	s
t_i	Induktionszeit	s
T	Absolute Temperatur	K
U_{el}	elektrische Spannung	V
U	Wechselwirkungspotential	J
V	Volumen	m^3
V_M	Molares Volumen	l/mol
V_P	Porenvolumen	m^3
V_{ges}	Gesamtvolumen	m^3
w	Geschwindigkeit	m/s
W	Partikelwachstumsgeschwindigkeit	nm/s
$W_{F,ij}$	Stabilitätskennzahl nach FUCHS	-
z	Ionen- / Ladungszahl (Elementarladungen)	-
Z	Zeldovichfaktor	-

griech.	Bezeichnung	Einheit
Symbol		
α	Volumenformfaktor	-
α_H	Haftwahrscheinlichkeit	%
α_t	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	cm/K
β	Oberflächenformfaktor	-
χ	Moment einer Verteilung	-
Δ	Differenz	-
ε	Porosität	-
$\bar{\varepsilon}$	mittlerer spezifischer Leistungseintrag	W/g
ε_r	Relative elektrische Permittivität des Lösungsmittels	-
ε_0	Elektrische Feldkonstante	$8,854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm
γ_{sl}	Grenzflächenspannung fest / flüssig	J/m ²
η	Dynamische Viskosität	Pas
κ	Elektrische Leitfähigkeit	μ S/cm
λ	Wellenlänge	nm
λ_D	Debye-Länge	nm
μ	Chemisches Potential	J/kmol
μ_i^θ	Standardpotential	J/kmol
ν_s	stöchiometrischer Koeffizient	-
ν_{kin}	Kinematische Viskosität	m ² /s
Θ_s	Streuwinkel	°
ρ	Dichte	g/cm ³
σ	Relative Übersättigungsdifferenz	-
σ_x	Standardabweichung	-
ξ	mittlere flächenbezogene Stoßhäufigkeit	1/m ² s
Ψ	Oberflächenpotential der Partikel	mV
ζ	Zeta-Potential	mV
τ	Zeitintervall, Verzögerungszeit	s

Indices Bezeichnung

*	Sättigungs- / Gleichgewichtszustand
<i>A</i>	attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen
<i>ads</i>	adsorbiert
<i>c</i>	Kristall
<i>k</i>	kritische
<i>dif</i>	Diffusion
<i>e</i>	elektrostatisch

Indices	Bezeichnung
<i>el</i>	elektrisch
<i>E</i>	Elektrolyt
<i>h</i>	Hydrolyse
<i>H</i>	Wasserstoffbrückenbindungen
<i>i</i>	Komponente
<i>i</i>	Partikelklasse
<i>j</i>	Partikelklasse
<i>l</i>	Flüssigkeit
<i>LM</i>	Lösungsmittel
<i>m</i>	Masse
<i>M</i>	molar
<i>mono</i>	monomolekulare Schichtbedeckung
<i>N</i>	Anzahl
<i>pr</i>	primär
<i>R</i>	elektrostatische (repulsive) Wechselwirkungskräfte
<i>s</i>	Feststoff
<i>sec</i>	sekundär
<i>S</i>	Oberfläche
<i>STD</i>	Standardbedingungen Temperatur und Druck
<i>TEOS</i>	Tetraethylorthosilikat
<i>V</i>	Volumen

1 Einleitung

Die Partikeltechnologie im mikro- und im nanoskaligen Größenbereich weist ein außerordentliches Entwicklungspotential für die nächsten Jahrzehnte auf. Durch die Verfeinerung von Messmethoden, Verbesserung der Möglichkeiten mathematischer Modellierung und durch gezielte und besser kontrollierte Produktgestaltung ist eine Vielzahl neuer Produkte und optimierter Prozesse möglich.

Ursache für das große Interesse an solchen Produkten sind die Eigenschaften, die Stoffe in diesem geringen Größenmaßstab aufweisen. Mit abnehmender Partikelgröße steigt das Oberflächen-Volumenverhältnis. Durch die vergrößerte spezifische Oberfläche steigen die Reaktivität, die Löslichkeit, die Adsorptionsfähigkeit der Produkte und die Schmelztemperatur sinkt. Dadurch nimmt beispielsweise die Bioverfügbarkeit der Stoffe zu. Das heißt, in Wasser nichtlösliche Substanzen können als Nanopartikel aufgrund ihrer geringen Größe ungehindert in Organismen eindringen und dort ihre Wirkung erzielen. Die gewünschten Produkteigenschaften hängen dabei von der Partikelgröße, der Oberflächenstruktur und den Wechselwirkungen der Partikel untereinander ab.

Eine herausragende Stellung bei den Bemühungen zur Herstellung innovativer nanoskaliger Produkte nehmen Sol-Gel-Prozesse ein, die, obwohl schon seit langem bekannt, aufgrund ihrer eleganten und energiesparenden Prozessführung, verbunden mit den Möglichkeiten moderner Prozesskontrolle und der Anwendung neuer Grundlagenforschung, auf großes Interesse stoßen. Ein Ziel dabei ist es, diese Prozesse in einen industriellen Maßstab zu überführen, um so ihr Potential besser nutzen zu können. Dafür ist es notwendig, die ablaufenden Prozesse besser zu verstehen und anhand von Prozesskenngrößen in größere Produktionsmaßstäbe übertragen zu können.

Ein sehr interessantes Produkt eines solchen Sol-Gel-Prozesses stellen die in dieser Arbeit betrachteten SiO_2 -Partikel dar. Es handelt sich bei diesen sogenannten Stöber-Partikeln um ein Partikelsystem, das bei geeigneter Wahl der Prozessparameter eine nahezu ideal monodisperse Partikelgrößenverteilung ausbildet und darüber hinaus eine ideal kugelförmige Morphologie aufweisen kann.

Unter Beibehaltung dieser Eigenschaften ist es weiterhin möglich, diese Partikel über nahezu den gesamten kolloidalen Größenbereich von 50 nm bis zu 5 μm zu synthetisieren. Darüber hinaus ist auch die innere Porosität der Partikel variierbar.

Vor dem Hintergrund des stetig wachsenden Interesses an partikulären und nanoskaligen Produkten bilden die betrachteten SiO_2 -Partikel damit ideale Modellpartikel für die Partikeltechnologie oder als Kalibrationssubstanz für die Partikelmesstechnik.

Daneben bieten sich mit den zu erwartenden Entwicklungspotentialen auch eine Fülle von Optimierungsmöglichkeiten für bereits vorhandene industrielle Anwendungen von SiO_2 -Partikeln oder ihre modifizierten Folgeprodukte an. Diese Partikel werden derzeit meist durch die Fällung von Wasserglas gewonnen, weisen jedoch eine andere Morphologie und zum Teil andere Eigenschaften auf. Die vielseitigen Anwendungsmöglichkei-

ten der SiO_2 -Partikel reichen dabei von Bereichen wie der Elektronikindustrie, der optischen Industrie bis zur Herstellung von Keramiken. Sie werden für katalytische Anwendungen ebenso eingesetzt wie für Verbundwerkstoffe aus modifizierten Kunststoffen. In Autolacken (zur Verbesserung der Kratzbeständigkeit), in Cremes oder in verschiedenen Schutzbeschichtungen sind sie ebenfalls zu finden. Durch die scherverdünnende oder thixotropierende Wirkung von SiO_2 -Partikeln lassen sich die Fließeigenschaften von flüssigen Systemen gezielt steuern und so kann die notwendige Viskosität für die jeweilige Anwendung exakt eingestellt werden.

Weiterhin werden sie als Verblockungsschutz in der Folienindustrie oder als Hilfsstoff in der Kosmetik- und Pharmaindustrie verwendet.

Basierend auf einer Literaturanalyse vorhandener Forschungen auf diesem Gebiet sollten im Rahmen der Arbeit kugelförmige Siliziumdioxidpartikel mit enger Partikelgrößenverteilung in verschiedenen Größenbereichen hergestellt und Partikelbildung und Partikelwachstum unter dem Einfluss veränderter Prozessparameter messtechnisch überwacht werden. Ziel dabei war es, aus den gewonnenen Messdaten Reaktionskinetiken für den Abbau des Ausgangsstoffes, die Partikelbildung und das Partikelwachstum zu gewinnen und so verallgemeinerte Aussagen über den Reaktionsablauf machen zu können. Auf der Basis dieser Ergebnisse sollte eine Modellierung der Partikelbildung auf der Grundlage der ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse mit Hilfe von Populationsbilanzen durchgeführt und mit den Messergebnissen verglichen werden. Dazu waren in der Literatur konkurrierende Kinetikmodelle mit Keimbildungs- und Wachstumsterm und mit Keimbildungs- und Agglomerationsterm zu untersuchen.

Weiterhin war die Morphologie der gewonnenen Partikel durch geeignete Messmethoden zu klären.

Den Abschluss der Arbeit bilden Hinweise zur Anwendung der gefundenen Ergebnisse für die weitere Forschung.

2 Theorie der Fällungs- und Kristallisationsprozesse

Sowohl die Fällung als auch die Kristallisation stellen Feststoffbildungsprozesse dar. Dabei kann die Abgrenzung der Fällung von der Kristallisation über die Übersättigung bei der Keimbildung oder über die erhaltenen Korngrößen erfolgen. Während bei der Fällung aufgrund hoher Übersättigungen (bis zum Tausendfachen der Sättigungskonzentration) die Keimbildungsprozesse dominieren, überwiegt bei der Kristallisation der Einfluss des Partikelwachstums.

Fällungs- und Kristallisationsprozesse stellen dabei stets Trennprozesse dar, welche die Aufreinigung der gewonnenen Produkte aufgrund von Löslichkeitsunterschieden in der Suspension erzielen. Dies geht soweit, dass auch Enantiomere (Spiegelbildisomere mit gleicher Summenformel) aufgrund von Löslichkeitsunterschieden durch die sogenannte bevorzugte Kristallisation getrennt werden können (LORENZ, 2006).

2.1 Keim- und Partikelbildung

Unter Keimbildung oder Nukleation versteht man das Einsetzen einer Phasenänderung innerhalb einer vorher homogenen Phase. Dies kann beispielsweise das Entstehen einer Gasblase beim Verdampfen, die Bildung eines Flüssigkeitstropfens beim Kondensieren oder das Entstehen eines festen Partikels oder Kristalls bei der Feststoffbildung sein. Auch dem Aufspalten zweier flüssiger Phasen, wie es beispielsweise bei der Phasenseparation von Emulsionen stattfindet oder der Gefügeänderung von Feststoffen, gehen Keimbildungsvorgänge voraus.

Grundsätzlich kann man zwischen homogener Keimbildung (in der reinen Lösung) und heterogener Keimbildung (an Fremdkörperoberflächen) unterscheiden.

Für eine homogene Keimbildung ist es notwendig, dass in einem definierten Volumen genügend Elementarbausteine mit geeigneter kinetischer Energie vorhanden sind. Diese sind in der Lage, größere Strukturen zu bilden. Infolge eines sogenannten Dreierstoßes nimmt dabei ein Stoßpartner den Großteil der kinetischen Energie auf, während die beiden übrigen abgebremsten Elementarbausteine die Keimbildung in Gang setzen. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Dreierstoß ist dabei proportional der Übersättigung der betrachteten Ausgangslösung. Mit steigender Übersättigung nimmt also die Wahrscheinlichkeit für eine spontane Keimbildung zu, wobei im Gegensatz zur homogenen Keimbildung bei der heterogenen Keimbildung, welche an vorhandenen Festkörperflächen erfolgt, nur sehr geringe Übersättigungen zur Keimbildung ausreichend sind.

2.1.1 Löslichkeit und Übersättigung

Steht eine Lösung im Gleichgewicht mit der festen Phase des gelösten Stoffes, so wird sie als gesättigt bezeichnet. Unter Übersättigung wird dann ein gegenüber dem Gleich-

gewicht höherer Gehalt an gelöster Substanz in der flüssigen Phase verstanden. Die Erzeugung der Übersättigung kann durch Gleichgewichtsverlagerung erreicht werden. Im Falle der Kristallisation geschieht dies häufig infolge von Kühlung, Verdampfung oder durch adiabate Verdampfung (Vakuum). Beim Fällungsprozess stellt eine schnell ablaufende (im Bereich von Millisekunden) chemische Reaktion einen, im Lösungsmittel nahezu unlöslichen, Feststoff bereit, was zu rascher Feststoffbildung führt.

Wird die Sättigungskonzentration c^* (siehe Abb. 1) durch Kühlung, Verdampfung, Vakuum oder eine chemische Reaktion überschritten, so ist mit einem Phasenwechsel des gelösten Feststoffes zu rechnen, eine feste kristalline oder amorphe Phase entsteht neu beim Überschreiten der kritischen Übersättigung c_k durch spontane homogene Keimbildung. Entsprechend der klassischen Keimbildungstheorie entstehen Keime durch fortlaufende Anlagerung von Elementarbausteinen A_l (Ionen, Atome, Moleküle). Dabei gilt:



Der Bereich zwischen der Sättigungskonzentration c^* , in Abb. 1 durch die Löslichkeitskurve gekennzeichnet, und der kritischen Übersättigung c_k , bei der homogene Keimbildung eintritt, wird als metastabiler Bereich bezeichnet. Der metastabile Bereich kann als der Bereich definiert werden, in dem die Lösung zwar übersättigt ist, in endlicher Zeit jedoch keine spontane Keimbildung eintritt.

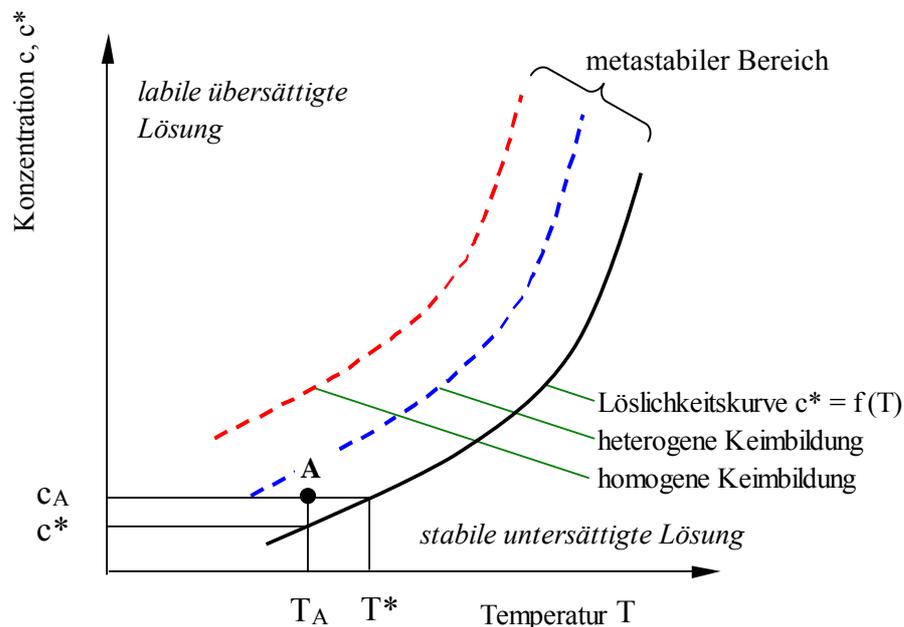


Abb. 1: Schematische Darstellung des metastabilen Bereiches (BAUMANN, 1996)

Die Keimbildungshäufigkeit sinkt dabei exponentiell mit fallender Übersättigung, ist jedoch stets größer als Null. Die Breite des metastabilen Bereiches ist vom Stoffsystem abhängig und wird außerdem von festen Verunreinigungen, Erschütterungen der Lö-

sungen oder durch Reaktionsparameter wie z.B. die Abkühlgeschwindigkeit oder der Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst (ANGERHÖFER, 1994).

Die Übersättigung, als Maß für die Abweichung vom Gleichgewichtszustand, ist dabei entscheidend für die Kinetik des Feststoffbildungsprozesses. Unter der Kinetik wird dabei neben der Kristallwachstumsgeschwindigkeit W , die Keimbildungsgeschwindigkeit B verstanden, da die Voraussetzung für das Wachstum der gebildeten Feststoffpartikel (Kristalle, amorphe Partikel, Polymerisationsprodukte) die Existenz eines Feststoffkeimes ist. Bei den Feststoffbildungs- und -transformationsmechanismen werden als Mikroprozesse die Keimbildung, das Keimwachstum, Agglomerations- und Deagglomerationsprozesse sowie Zusatzeffekte (z.B. Kristalltrachtänderung als Änderung der Lage der Kristallflächen, Kristallhabitus als Änderung der Größenverhältnisse der Kristallflächen) unterschieden, die jeweils eigene Reaktionskinetiken aufweisen.

Bei der Feststoffbildung wird zunächst die sogenannte Keimbildungsphase durchlaufen, die den Übergang vom molekularen in den kolloidalen Zustand kennzeichnet und die im Größenbereich von 1-10 nm abläuft. Im Allgemeinen besteht der kritische Keim aus einigen 100 Ionen oder Monomeren im Fall von Polymerisationsreaktionen. Bei Polymerisationsreaktionen spielt auch die Dichte der gebildeten Cluster eine entscheidende Rolle für den Beginn der Feststoffabscheidung (FLORY, 1969).

Damit sich eine Feststoffphase aus einer Lösung abscheidet, muss also die Feststoffkonzentration c_s die Löslichkeitsgrenze c^* (Gleichgewichtskonzentration) dieses Stoffes bei einer bestimmten Temperatur überschreiten. Als Maß für diesen Zustand gilt die absolute Übersättigung einer Lösung Δc , die auch als Triebkraft bezeichnet wird. Sie stellt die Differenz der vorhandenen Konzentration c eines Stoffes zur Gleichgewichtskonzentration c^* dar.

$$\Delta c = c - c^* \quad (1)$$

Sehr häufig wird auch die relative Übersättigung S benutzt, die das Verhältnis der vorhandenen Konzentration eines Stoffes zur tatsächlich möglichen Konzentration dieses Stoffes in der Lösung (Gleichgewichtskonzentration c^*) beschreibt.

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2)$$

Darüber hinaus wird die relative Übersättigungsdifferenz mit dem Formelzeichen σ verwendet, wobei die Berechnung in diesem Fall folgendermaßen erfolgt:

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (3)$$

mit:

c^*	Gleichgewichtskonzentration in mol/l
c	tatsächliche Konzentration der Lösung in mol /l

Bei gut löslichen Stoffsystemen ($c^* > 0,1$ mol/l) wird der übersättigte Zustand meist durch ein Abkühlen der Lösung (Kühlungskristallisation), durch Verdampfen des Lö-

sungsmittels (Verdampfungskristallisation) oder durch eine Kombination beider Wirkprinzipien (Vakuumkristallisation) erreicht. Sehr gering lösliche Stoffe ($c^* < 0,1$ mol/l) werden dagegen aus Gründen einer zufriedenstellenden Produktausbeute in der Regel durch eine Fällungskristallisation gewonnen (ANGERHÖFER, 1994).

Bei der Fällungskristallisation aus Lösungen wird die Übersättigung meist durch Zusammenfügen zweier gut löslicher Stoffe, welche Moleküle des zu bildenden, schwer löslichen Salzes enthalten, erzeugt. Hierbei ist eine Zusammensetzung der Komponenten in der Lösung möglich, die nicht dem molekularen Verhältnis des Produkts entspricht, so dass man neben der Übersättigung auch das Löslichkeitsprodukt und das Ionenprodukt der Komponenten beachten muss. Bei der in Gl. (4) dargestellten chemischen Reaktion (Dissoziation)



wobei:

z die Ionen- / Ladungszahl (Elementarladungen) ist. Das Ionenprodukt K_I ist definiert als:

$$K_I = c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B} \quad (5)$$

Das Löslichkeitsprodukt K_S entspricht dem Ionenprodukt K_I im Gleichgewicht:

$$K_S = (c_A^*)^{\nu_A} (c_B^*)^{\nu_B} \quad (6)$$

Die relative Übersättigung wird dann folgendermaßen bestimmt:

$$S = \sigma + I = \nu_A + \nu_B \sqrt[\nu_A + \nu_B]{\frac{c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}}{K_S}} \quad (7)$$

Unter dem Begriff Fällung versteht man die rasch ablaufende Bildung einer festen Phase aus Lösungen. Der Feststoff scheidet sich meist in Form sehr feiner Partikel mit kristalliner oder amorpher Struktur ab. Als Resultat der Fällung entsteht eine Suspension mit Partikeln kleiner $\sim 0,5$ μm . Diese wird als kolloidale Suspension bezeichnet. Die Partikel in diesem Größenbereich folgen durch Stöße mit den Flüssigkeitsmolekülen einer brownischen Molekularbewegung. In der Verfahrenstechnik wird die Fällungskristallisation (engl. precipitation) als eine Bildung schwerlöslicher, im allgemeinen feinkörniger, fester Phasen durch chemische Reaktion in Flüssigkeiten definiert.

Primärkeime entstehen bei der homogenen Keimbildung also nur aus dem Überschuss der Übersättigung, während die Sekundärkeime der heterogenen Keimbildung von art-eigenen Feststoffen, wie z.B. Saatpartikeln, ausgehen. Bei niedriger Übersättigung dominiert die heterogene Keimbildung. Die Eigenschaften des Systems sowie der Gehalt und die Eigenschaften (z.B. Kontaktwinkel) der Fremdpartikel bestimmen, wo der Umschlag von heterogener zu homogener Keimbildung mit steigender Übersättigung auftritt (BECKMANN, 2002).

Der bei technischen Kristallisationen am häufigsten auftretende heterogene Keimbildungsmechanismus ist der Kristallabrieb, der durch die mechanische Beanspruchung der Partikel infolge von Scherkräften und / oder Kollisionen im Apparat entsteht.

Homogene Keimbildung ist vor allem bei Fällungsprozessen gering löslicher Stoffsysteme bei hohen Übersättigungen ($\sigma \gg 1$) zu finden. Die Triebkraft für diesen Prozess ist die Übersättigung der Lösung Δc . Die Abb. 2 zeigt die wichtigsten Mikroprozesse bei der homogenen und der heterogenen Keimbildung.

Die Wahl einer geeigneten Übersättigung Δc für einen Feststoffbildungsprozess hängt von verschiedenen Überlegungen ab, da die Wachstumsgeschwindigkeit und damit die Dauer der Feststoffbildung direkt von der absoluten Übersättigung Δc bestimmt wird. Die Menge an erzielbarem Produkt steht also über eine Massenbilanz in direkter Beziehung zur absoluten Übersättigung Δc .

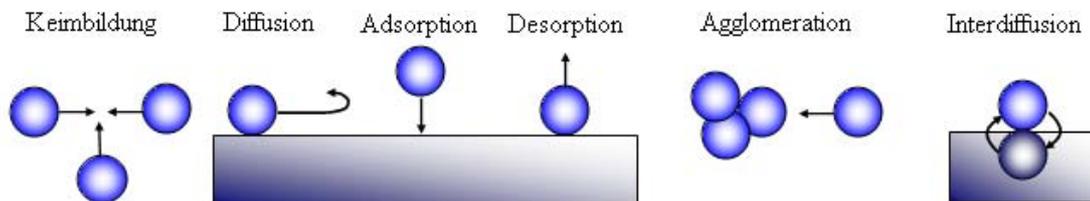


Abb. 2: Einige wichtige Mikroprozesse während der Keimbildungs- und Wachstumsphase

Ein zu großer Wert der absoluten Übersättigung führt zu hohen Keimbildungsgeschwindigkeiten mit dem Resultat eines sehr feinen Produkts. In der Kristallisationstechnik übliche Übersättigungen liegen dabei im Bereich von $0,01 \text{ mol/l} \leq \Delta c \leq 0,1 \text{ mol/l}$ während bei Fällungsprozessen, wie bereits erwähnt, die absoluten Übersättigungen bis zum Tausendfachen der Sättigungskonzentration und mehr betragen können.

Tendenziell nimmt die Partikelgröße dabei mit steigender Übersättigung ab, da die Keimbildungsgeschwindigkeit überproportional im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit ansteigt (MERSMANN, 1995). Auf diesem Wege ist es so möglich, ein sehr feinkörniges Produkt herzustellen.

2.1.2 Änderung der freien Enthalpie bei der Keim- und Partikelbildung

Thermodynamisch betrachtet ist die Kristallisation oder Partikelbildung aus Lösungen ein Prozess, bei dem ein Zustand des Ungleichgewichtes zwischen fester und flüssiger Phase durch Stoffübergang ausgeglichen wird, bis schließlich ein Zustand des Gleichgewichtes erreicht ist. Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für das Gesamtsystem besagt, dass das chemische Potential μ_i jeder Komponente i in jeder Phase gleich sein muss. Im Fall der Partikelbildung gilt damit:

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,s} \quad (8)$$

Die thermodynamische Triebkraft der Feststoffbildung ist dann die Differenz des chemischen Potentials μ_i im Feststoff s ($\mu_{i,s}$) und in der Lösung l ($\mu_{i,l}$):

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,s} - \mu_{i,l} \leq 0 \quad (9)$$

Für nichtideale Lösungen lautet der allgemeine Ausdruck für das chemische Potential μ_i unter Verwendung der Aktivität a_i :

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, p) + R_m T \ln a_i \quad (10)$$

mit:

μ_i^θ Standardpotential der Komponente i (Standarddruck, Standardtemperatur)

Die Aktivität a_i , die sogenannte wirksame Konzentration, berücksichtigt das nichtideale Verhalten insbesondere konzentrierter Lösungen und wird statt der Konzentration c verwendet. Die Aktivität a_i ist unter Verwendung des Aktivitätskoeffizienten f (dimensionsloser Korrekturfaktor) dabei folgendermaßen definiert:

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (11)$$

Im Gleichgewichtszustand ist das chemische Potential $\mu_{i,s}$ der Komponente i im Feststoff gleich dem chemischen Potential $\mu_{i,l}$ der Komponente i in der mit dem Feststoff im Gleichgewicht stehenden Lösung.

Das chemische Potential der Komponente i addiert sich aus den einzelnen Ionen j der Verbindung $A_{\nu_A} B_{\nu_B}$ (z.B. BaSO_4)

$$\mu_i = \sum_j \nu_j \mu_{ij} \quad (12)$$

mit:

ν_j stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j

μ_i chemisches Potential der Komponente i

Fasst man die Gleichungen (9) bis (12) zusammen, erhält man schließlich:

$$\Delta\mu_i = -R_m T \sum_j \left(\nu_j \ln \frac{a_{j,l}}{a_{j,l}^*} \right) \quad (13)$$

mit:

i Komponente

j Ionenart

$a_{j,l}$ Aktivität der gelösten Ionenart j

$a_{j,l}^*$ Aktivität der gelösten Ionenart j im Gleichgewicht,
d.h. gesättigte Lösung

Um einen Partikelkeim zu bilden, muss die Keimbildungsarbeit W_k aufgewendet werden (siehe Abb. 3), die der Änderung der freien Keimbildungsenthalpie ΔG_k entspricht. Jedes System hat dabei unter den gewählten Zustandsbedingungen einen kritischen Keimradius r_k . Nur Keime, die mindestens so groß wie dieser kritische Keimradius sind, können wachsen. Die Übrigen lösen sich wieder in der Mutterlösung auf. Wird in einem

Einkomponentensystem isotherm-isobar aus der Mutterphase ein kugelförmiger Keim vom Radius r_k und dem molaren Volumen V_M gebildet, so dass eine Grenzfläche mit der Grenzflächenspannung γ_{sl} entsteht, so erfährt die freie Enthalpie ΔG (freie Keimbildungsenthalpie) des Systems folgende Änderung:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_A = \frac{4}{3} \frac{\pi r_k^3}{V_M} \Delta\mu_i + 4\pi r_k^2 \gamma_{sl} \quad (14)$$

Der erste Term der rechten Seite von Gleichung (15) entspricht dabei der Änderung der freien Enthalpie, bezogen auf die Volumenphase. Im Gegensatz dazu entspricht der zweite Term der Änderung der freien Enthalpie zur Oberflächenbildung (Erzeugung der neuen Phasengrenzfläche).

Die Abb. 3 zeigt beispielhaft den Verlauf der freien Enthalpie zur Oberflächenerzeugung ΔG_S (zur Erzeugung der Oberfläche notwendige Arbeit), der Änderung der freien Enthalpie ΔG_V wenn eine unendliche Volumenphase betrachtet wird (wobei Oberflächeneffekte keine Rolle spielen) sowie der daraus resultierenden Keimbildungsenthalpie ΔG . Für $\frac{dG}{dr} = 0$ erhält man den kritischen Keimradius r_k .

$$r_k = -\frac{2 \gamma_{sl} V_M}{\Delta\mu_i} \quad (15)$$

mit:

γ_{sl}	Grenzflächenspannung fest-flüssig in J/m ²
V_M	molares Volumen in l/mol
$\mu_{i,s}$	chemisches Potential des Keims (Feststoff) in kJ/mol
$\mu_{i,l}^*$	chemisches Potential der gesättigten Mutterphase in J/mol

Dabei sind $\mu_{i,s}$ und $\mu_{i,l}^*$ entsprechend Gleichung (10) definiert.

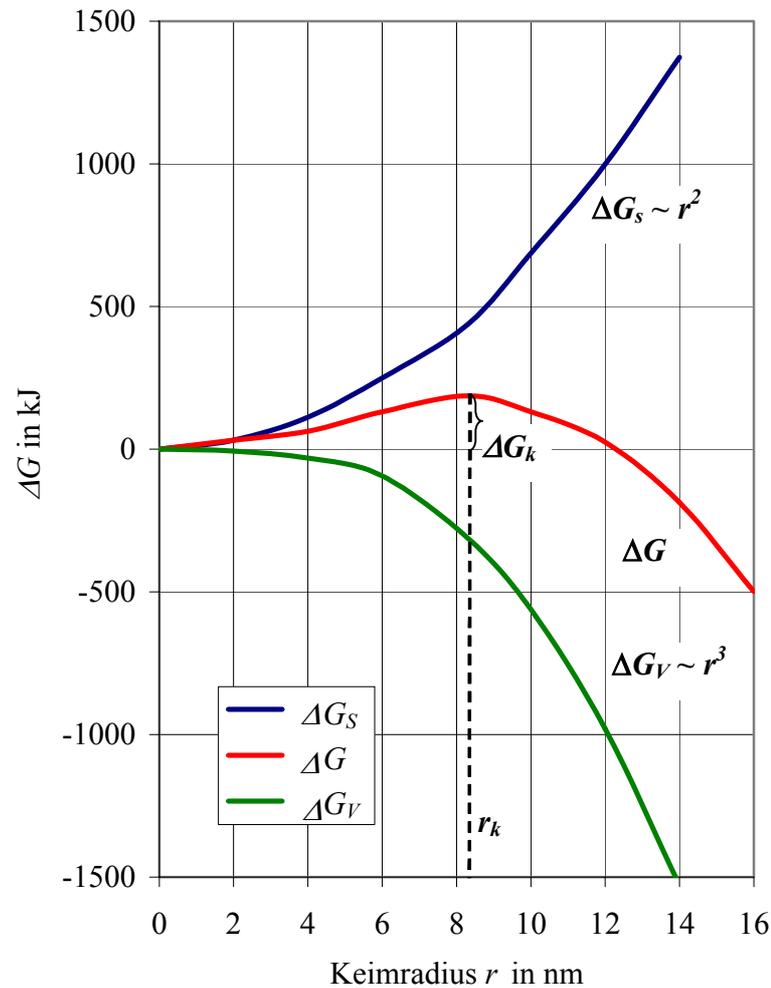


Abb. 3: Änderung der freien Enthalpie ΔG mit dem Keimradius r

Die Gleichung (15) kann umgeformt werden zu:

$$r_k = \frac{2 \gamma_{sl}}{R_m T \ln S} \frac{M_c}{\rho_c} \quad (16)$$

mit:

S	relative Übersättigung
M_c	molare Masse des Kristalls in g/mol
ρ_c	Feststoffdichte des Kristalls in g/cm ³
R_m	allgemeine Gaskonstante ($R_m = 8,314$ J/molK)

Der Radius eines kritischen Kristallkeimes r_k kann unter Berücksichtigung der Aktivität mit Hilfe der thermodynamisch exakte Form der Gibbs-Thomson-Beziehung wie folgt bestimmt werden:

$$r_k = \frac{2 \gamma_{sl}}{R_m T \sum_j \left(v_i \ln \frac{a_{j,l}}{a_{j,l}^*} \right)} \frac{M_c}{\rho_c} \quad (17)$$

mit:

a Aktivität in mol/l
 a^* Aktivität im Gleichgewicht in mol/l

2.1.3 Homogene primäre Keimbildung

Die Keimbildungsgeschwindigkeit B der Partikelbildung ist definiert als die zeitliche Änderung der Partikelzahl N pro Volumeneinheit oder als zeitliche Änderung der Partikelanzahlkonzentration C_n :

$$B = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{dC_n}{dt} \quad (18)$$

Folgt man der klassischen Keimbildungstheorie (VOLMER, 1926), so bilden sich in einer übersättigten Lösung durch stochastische Zusammenstöße einzelner Moleküle sogenannte Cluster aus, deren Größenverteilung einer Boltzmannschen Wahrscheinlichkeitsverteilung entspricht. Trifft nun auf einen Cluster mit gerade kritischer Größe ein weiterer monomerer Baustein, so wird der Cluster überkritisch, d.h. thermodynamisch stabil gegenüber der Lösung. Die Keimbildungsgeschwindigkeit B dieses Vorgangs kann folgendermaßen berechnet werden:

$$B = \xi A_k C_{n,k} Z \quad (19)$$

mit:

B Keimbildungsgeschwindigkeit in $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$
 ξ mittlere flächenbezogene Stoßhäufigkeit in $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$
 A_k Oberfläche eines kritischen Keimes m^2
 $C_{n,k}$ volumenbezogene Anzahlkonzentration kritischer Cluster in m^{-3}
 Z Ungleichgewichtsfaktor nach Zeldovich (siehe Gleichung (25))

Basierend auf der Diffusionstheorie von Einstein zur zufälligen Bewegung von Partikeln in Fluiden kann die mittlere flächenbezogene Stoßhäufigkeit ξ , die die Häufigkeit der Kollisionen kritischer Keime mit Monomeren beschreibt, folgendermaßen empirisch beschrieben werden (MERSMANN, 1995):

$$\xi = \frac{3}{4} (c N_A)^{4/3} D_{AB} \quad (20)$$

mit:

c molare Stoffkonzentration in mol/l
 N_A Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$
 D_{AB} binärer Diffusionskoeffizient in m^2/s

Für die Berechnung der Grenzflächenspannung γ_{sl} zwischen fester Phase und der Lösung geben NIELSEN (1964) und SÖHNEL (1992) aus Keimbildungsexperimenten einen empirischen Ansatz an.

MERSMANN (1990) wiederum leitete eine mathematische Beziehung zur Ermittlung der Grenzflächenspannung ab, die gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten aufweist:

$$\gamma_{sl} = 0,414 k_B T \left(c_s N_A \right)^{2/3} \ln \left(\frac{c_s}{c^*} \right) \quad (21)$$

Darin ist die Feststoffkonzentration c_s das Verhältnis aus Dichte und Molmasse des Feststoffes und bedeutet eine molare Kristalldichte:

$$c_s = \frac{\rho_s}{M_s} \quad (22)$$

mit:

c_s	Feststoffkonzentration in mol/m ³
ρ_s	Feststoffdichte in kg/m ³
M	Molmasse kg/kmol

Die Partikelanzahlkonzentration an kritischen Keimen $C_{n,k}$ in m⁻³ kann in diesem Modell mit der molaren Konzentration der Monomere $c_{M,Monomer}$ aus der Boltzmann-Planck-Beziehung berechnet werden:

$$C_{n,k} = c_{M,Monomer} N_A \exp \left(- \frac{\Delta G_k}{k_B T} \right) \quad (23)$$

mit:

$c_{M,Monomer}$	molare Konzentration der Monomere in kmol/m ³
N_A	Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{26}$ kmol ⁻¹)
k_B	Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)
ΔG_k	Freie Enthalpie zur Bildung des kritischen Keimes in J

Dabei ist die freie Enthalpie zur Bildung eines kritischen Keimes ΔG_k das Produkt aus der Oberfläche des kritischen Keimes A_k und der Grenzflächenspannung γ_{sl} (MERSMANN, 1995).

$$\Delta G_k = \frac{1}{3} A_k \gamma_{sl} \quad (24)$$

Der Ungleichgewichtsfaktor Z nach Zeldovich berücksichtigt, dass aus der Größenverteilung der Keime immer die gerade überkritisch gewordenen Keime entfallen, so dass die einzelnen Größenklassen der Keime sich im dynamischen Gleichgewicht befinden. (MERSMANN, 2005).

$$Z = \sqrt{\frac{\Delta G_k}{3 \pi k_B T i_k^2}} \quad (25)$$

Dabei ist i_k die Zahl der Moleküle je kritischem Keim.

$$i_k = \frac{4 \pi r_k^3}{3 V_{\text{Molekül}}} \quad (26)$$

mit:

$V_{\text{Molekül}}$ Molekülvolumen in m^3
 r_k Radius des kritischen Keimes in m

Zusammenfassend kann die Geschwindigkeit der homogenen Keimbildung nach MERSMANN (1995) folgendermaßen physikalisch begründet berechnet werden:

$$B_{\text{hom}} = 1,5 D_{AB} (c_c N_A)^{7/3} \sqrt{\frac{\gamma_{sl}}{k_B T} \frac{I}{c_c N_A}} \exp \left[-\frac{16 \pi}{3} \left(\frac{\gamma_{sl}}{k_B T} \right)^3 \left(\frac{I}{c_c N_A} \right)^2 \frac{I}{(\nu \ln S)^2} \right] \quad (27)$$

mit:

c_c^* Gleichgewichtskonzentration Feststoff in kmol/m^3
 S relative Übersättigung
 N_A Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$)
 γ_{sl} Grenzflächenspannung fest-flüssig in N/m
 D_{AB} binärer Diffusionskoeffizient m^2/s
 ν stöchiometrischer Koeffizient

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{AB} aus der Stokes-Einstein-Beziehung (Gl. (28)) und der Moleküldurchmesser $d_{\text{Molekül}}$ zur Berechnung des Molekülvolumens (Gl. (29)) können hierbei wie folgt berechnet werden:

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r_{\text{Molekül}}} \quad (28)$$

Wobei η die dynamische Viskosität in Pas darstellt.

$$d_{\text{Molekül}} \approx \left(\frac{M}{\rho_s N_A} \right)^{1/3} \quad (29)$$

wobei M die molare Masse in kg/kmol , N_A die Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$) und ρ_s die Feststoffdichte in g/cm^3 ist.

Besondere Aufmerksamkeit bei der Bestimmung der in Gl. (28) vorkommenden Größen sollte der Grenzflächenspannung γ_{sl} geschenkt werden, da sie in der dritten Potenz im Exponenten auftritt. Die Grenzflächenspannung γ_{sl} kann aus Tabellen entnommen oder experimentell erfasst werden. Dies ist jedoch mit einigen messtechnischen Schwierigkeiten und Unsicherheiten verbunden.

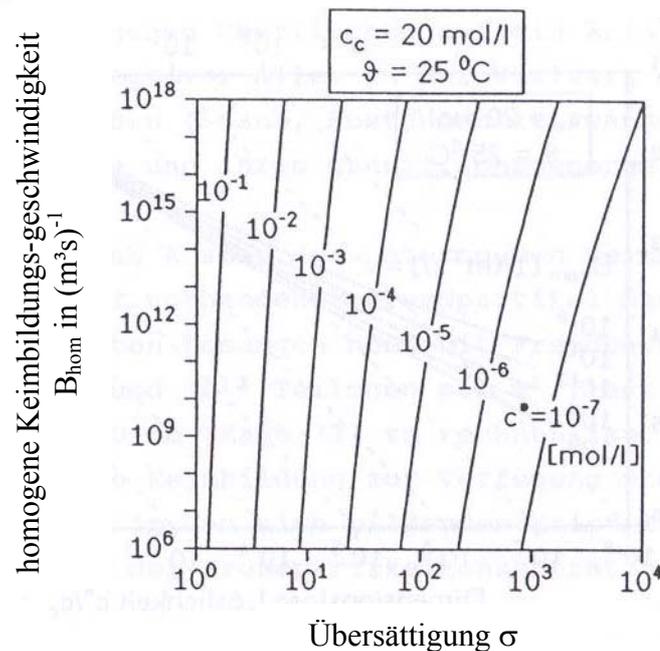


Abb. 4: Homogene Keimbildungsgeschwindigkeit B_{hom} als Funktion der relativen Übersättigungsdifferenz σ für verschiedene Löslichkeiten bei einer Feststoffkonzentration c_c von 20 mol/l und einer Temperatur ϑ von 25 °C (ANGERHÖFER, 1994)

Um für beliebige Stoffsysteme bei unterschiedlichen Löslichkeiten die homogene Keimbildungsgeschwindigkeit B_{hom} als Funktion der relativen Übersättigungsdifferenz σ darstellen zu können, hat ANGERHÖFER (1994) aus Gl. (27) ein Diagramm entworfen. In Abb. 4 ist ein solches Diagramm für eine Temperatur von 25 °C und Sättigungskonzentrationen zwischen 10^{-1} und 10^{-7} kmol/m³ zu sehen. Insbesondere bei gut löslichen Systemen sind deutlich sehr steile Kurvenverläufe zu erkennen. Eine Änderung der relativen Übersättigungsdifferenz von $\sigma = 1,3$ auf $\sigma = 2$ bewirkt so z.B. für einen Stoff mit einer Sättigungskonzentration von $c^* = 10^{-1}$ kmol/m³ einen enormen Anstieg der Keimbildungsgeschwindigkeit von $B_{hom} = 10^6$ l/(m³s) auf $B_{hom} = 10^{16}$ l/(m³s). Die Ordinatenauftragung in Abb. 4 kennzeichnet zugleich den technisch relevanten Bereich mit homogenen Keimbildungsgeschwindigkeiten zwischen 10^6 und 10^{18} l/(m³s).

2.2 Partikelwachstum

2.2.1 Diffusionskontrolliertes Wachstum

Der Wachstumsprozess stellt neben der Keimbildung einen wesentlichen Mikroprozess bei der Partikelbildung dar. Erst durch das Wachstum von gebildeten Keimen bzw. von vorgelegten Impfparkeln werden die erforderlichen Eigenschaften des Produktes erreicht. Der gebräuchlichste Ausdruck für die Quantifizierung dieses Mechanismus ist die lineare Partikelwachstumsgeschwindigkeit, die im folgenden mit dem Formelzei-

chen W bezeichnet wird. Sie ist als die zeitliche Änderung einer charakteristischen Länge L (z.B. Radius, Durchmesser) des Partikels oder einer Partikelpopulation definiert:

$$W = \frac{dL}{dt} \quad (30)$$

Auf dem Gebiet des Kristallwachstums existiert eine Vielzahl theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Dennoch ist es bisher nicht gelungen, das Wachstumsverhalten beliebiger Stoffsysteme mit zufriedenstellender Genauigkeit vorherzusagen. Häufig werden rein empirische Beziehungen wie z.B. Gleichung (32) für die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung angegeben.

$$W = k_g \sigma^g \quad (31)$$

mit:

σ relative Übersättigungsdifferenz $\sigma = S - 1$

Die Parameter k_g und g , die aus experimentellen Untersuchungen ermittelt werden, sind jedoch immer nur für ein bestimmtes Stoffsystem gültig und auf bestimmte Prozessbedingungen beschränkt. Um einen Bezug zwischen experimentellen Untersuchungen und der theoretischen Durchdringung des Wachstumsprozesses herzustellen, ist daher die Exaktheit der Experimente von größter Bedeutung.

Das Kristallwachstum kann in folgende drei Grundvorgänge (im molekularen Maßstab) eingeteilt werden:

- Konvektiver Transport zu den Grenzschichten (laminar oder turbulent)
- Diffusionsschritt: Die gelösten Elementarbausteine werden innerhalb der Grenzschicht durch Volumendiffusion an die Phasengrenzfläche des Keimes transportiert.
- Einbauschritt: Die Haftung und Integration der Bausteine in das Kristallgitter erfolgt innerhalb der Adsorptionsgrenzschicht.

Je nachdem, welcher dieser letzten beiden Grundvorgänge der langsamere und damit der geschwindigkeitsbestimmende ist, wird das Wachstum als diffusions- oder einbaulimitiert (integrationslimitiert) bezeichnet. In Abb. 5 sind die idealisierten Konzentrationsverläufe dieser beiden Grenzfälle in Nähe der Kristalloberfläche dargestellt. Beim diffusionslimitierten Wachstum ist das Konzentrationsgefälle ($c - c_i$) innerhalb der Diffusionsgrenzschicht zwischen Volumenphase und Grenzfläche der Adsorptionsschicht groß gegenüber dem zwischen Grenzfläche und Kristalloberfläche ($c_i - c^*$). Beim einbaulimitierten Wachstum gilt dagegen $(c - c_i) \ll (c_i - c^*)$. Das heißt, das Konzentrationsgefälle in der Adsorptionsgrenzschicht ist um ein Vielfaches größer als in der Diffusionsgrenzschicht. Oft kann man auch einen Bereich vorfinden, in dem ein Übergang zwischen diesen Grenzfällen für das Wachstum verantwortlich ist. Die Adsorptionsgrenzschicht stellt dabei die als nächstes zu besetzende Netzebene des Kristalls dar (vgl. Abb. 6, S. 28).

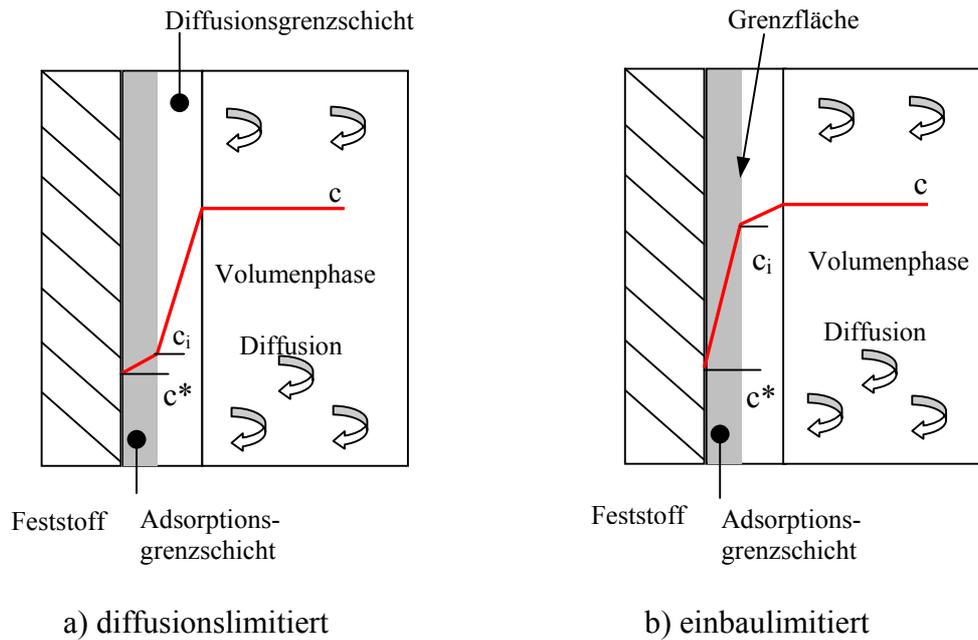


Abb. 5: Diffusions- und einbaulimitiertes Wachstum

Aus einer Massenbilanzierung für einen Kristall und dem Ansatz zum diffusiven Stoffübergang (vgl. Gleichung (33)) kann die Beziehung für diffusionslimitiertes Kristallwachstum abgeleitet werden:

$$W_{dif} = \frac{\beta}{3 \alpha} \frac{k_d}{c_c} \Delta c \quad (32)$$

mit:

- α Volumenformfaktor
- β Oberflächenformfaktor
- Δc absolute Übersättigung (Konzentrations-Triebkraft) in kmol/m³
- c_c Kristallkonzentration in kmol/m³

Der Stoffübergangskoeffizient k_d kann für Partikel in gerührten Suspensionen mit turbulentem Strömungsfeld nach Herndl (ANGERHÖFER, 1994) empirisch berechnet werden:

$$k_d = \frac{D_{AB}}{d} \left[0,81 \left(\frac{\bar{\varepsilon} d^4}{v_{kin}^3} \right)^m Sc^{1/3} + 2 \right] \quad (33)$$

dabei gilt :

$m = 0,203$ für	$\left(\frac{\bar{\varepsilon} d^4}{v_{kin}^3} \right) = \left(\frac{d}{l_D} \right)^4$	> 1
$m = 0,167$ für	$\left(\frac{\bar{\varepsilon} d^4}{v_{kin}^3} \right) = \left(\frac{d}{l_D} \right)^4$	< 1

$$l_D = \left(\frac{v_{kin}^3}{\bar{\varepsilon}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (34)$$

mit:

l_D	Kolmogorovscher Längenmaßstab in m, charakteristisch für die Größe der Mikrowirbel bei der Mikroturbulenz in m
D_{AB}	Diffusionskoeffizient in m^2/s
d	Partikeldurchmesser in m
$\bar{\varepsilon}$	mittlerer spezifischer Leistungseintrag (Energiedissipationsrate) in W/kg
ν_{kin}	kinematische Viskosität der Lösung in m^2/s
Sc	Schmidt - Zahl : $Sc = \nu_{kin} / D_{AB}$

Für den mittleren spezifischen Leistungseintrag $\bar{\varepsilon}$ ergibt sich bei dem verwendeten Versuchsaufbau ein Wert von 0,27 W/kg. Mit einer mittleren kinematischen Viskosität ν_{kin} der Lösung von $3 \cdot 10^{-6} m^2/s$ ergibt sich somit ein Kolmogorovscher Längenmaßstab von 100 μm .

2.2.2 Einbaulimitiertes Wachstum (Stufenwachstumsmodell)

Nach dem Antransport der Elementarbausteine (Ionen, Moleküle, Monomere) an die Feststoffoberfläche durch turbulente und diffusive Grundvorgänge werden Wachstumseinheiten (Moleküle oder Ionen des kristallisierenden Stoffes) in das Feststoffgitter eingebaut (integriert). Söhnel (1992) teilt den Einbauprozess für die Lösungskristallisation in eine Reihe molekularer Grundvorgänge ein. Zunächst werden dabei die Einheiten auf der Kristalloberfläche adsorbiert und diese trennen sich dort von einem Teil ihrer Hydrathülle. Anschließend diffundieren sie entweder so lange in der Adsorptionsschicht, bis sie einen Einbauplatz erreichen oder sie werden wieder desorbiert und gehen zurück in die Lösung (siehe Abb. 2). Gelangt ein Baustein schließlich an einen Platz der Kristalloberfläche, an dem ein Wechselwirkungspotentialminimum (maximale Anziehung) vorhanden ist, wird dieser nach Abgabe der restlichen Hydrathülle in das Kristallgitter eingebaut (vgl. Abb. 2). Von Kossel (1927) und Stranski (1928) stammt die Vorstellung vom reihenweisen Aufbau der Netzebenen eines Kristalls in der sogenannten Halbkristalllage, in der englischen Literatur mit „Kink“ bezeichnet. Das Anfügen eines neuen Gitterbausteines kann dabei als „reproduzierbarer Schritt“, also als Wiederholung des gleichen Grundvorganges, aufgefasst werden. Dazu wird die Energie berechnet, die beim Anbau eines Gitterbausteins an seinem Reihennachbar frei wird (Bindungsenergie) und die im Betrag der Arbeit entspricht, die aufgewendet werden muss, um den Baustein wieder abzutrennen (Abtrennungsarbeit). Diese Theorie setzt voraus, dass sich der entstehende Feststoff nahezu im Gleichgewicht mit seiner wenig übersättigten Mutterlauge befindet, frei von Verunreinigungen und Fehlstellen ist und das zwischen den Bausteinen nur Bindungskräfte wirken. Da die thermischen Eigen-

schwingungen der Bausteine (Entropieterme) unberücksichtigt bleiben, gelten die Betrachtungen streng genommen nur für den absoluten Nullpunkt.

Als Bindungskräfte kommen in Frage:

1. Die elektrostatische Anziehungskraft zwischen Ionen entgegengesetzter Ladung bei heteropolaren Kristallen (Ionenkristallen)
2. Die van-der-Waals-Kräfte (verantwortlich für Physisorption), die zwar 10 bis 20 mal kleiner als die Ionenbindung, aber bei unpolaren Kristallen wichtig sind.

Beide Arten der Wechselwirkungen (Kräfte) sind nicht absättigbar und sind damit nicht von der Anzahl der angelagerten Moleküle / Ionen abhängig. Einfachstes Beispiel für den ersten Fall ist der ideale Ionenkristall eines NaCl-Gitters.

Den Ablauf des beschriebenen Kristallwachstums verdeutlicht Abb. 3 in Abschnitt 2.1.2. Damit sich ein Kristall oder Partikel bilden oder ein entstandener Keim wachsen kann, muss eine neue Grenzfläche gebildet werden, wofür die freie Enthalpie ΔG_S aufgewendet wird. Andererseits tritt bei der Bildung der neuen Feststoffphase die freie Enthalpie ΔG_V (Kondensationsenthalpie) auf. Die daraus resultierende Änderung der freien Enthalpie ΔG ist in Abb. 3, S.14 in Abhängigkeit vom Radius dargestellt. Es bildet sich beim kritischen Keimradius r_k ein metastabiles Gleichgewicht. Kleine Partikel ($r < r_k$) lösen sich auf, große Partikel ($r > r_k$) zeigen eine verringerte Löslichkeit, sie können weiter wachsen. Die kritische Grenze wird, wie beschrieben, durch örtlich eng begrenzte statistische Schwankungen überschritten. Die Änderung der freien Enthalpie ΔG wird dabei durch Gl. (14) beschrieben.

Die Moleküle oder Ionen sind in der Adsorptionsgrenzschicht frei beweglich. Sie lagern sich an den Ort der Feststoffoberfläche an, an dem der Energiegewinn am größten ist. Infolge dieses Zusammenhanges läuft das Kristallwachstum an den Stellen ab, an denen für das gleiche Volumen gebildeter Festphase die geringste Arbeit zur Bildung einer neuen Oberflächen aufgewendet werden muss. Im Falle einer Feststoffbildung durch Anlagern reaktiver Molekülbausteine, wie im Fall von SiO_2 , findet das Wachstum dementsprechend an den Stellen, sogenannten reaktiven Zentren, statt, an denen der Bedarf an Aktivierungsenergie möglichst gering ist.

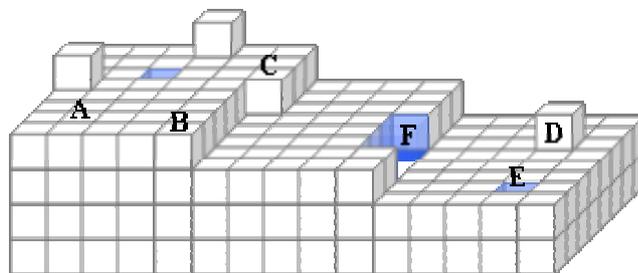


Abb. 6: Oberflächenstruktur einen wachsenden Kristalls nach KOSSEL (A) Terrasse, (B) Stufe (engl. step), (C) Halbkrystallage (eng. kink), (D) Adatom, (E) Lochkeim (Ätzgrube), (F) doppelte Halbkrystallage (NIEMANN, 2005)

Da es auf der Oberfläche des Kristalls nur eine begrenzte Zahl energetisch möglicher Positionen gibt (siehe Abb. 6) unterscheiden Kossel und Stranski die verschiedenen Positionen nach der Anzahl der möglichen Bindungen zum Kristallmutterkörper. So werden bei Anlagerung oder Ablösung die folgende Anzahl von Bindungen geschlossen oder gelöst: Terrasse: 5 Bindungen, Stufe (step): 4 Bindungen, Halbkristalllage (kink): 3 Bindungen, Doppel-Halbkristalllagen: 2 Bindungen, Adatom: 1 Bindung, Lochkeim: keine Bindung. Auflösung und Anlagerung finden bevorzugt an molekularen Stufen statt. Insbesondere die Halbkristalllage ist dafür eine gut geeignete Position, da bei Anlagerung oder Ablösung eines Bausteins eine energetisch gleichwertige Position entsteht. Energetisch am ungünstigsten sind hingegen die Position A, also die Bildung einer neuen Netzebene auf der ansonsten glatten Oberfläche. Infolgedessen wird also zunächst immer eine Netzebene vollständig belegt werden, bevor eine neue begonnen wird. Der weitere Aufbau einer Netzebene geht aufgrund der günstigen Energieverhältnisse rasch vonstatten. Auf einer neuen Netzebene erfolgt das Wachstum erst, wenn sich ein Keim der kritischen Größe gebildet hat. Bei Beginn des Aufbaus einer neuen Netzebene ist aufgrund der auftretenden Kräfte bei Ionenkristallen die Eckposition am wahrscheinlichsten, während bei unpolaren Kristallen die Anlagerungswahrscheinlichkeit in der Mitte am höchsten und an den Ecken am geringsten ist.

2.2.3 Ostwald-Reifung

Kleine Partikel weisen entsprechend der Gibbs-Thomson-Gleichung (35) eine erhöhte Löslichkeit gegenüber größeren Partikeln auf. Daraus resultiert ein Konzentrationsgradient zu größeren Partikeln, mit der Folge, dass sich kleinere Partikel auflösen und größere wachsen.

$$\ln \frac{c(d)}{c^*} = \frac{4 \gamma_{sl} V_M}{i R_m T d} \quad (35)$$

mit:

$c(d)$ Löslichkeit eines Partikels des Durchmessers d in mol/l

c^* Sättigungskonzentration in mol/l

V_M molares Volumen in l/mol

i Ionenzahl (Ionen je Molekül)

So nimmt bei Partikeln mit Radien ≤ 10 nm, bei Grenzflächenspannungen γ_{sl} von 20 N/m, die Löslichkeit um etwa 10 % zu. (BECKMANN, 2002).

Dieser Löslichkeitsunterschied führt zur Ostwald-Reifung, insbesondere bei Partikeln aus Fällungsprozessen, da hier aufgrund der hohen Übersättigungen kleine Partikel entstehen. Wenn die kritische Übersättigung für die Keimbildung überschritten wird, entstehen neue Keime die schnell zu größeren Partikeln heranwachsen (vgl. Abb. 24, S. 53). Bei den vorhandenen hohen Übersättigungen ist die Löslichkeit aller Partikel, auch der Kleinen, so gering, dass sie stabil in der Suspension vorliegen. Mit zunehmenden

dem Abbau der Übersättigung werden die kleinsten Partikel jedoch aufgrund ihrer höheren Löslichkeit instabil und lösen sich wieder auf. Dieser Prozess führt dazu, dass schließlich nur noch große Partikel mit gleicher Löslichkeit in der Suspension vorliegen. Wird der Auflösenvorgang durch die Diffusion bestimmt, so kann die Zeit, in der ein Kristall der Größe d aufgelöst wird, abgeschätzt werden zu (NIELSEN, 1964):

$$t = \frac{i R_m T d^3}{8 \gamma_{sl} V_M^2 D_{AB} c^*} \quad (36)$$

Die Unterschiede in den Löslichkeit der größeren und kleineren Partikel nehmen mit zunehmender Partikelgröße immer mehr zu und infolgedessen nimmt die Geschwindigkeit der Umlösung mit zunehmender Partikelgröße stark ab (siehe Abb. 7). Deshalb spielt die Ostwald-Reifung vor allem bei sehr kleinen Kristallen gut löslicher Systeme eine Rolle, während für größere Partikel und schlecht lösliche Systeme die Auflöseseiten sehr lang werden. Die Abb. 7 zeigt die Änderung der Auflöseseiten bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration c^* für das untersuchte SiO_2 -System mit Stoffwerten aus Tabelle 4, S.72.

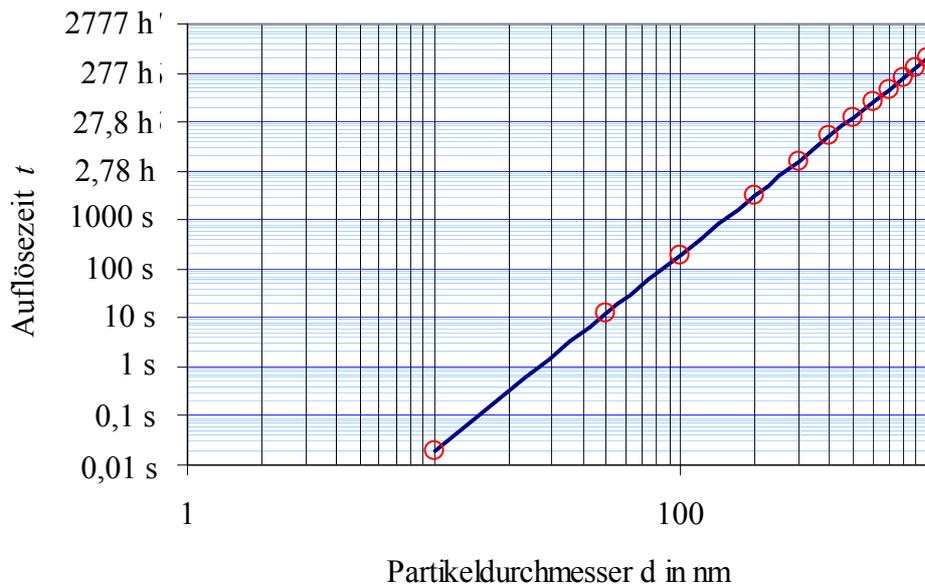


Abb. 7: Auflöseseiten für SiO_2 bei 298 K, $\gamma_{sl} = 4,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$ (55% Ethanol), $c^* = 900 \text{ ppm}$

2.3 Stabilität der Partikel gegen Agglomeration im Verlauf und nach Abschluss der Partikelbildung

Aggregation und Agglomeration sind Mikroprozesse, die den Feststoffbildungsprozess (Keimbildung, Wachstum der primären Partikel) parallel begleiten und in vielen Fällen entscheidende Auswirkungen auf die Partikelgrößenverteilung haben. Unter Aggregation versteht man dabei das Zusammentreffen von einzelnen oder mehreren Primärpartikeln, die schließlich untereinander einen festen Verband (durch Festkörperbrücken)

bilden, der nicht wieder trennbar ist. Entsprechend sind Aggregate nach DIN 53206 Blatt 1 (08/72) definiert als flächig oder kantenförmig zusammengewachsene Primärpartikel, welche nur durch Brüche weiter abbaubar sind. Agglomerate sind dagegen definiert als punktförmig lose aneinander liegende durch van-der-Waals-Kräfte gebundene Partikel. Während bei beiden Mikroprozessen die gleichen beeinflussenden und steuernden Kräfte vorliegen, stellt die Agglomeration also den, reversiblen Prozess dar, während die Aggregation irreversibel ist.

Agglomeration und Aggregation äußern sich in einer Abnahme der freien Partikelanzahl und gleichzeitigem Anstieg des mittleren Agglomerat- / Aggregatdurchmessers. Der Deagglomerations- oder Dispergierungsmechanismus läuft im Falle der Agglomeration simultan in die entgegengesetzte Richtung ab, der Partikeldurchmesser nimmt also dabei ab und die Partikelanzahl nimmt zu.

Agglomeration und Aggregation treten auch in Suspensionen auf und werden ausgelöst durch mechanische Transportmechanismen (Diffusion, strömungskontrollierter Transport) und Partikel-Partikel-Kollisionen sowie deren Haftung untereinander (Haftwahrscheinlichkeit aufgrund von Wechselwirkungen). Durch molekulare kinetische Vorgänge, wie dem Wachstum kristalliner Brücken zwischen haftenden Primärpartikeln in übersättigten Lösungen, wird die Haftung verstärkt und die Aggregation kann eintreten. Die erste Stufe der Mikroprozesse stellt das Zusammentreffen zweier Primärpartikel dar. Je nachdem wie diese Kollision zustande kommt, unterscheidet man zwischen der perikinetischen (diffusionsgesteuerten) Agglomeration / Aggregation und der orthokinetischen (konvektionsgesteuerten) Agglomeration / Aggregation.

Bei der perikinetischen Agglomeration wird die Agglomerationsgeschwindigkeit durch die Häufigkeit und Intensität der Kollisionen durch die Brownsche Molekularbewegung (Kollisionswahrscheinlichkeit) und die Haftwahrscheinlichkeit bei einer Kollision von Partikeln bestimmt. Bei der orthokinetischen Agglomeration werden Häufigkeit und Intensität der Kollisionen durch hydrodynamische Bewegungen aufgrund äußerer Kraftfelder wie Konvektion oder Sedimentation hervorgerufen bzw. verstärkt.

Damit Agglomeration zwischen zwei Partikeln eintreten kann, müssen sich die Ausgangspartikel soweit aneinander annähern, dass die Summe der zwischen ihnen wirkenden Kräfte zu einer Anziehung führt. Befinden sich Partikel in einer elektrolytischen Suspension, bildet sich um die meist negativ geladenen Oberflächen der Partikel eine elektrochemische Doppelschicht aus, die für die elektrostatische Abstoßung der Partikel untereinander verantwortlich ist. In Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration der Suspension ändert sich die Dichte der elektrochemischen Doppelschicht, für die der sogenannte Debye-Hückel-Parameter κ oder die Debye-Länge λ_D ein Maß ist. Die Abb. 8 zeigt den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht.

Auch bei kolloidalen Siliziumdioxidpartikeln entsteht die elektrochemische Doppelschicht an der inneren Oberfläche zwischen Partikel und Lösung. Ein relativ einfaches aber zweckmäßiges Modell zur Beschreibung der elektrischen Doppelschicht ist das Modell von Stern (siehe Abb. 8). Nach dem Stern-Modell besteht die elektrische Doppelschicht aus einer starren Schicht von Ionen an der Partikeloberfläche (Stern-Schicht)

und einer diffusen Schicht von Gegenionen zu diesem Oberflächenpotential. Unter dem elektrischen Potential versteht man dabei die Ladungsdifferenz zwischen zwei definierten Punkten in einem System, die Einheit des elektrischen Potentials ist das Volt.

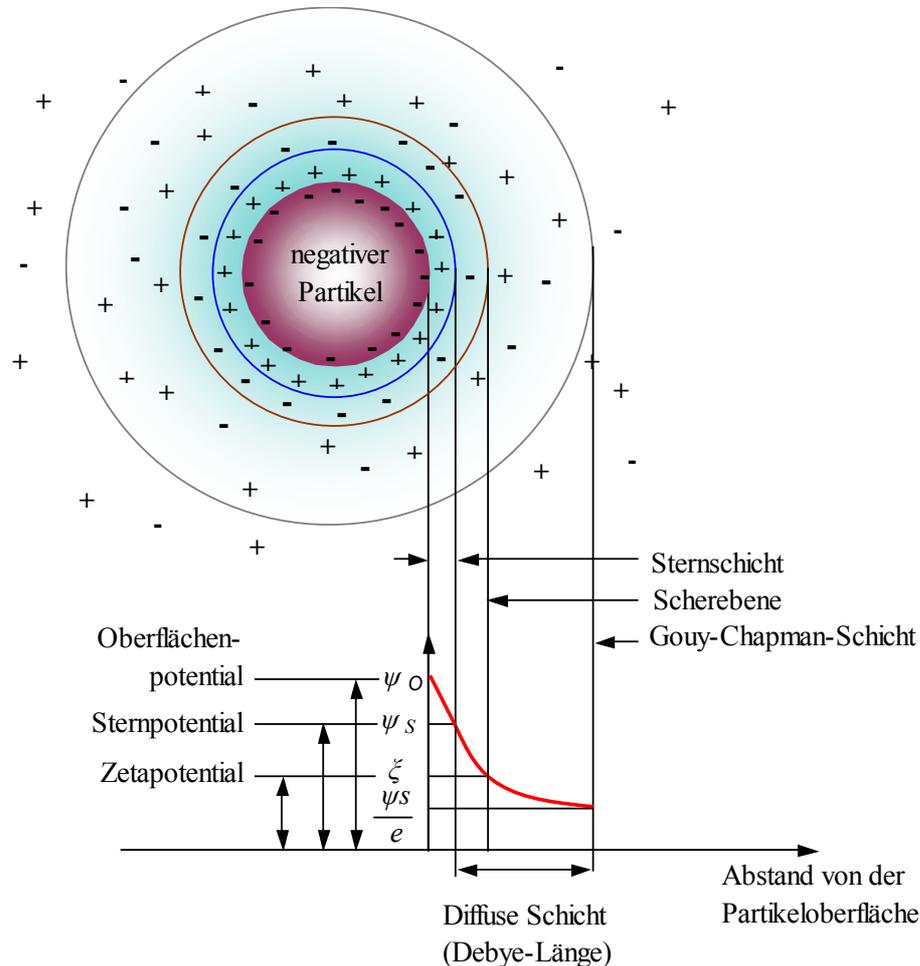


Abb. 8: Modell des Aufbaus der elektrochemischen Doppelschicht nach Stern (LAGALY, 1997)

Oberhalb eines pH-Wertes von 5 dissozierten die OH-Gruppen an der SiO_2 -Oberfläche (vgl. Abb. 21. S.47). Mit steigendem pH-Wert nimmt die negative Oberflächenladung exponentiell zu. Dieses Oberflächenpotential, auch als Nernst-Potential bezeichnet, wird durch die Adsorption von negativen Ionen noch weiter erhöht (innere Helmholtz-Schicht). Grund für die Adsorption weiterer negativer Ionen sind die starken van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen der Partikeloberfläche und diesen negativen Ionen. Da die negativen Ionen im Vergleich zu den positiven Ionen eine weniger stark ausgeprägte Hydrathülle aufweisen, sind sie in geringerem Maße gegen die van-der-Waals-Wechselwirkungen abgeschirmt und werden deshalb adsorbiert (MÜLLER, 1996). Durch Adsorption positiver Gegenionen in der äußeren Helmholtzschicht wird das negative Potential aufgrund des großen Platzbedarfs der Ionen (Hydrathülle der Ionen) nur teilweise kompensiert und fällt dadurch auf das Potential der äußeren Helmholtz-Schicht ab. Die innere und die äußere Helmholtzschicht bilden dabei zusammen die Stern-

Schicht. Das Potential der äußeren Helmholtz-Schicht wird deshalb auch als das Stern-Potential ψ_s bezeichnet. Die Abb. 9 zeigt eine detaillierte Ansicht der Potentialverläufe innerhalb der Sternschicht und der diffusen Schicht.

Da die diffuse Schicht aus beweglichen Ionen besteht, stellt sie kein starres Gebilde dar. Im elektrischen Feld wandern die Nanopartikel und die Gegenionen in unterschiedliche Richtungen. Dadurch kommt zu einer messbaren Potentialdifferenz im elektrischen Feld führt. Dieses Potential wird als Zeta-Potential ξ bezeichnet. Es stellt einen wichtigen Parameter für die Charakterisierung der elektrischen Doppelschicht und der Stabilität der Partikel dar.

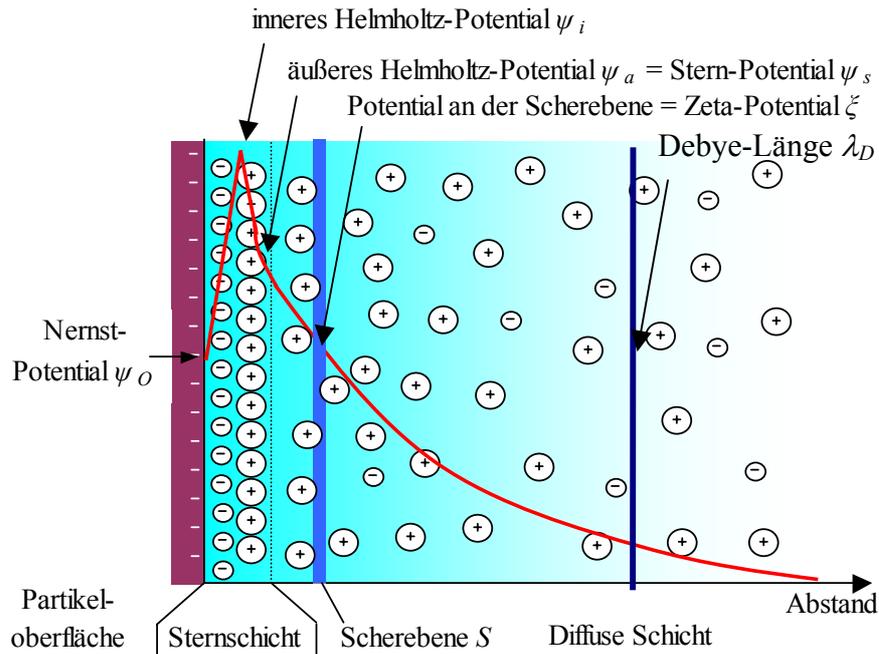


Abb. 9: Detailansicht der elektrochemischen Doppelschicht (MÜLLER, 1996)

Das Zeta-Potential beschreibt die charakteristischen, repulsiven Wechselwirkungen von gleichgeladenen Partikeln in der Dispersion. Wird ein bestimmter Betrag des Zeta-Potentials unterschritten, so kann dies bei den kolloidalen Partikeln zur Agglomeration führen. Man kann ab einem Zeta-Potential von ± 30 mV davon ausgehen, dass die Partikel stabil in der Lösung vorliegen und nicht agglomerieren.

Zwischen zwei Partikeln tritt eine Überlagerung von Anziehungs- und Abstoßungskräften auf. Dies wird von der sogenannten DLVO-Theorie beschrieben (DERJAGUIN, 1941; VERWEY, 1948). Die Anziehung wird durch verschiedene molekulare Kräfte ausgelöst, die unter dem Namen van-der-Waals-Kräfte bekannt sind (ISRAELACHVILI, 1992). Dabei handelt es sich um Wechselwirkungen permanenter und induzierter Dipole sowie um Dispersionskräfte. Die Summe aus elektrostatischer Abstoßung U_R und van-der-Waals-Anziehung U_A wird als Gesamtwechselwirkungspotential U_T bezeichnet. Durch Zugabe einer bestimmten Elektrolytmenge kann eine Unterdrückung der elektrostatischen Energiebarriere erreicht werden. Bei der Agglomeration werden zwei Fälle unterschieden, die

schnelle und die langsame Agglomeration, je nachdem ob die Agglomeration durch eine Energiebarriere gehemmt wird oder nicht (siehe Abb. 10, Abb. 12).

Ist keine Potentialbarriere ΔU_d vorhanden, so wird bei einem tiefen inneren (primären) Minimum jedes Aufeinandertreffen der Partikel zum Wachsen des Clusters führen. Die Agglomerationsgeschwindigkeit wird dann sowohl von der Intensität des Diffusionsprozesses, der die Partikel-Partikel-Kollisionen verursacht, von der Intensität der Turbulenz sowie von der Wechselwirkungsintensität („Haftstärke“) bestimmt. Der Anteil erfolgreicher Kollisionen wird als Haftwahrscheinlichkeit bezeichnet und erhält das Symbol α_H .

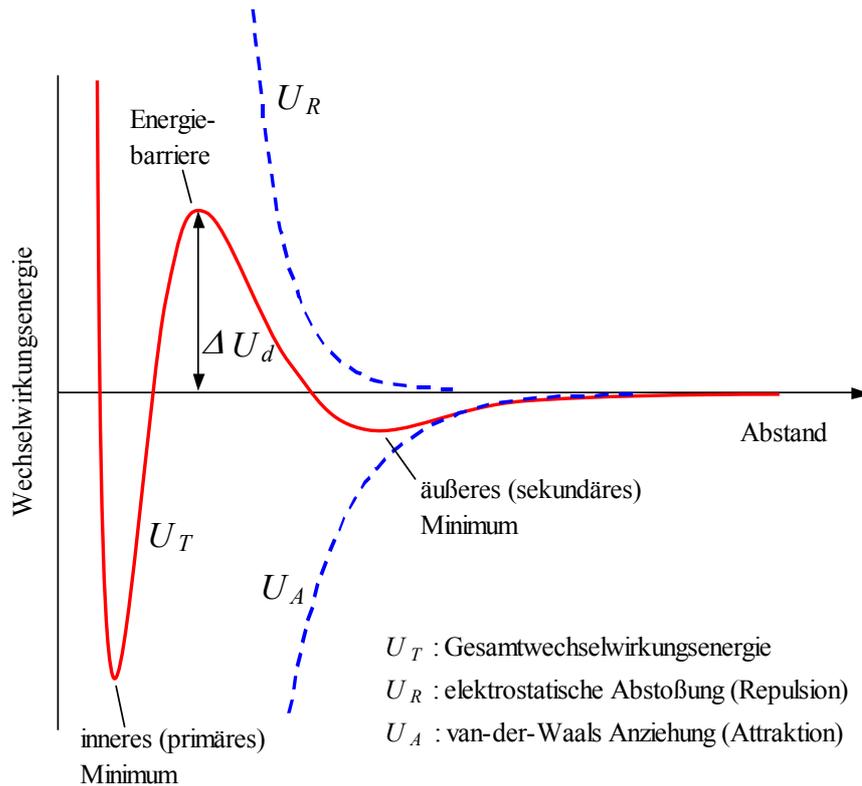


Abb. 10: Wechselwirkungspotential bei der Annäherung von Partikeln

Man spricht von schneller (rascher) Agglomeration (Fall 1, Abb. 11), da praktisch jede Partikelkollision zu einer Vergrößerung des Agglomerates führt ($\alpha_H = 1$). Tritt eine Energiebarriere ΔU_d auf, so spricht man von langsamer Agglomeration (siehe Abb. 10). Der Prozess gleicht dabei einer bimolekularen chemischen Reaktion, die eine Aktivierungsenergie benötigt (Fall 2, Abb. 11). Es sind zwei Fälle unterscheidbar. Ist die kinetische Energie der kollidierenden Partikel zu klein, d.h. $m_{1,2} \frac{w_{rel}^2}{2} < \Delta U_d$, werden sie wieder abgestoßen. Die Haftwahrscheinlichkeit geht gegen Null, $\alpha_H \approx 0$. Ist die kinetische Energie ausreichend hoch, d.h. $m_{1,2} \frac{w_{rel}^2}{2} > \Delta U_d$, findet Agglomeration statt, die Haftwahrscheinlichkeit steigt, $\alpha_H \rightarrow 1$. Bei Vorliegen einer Energieverteilung kann der

der Prozess dementsprechend durch eine Haftwahrscheinlichkeitsverteilung beschrieben werden.

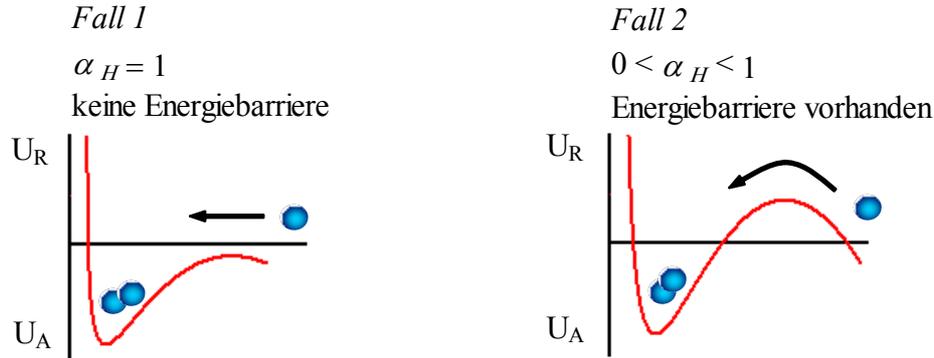


Abb. 11: Energiebarriere bei der Agglomeration

Die Gesamtheit der Partikelkollisionen kann dabei durch eine Boltzmannsche Wahrscheinlichkeitsverteilung, siehe Gleichung (37), beschrieben werden.

$$P(w) = \exp \left[- \frac{\Delta U_d}{\frac{m_{1,2}}{2} \cdot \bar{w}_{rel}^2} \right] \quad (37)$$

Dabei ist $m_{1,2}$ die mittlere Masse der Partikel 1 und 2:

$$m_{1,2} = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^{-1} \quad (38)$$

Die durch thermische Diffusion, turbulente Strömung und durch Konvektion verursachte Relativgeschwindigkeit \bar{w}_{rel} kann wie folgt bestimmt werden:

$$\bar{w}_{rel} = \bar{w}_1 - \bar{w}_2 \quad (39)$$

Bei Annäherung von Partikeln (Fall a), Abb. 12) ist zunächst das Überwiegen der jeweiligen Wechselwirkungskräfte (elektrostatische Abstoßung U_R , van-der-Waals-Anziehung / Dispersionsanziehung U_A) dafür verantwortlich, ob Anziehung oder Abstoßung auftritt. Ist die Anziehung im äußeren Minimum größer als die kinetische Energie der Partikel, kann eine lockere Agglomeration der Partikel auftreten (Fall b), Abb. 12).

Ursache für die kinetische Energie der Partikel ist dabei die Brownsche Bewegung (molekulare / thermische Diffusion), turbulente Vermischung (vgl. Gleichung (33)) und die Konvektion in einem gerichteten Kraftfeld.

Ist die Energiebarriere groß im Vergleich zur kinetischen Energie der Partikel und fehlt das äußere (sekundäre) Minimum, werden die Partikel nicht agglomerieren, es entsteht ein gegen Agglomeration stabiles disperses System (siehe Fall a), Abb. 12). Kommen die in Wechselwirkung stehenden Partikel auf einen Abstand, der dem inneren Mini-

imum entspricht, tritt schnelle Agglomeration durch van-der-Waals-Wechselwirkungen auf.

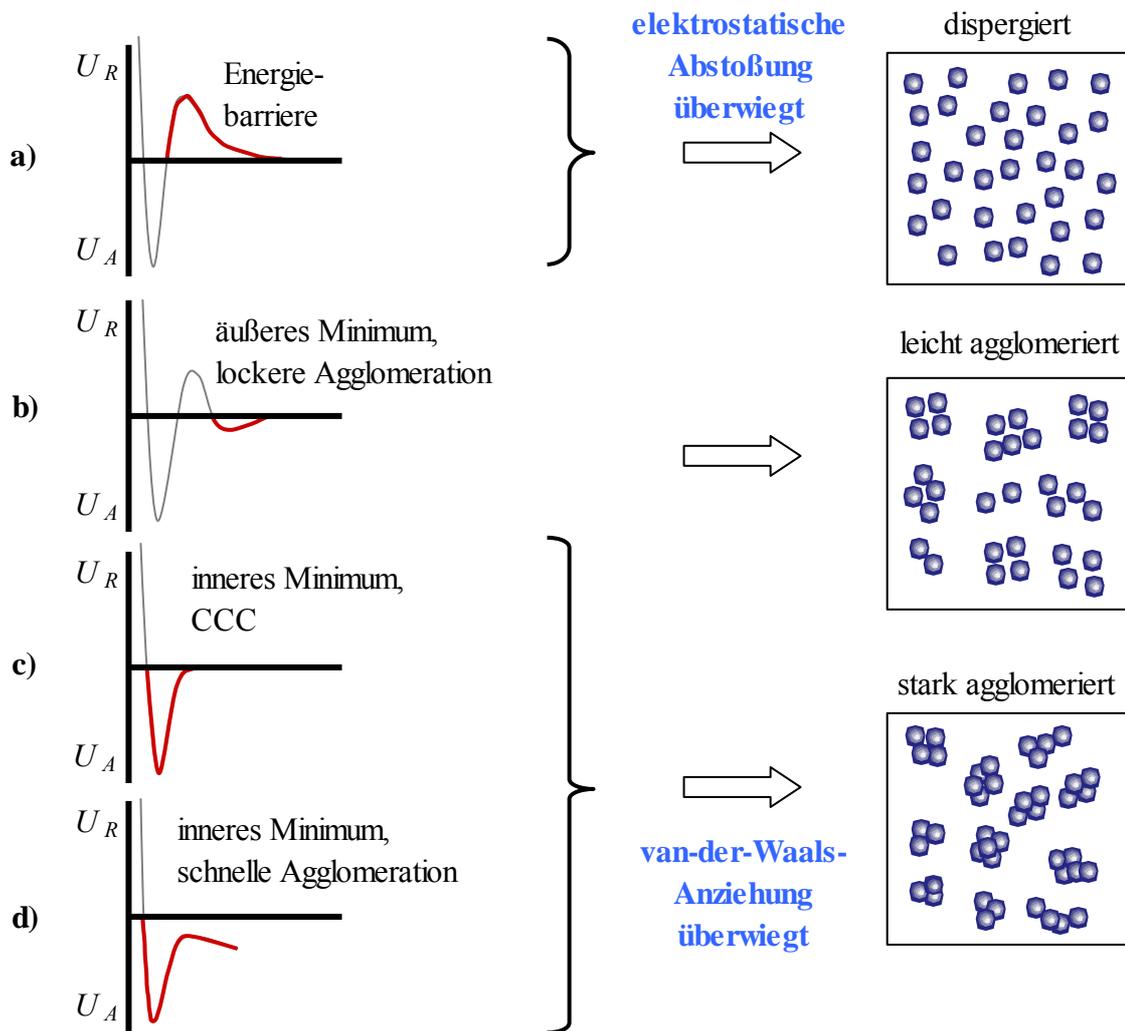


Abb. 12: Wechselwirkungspotentiale in Abhängigkeit vom Partikelabstand h

Die hier zu berücksichtigenden Wechselwirkungen zwischen an der Partikeloberfläche orientierten Dipolen U_K , adsorbierten grenzflächenaktiven Substanzen U_{St} oder partikularen Wasserstoffbrückenbindungen U_H stellen eine Erweiterung der DLVO-Theorie dar. Das gilt auch für die atomare Abstoßung U_{Born} . Verringert sich der Abstand zwischen zwei Atomkernen bis auf wenige Zehntel nm, wird eine starke Abstoßung mit kurzer Reichweite beobachtet, die auf die ungünstige Durchdringung der Elektronenhüllen zurückgeführt wird. Eine Beschreibung dieser Abstoßung kann durch quantenmechanische Betrachtungen erfolgen, es existieren jedoch zur Beschreibung dieser Wechselwirkung auch eine Reihe vereinfachter analytischer Ausdrücke wie z.B. das Born-Potential (ISRAELACHVILI, 1992)

$$U_{Born} = \frac{k_{Born}}{r^a} \quad (40)$$

mit:

k_{Born}	Konstante
a	Exponent mit Werten von 8-16, meist 12
r	Abstand der Atomkerne

$$U_{min} = U_R - U_A - U_H \dots - U_K \pm U_{St} + U_{Born} \quad (41)$$

Der letzte Schritt ist schließlich gekennzeichnet durch die irreversible Vereinigung der Partikel, eventuell unter Verringerung ihrer Oberfläche, siehe Fall c und d, Abb. 12. Unter CCC ist dabei die kritische Konzentration für den Beginn der Agglomeration zu verstehen (critical coagulation concentration).

Die meisten Abhandlungen über die Agglomerationsgeschwindigkeit beginnen mit den klassischen Arbeiten von SMOLUCHOWSKI, der die Grundlage auf diesem Gebiet gelegt hat (SMOLUCHOWSKI, 1917). Dabei ist es am günstigsten, von einer Suspension mit monodispersen Partikeln auszugehen, den sogenannten Primärpartikeln.

Nach einem gewissen Zeitpunkt entstehen in der Dispersion Agglomeratstrukturen unterschiedlicher Größenklassen - Partikel der Radien $r_{min} \leq r \leq r_{max}$. Die Anzahl der Agglomerate pro Volumeneinheit ist als Anzahlkonzentration $C_{ni,j}$ bei der Beschreibung des zeitlichen Ablaufs des Agglomerationsprozesses definiert.

Eine wesentliche Annahme ist, dass es sich bei der Agglomeration um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt, bei der die Häufigkeit der binären Kollisionen der Partikel proportional dem Produkt der Konzentrationen zweier kollidierender Spezies ist. Die gleichzeitige Kollision von drei Partikeln wird gewöhnlich bei der Behandlung der Agglomeration vernachlässigt. Dies wird nur bei der Betrachtung von Suspensionen mit sehr hohen Partikelkonzentrationen wichtig. Damit ergibt sich die Anzahl der Kollisionen J_{ij} die zwischen Agglomeraten mit i - und j -Primärpartikeln in einer Zeiteinheit stattfinden zu:

$$J_{ij} = k_{ij} C_{ni} C_{nj} \quad (42)$$

mit:

C_{ni}	Anzahlkonzentration der Partikel der Größe i in $1/m^3$
C_{nj}	Anzahlkonzentration der Partikel der Größe j in $1/m^3$
k_{ij}	Agglomerationsgeschwindigkeitskonstante in m^3/s

Dabei ist k_{ij} eine Agglomerationsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung, welche von der Partikelgröße und den Transportmechanismen abhängig ist.

Die Kollisionen zwischen den Partikelklassen können durch die Matrix J_{ij} beschrieben werden.

$$\begin{bmatrix} J_{11} & J_{12} & \cdot \\ J_{21} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & \cdot \\ k_{21} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{n,11} & C_{n,12} & \cdot \\ C_{n,12} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \times V \quad (43b)$$

2.4 Eigenschaften, Herstellung und Einsatz von SiO_2 -Partikeln

Siliziumdioxid ist der Sammelbegriff für chemische Verbindungen mit der Summenformel SiO_2 . Durch seine erstaunliche Strukturvielfalt und seine vielseitige wissenschaftliche und technische Verwertbarkeit existierte stets ein reges Interesse an Siliziumdioxid und seinen verschiedenen Modifikationen. SiO_2 ist kein Einzelmolekül, sondern die Summenformel einer Gruppe anorganischer Polymere, deren grundlegendes Strukturelement der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder ist (HINZ, 1970). Aus dieser Grundeinheit sind verschiedene und zum Teil komplizierte Silikate aufgebaut, unabhängig davon, welchen Ordnungs- oder Dispersitätszustand sie aufweisen. Die Abb.13 zeigt den Aufbau des $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders.

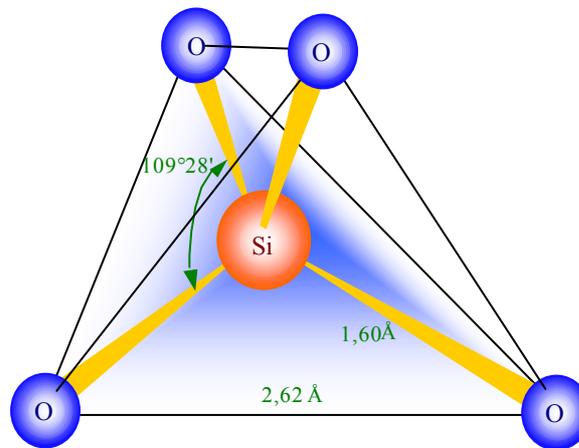


Abb. 13: SiO_4 -Tetraeder mit charakteristischen Bindungslängen (HINZ, 1970)

Der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder ist in der Lage, mit sich selbst zu polymerisieren, wobei die Siliziumatome über Sauerstoffbrücken verbunden werden. Die Vernetzung erfolgt dabei dreidimensional. Dabei ist jedes Siliziumatom von vier Sauerstoffatomen umgeben. Durch die Vernetzung mit weiteren $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern gehören jedoch zu jedem Siliziumatom anteilmäßig nur zwei Sauerstoffatome, was die Summenformel SiO_2 erklärt. SiO_2 kann sowohl nicht kristallin (amorph) vorliegen, als auch kristalline Strukturen annehmen. Als Kristall existiert SiO_2 in einer Reihe verschiedener Modifikationen, die sich nur in der dreidimensionalen Anordnung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder unterscheiden. Diese kristallinen Modifikationen (α -Quarzit, β -Quarzit, Moganit, Tridymit, Cristobalit, Coesit und Stishovit) weisen alle eine sehr geringe Toleranz gegenüber Verunreinigungen in ihrem Kristallgitter auf.

Neben den kristallinen Modifikationen existiert Siliziumdioxid auch in einer ganzen Reihe amorpher Strukturen, die durch Einwirkung von großer Hitze und / oder von großem Druck entstanden sind. Natürliche Beispiele hierfür sind vulkanisches Glas (Obsidian), Kieselschiefer (biogene Skelette von Urtierchen), Gesteinsgläser (Tektit aus Meteoriteneinschlägen) oder die aus hydratisiertem Kieselgel bestehenden Opale.

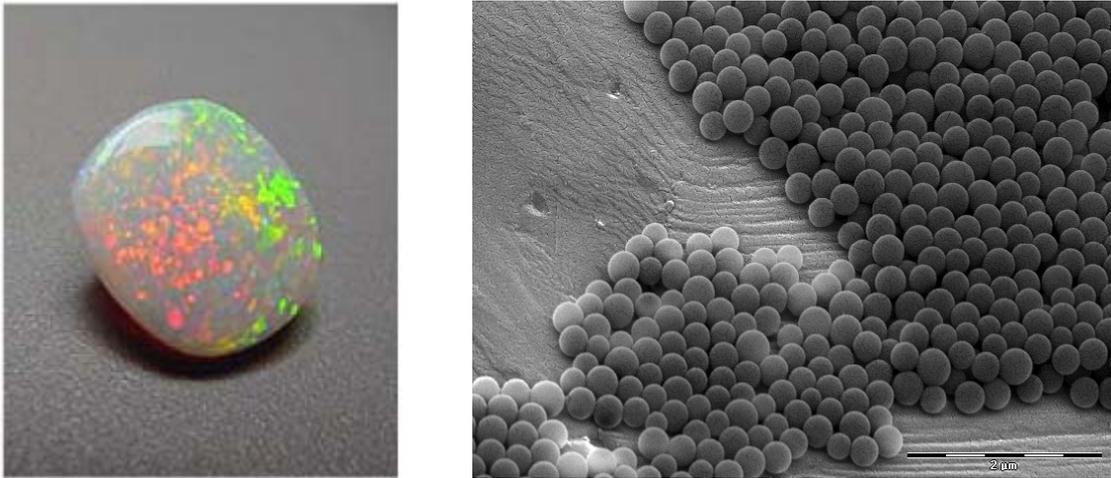


Abb. 14: Beispiele für amorphe Siliziumdioxid-Modifikationen: geschliffener natürlicher Opal (FRIEDEL, 2006), im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Stöber-Partikel

Zusätzlich existieren weiterhin künstliche, über Fällungsreaktionen hergestellte, amorphe Siliziumdioxidpartikel wie die zu untersuchenden Stöber-Partikel (siehe Abb. 14) oder das in Flammpyrolyse hergestellte AEROSIL®-Siliziumdioxid.

Siliziumdioxid ist chemisch sehr widerstandsfähig. Wasser und Säuren vermögen Siliziumdioxid praktisch nicht aufzulösen, ausgenommen Flusssäure (HF), von der es unter Bildung von gasförmigem Siliziumtetrafluorid (SiF_4) angegriffen wird. Alkalischmelzen und auch wässrige Alkalilaugen lösen insbesondere amorphes Siliziumdioxid.

Weiterhin verbindet amorphes Siliziumdioxid eine außerordentlich niedrige thermische Ausdehnung ($\alpha_t \cong 0,25 \cdot 10^{-6} / \text{K}$) mit hoher Widerstandsfähigkeit gegenüber Temperaturschocks, hoher Transparenz für ultraviolettes Licht, hoher Feuerfestigkeit und allgemeiner chemischer Indifferenz.

Die großtechnische Anwendung von Fällungsprozessen zur Herstellung von synthetischem, amorphem Siliziumdioxid, erfolgt meist ausgehend von Wasserglas, das durch Aufschließen von Quarzsand mit Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat erhältlich ist (FLEMING, 1985; SCHLOMACH, 2006). So erzeugte Siliziumdioxide werden je nach Prozessbedingungen als Fällungskieselsäuren oder Kieselgele bezeichnet. Zunächst kondensiert die monomere Kieselsäure zu Polymeren, die sich anschließend aufgrund von intramolekularen Kondensationsreaktionen zu festen Keimen bzw. Partikeln verdichten. Auf diesem Wege hergestelltes synthetisches Siliziumdioxid spielt im Alltag meist unbemerkt eine große Rolle. So werden Füllstoffe aus Kieselsäure in sehr großen Tonnagen aus Wasserglas gewonnen. Anwendung findet dieses Siliziumdioxid weiterhin zum Beispiel als Feuchtigkeitsbinder, als Viskositätsregler, als Entschäumer, zur Oberflächenmattierung von Lacken und in der Papierverarbeitung. In Kunst- und Klebstoffen ist es ebenso wichtig wie in modernen Fertigungsprozessen der Halbleitertechnik oder als Pigment in Tintenstrahl-Druckbeschichtungen. Als ungiftige Substanz ist es in pharmazeutischen Artikeln genauso vertreten wie in kosmetischen Produkten, wird in Lebensmittelprozessen (z.B. Bierklärung) und als Putzhilfe in Zahnpasta verwendet.

Mengenmäßig zu den Hauptanwendungen zählen der Einsatz als Füllstoff für Kunststoffe und Dichtmassen, insbesondere in Gummiartikeln. Moderne Autoreifen profitieren so beispielsweise von der Verstärkung durch ein spezielles SiO_2 -System und sparen dabei gegenüber den traditionell nur mit Ruß gefüllten Gummimischungen ca. 5 % Treibstoff bei gleichzeitig verbesserten Sicherheitsleistungen (FADEL, 2005).

Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht der physikalischen Eigenschaften amorpher Siliziumdioxid-Partikel.

Tabelle 1: physikalische Eigenschaften von amorphem Siliziumdioxid

Summenformel	SiO_2
Molmasse	60,1 g/mol
Dichte (amorph)	$\approx 2,2 \text{ g/cm}^3$
Dichte (kristallin)	$\approx 2,65 \text{ g/cm}^3$
Aggregatzustand bei 25°C	fest
Löslichkeit in Wasser (20°C)	120 ppm
Schmelzpunkt	1710 °C
Siedepunkt	2230 °C

Eine andere Möglichkeit, kugelförmige SiO_2 -Partikel zu synthetisieren, erfolgt über den zu untersuchenden Sol-Gel-Prozess, den sogenannten Stöber-Prozess. Hier wird der Ausgangsstoff Tetraethylorthosilikat (TEOS) in Gegenwart des Katalysators Ammoniak zunächst hydrolysiert, wobei Kieselsäure entsteht (siehe Abb. 20). Die monomere Kieselsäure kondensiert anschließend unter Wasser- und Alkoholabscheidung zu größeren Partikelkeimen und schließlich zu Partikeln. Da die Partikelbildung bei dem zu untersuchenden Stöber-Prozess sehr schnell abläuft, entstehen amorphe Partikel, die innerhalb ihrer Gerüststruktur aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern auch Reste des Ausgangsstoffes oder der Hydrolysereaktionen aufweisen können. Im Vergleich dazu dauert die Entstehung des ebenfalls amorphen Opals einige 1000 Jahre.

Die im Stöber-Prozess gewonnenen kugelförmigen Siliziumdioxid-Partikel weisen durch ihre, im Vergleich zu den Fällungskieselsäuren fast ideale Sphärizität, geringe Verteilungsbreite und eine durch die Reaktion gut steuerbare Porosität, eine Reihe zusätzlicher, interessanter Einsatzmöglichkeiten auf. Beispiele dafür sind die Produktion von hochfesten Keramiken, der Einsatz in katalytischen- und chromatographischen Anwendungen oder das Polieren von Silizium-Wafern für die Mikroelektronik (SO, 2001). Bei der Verwendung als Modellsubstanz für die Partikelmesstechnik und -analyse erleichtert die geringe Verteilungsbreite nicht nur die Kalibrierung analytischer Untersuchungsmethoden, sondern vereinfacht auch die Bewertung und Interpretation von Versuchen zur Erläuterung physikalisch-chemischer Eigenschaften von Kolloiden. Eine ausgesprochen innovative Technik ist weiterhin das Herstellen kolloidaler photonischer Kristalle (VAN DILLEN, 2004). Verwendung finden dabei sogenannte Mikro- SiO_2 -

Sole, die in kolloidal-kristalline Gitterordnung (photonische Kristalle) gebracht, zu besonderen Effekten mit farbselektiver Lichtstreuung führen oder Nano-SiO₂-Sole, die in Dispersionen unsichtbar sind (FADEL, 2005).

Neben der großen Anzahl von Anwendungen für reine SiO₂-Partikel können durch Oberflächenfunktionalisierung mit einer Reihe chemischer Verbindungen weitere Anwendungen erreicht werden. Diese Partikel werden so bei der Optimierung von Katalysatoren oder der Entwicklung innovativer Lacke und Dispersionsfarben eingesetzt. Bei der pharmazeutischen Wirkstoffpositionierung sind sie ebenfalls sehr gut verwendbar, da Siliziumdioxid ungiftig ist (BECK, 1999). Durch Oberflächenfunktionalisierung wird auch die Bildung kolloidaler Kristalle, sogenannter „Überkristalle“ erreicht. Die zur Stabilisierung hochkonzentrierter Siliziumdioxid-Sole eingesetzten oberflächenaktiven Schutzgruppen werden dabei durch einen Mischbett-Ionenaustauscher entfernt. Die dadurch weit herabgesetzte Ionenstärke (Leitfähigkeit der Suspension bei etwa 13 µS) führt dazu, dass das Coulomb-Potential der Partikel kaum noch abgeschirmt wird. Durch die weitreichende gegenseitige Abstoßung der Partikel kommt es dann zu einer Selbstorganisation und zur Bildung von Überkristalliten (BECK, 1999).

Die Löslichkeit von SiO₂ in Wasser ist außerordentlich niedrig. Merkliche Löslichkeiten erreicht man nur bei höheren Temperaturen, sehr geringen Korngrößen, hohem pH-Wert oder nach mechanischer Aktivierung. Amorphes SiO₂ löst sich in Wasser besser als die kristallinen Modifikationen. In Abb. 15 ist der Anteil des SiO₂ dargestellt, der in Lösung gegangen ist.

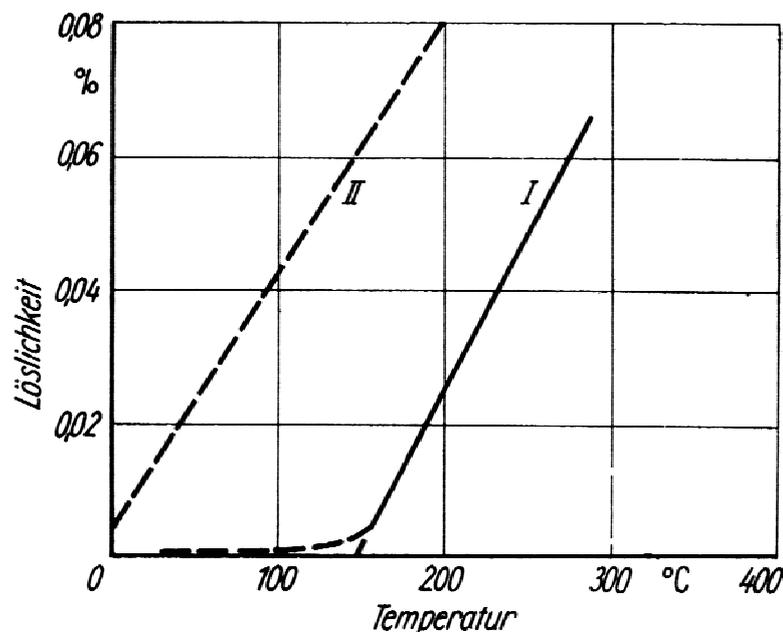


Abb. 15 Löslichkeit von amorphem SiO₂ (Funktion II) und Quarz (Funktion I) in Wasser bei erhöhten Temperaturen (HINZ, 1970)

2.5 Der Sol-Gel-Prozess

Als Sol-Gel-Prozess bezeichnet man die Synthese von Gelen auf Basis eines Sols. Als Sole werden kolloidale Dispersionen fester oder flüssiger Stoffe bezeichnet, die in feinsten Verteilung in einem flüssigen oder gasförmigen Stoff vorliegen. Die disperse Phase muss dabei ausreichend klein sein, um durch die Brownsche Molekularbewegung in einem Schwebestand gehalten werden zu können. Ein Gel wiederum ist ein Festkörper, der aus mindestens zwei Phasen besteht, wobei eine feste Phase ein Netzwerk bildet, das eine flüssige Phase unbeweglich macht.

Ein Sol entsteht z.B. bei dem zu untersuchenden Stöber-Prozess durch Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden in einem wässrigen Medium, wobei die fortlaufende Kondensation unter Wasser- oder Alkoholabspaltung zu einem Anwachsen der Partikel führt (siehe Abb. 20). Das gesamte System ist flüssig oder fließfähig. Die Partikel liegen im inkohärenten Zustand vor, d.h. sie berühren sich nicht. Durch einen als Gelierung bezeichneten Vorgang können Sole bei hoher Feststoffkonzentration oder mit Hilfe von Zusatzmitteln in Gele übergehen. Die Partikel wachsen weiter, bis sie sich berühren und durch weitere Kondensation miteinander vernetzen. Letztendlich bildet sich dabei eine feste Phase, die mit einer flüssigen Phase durchdrungen ist.

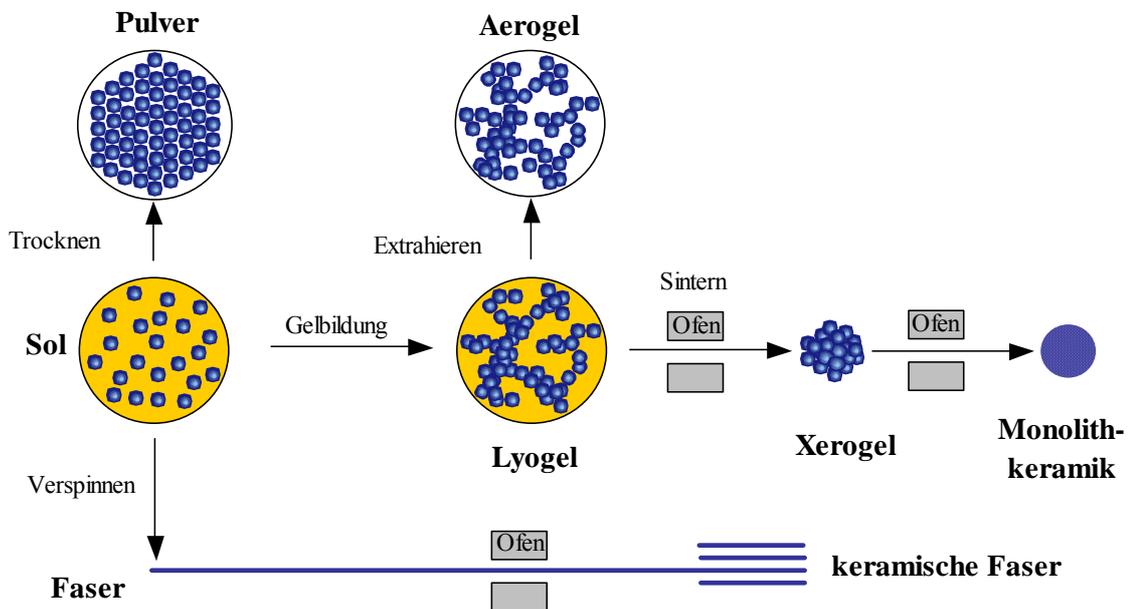


Abb. 16 Anwendungsmöglichkeiten des Sol-Gel-Prozesses (CORRIU, 1988)

Die Vorteile des Sol-Gel-Prozesses liegen in seiner vielfältigen Anwendbarkeit. Mit ihm ist es möglich, neben Pulvern und Gläsern auch Schichten und Glas-Keramik-Komposite herzustellen (BRINKER, 1998). Ausgangsstoffe hoher Reinheit und ihr Vorliegen in molekularer Form garantieren dabei die Herstellung hochreiner Produkte mit einer homogenen Matrix. Aufgrund der niedrigen Reaktionstemperatur treten weiterhin kaum Verunreinigungen des Produktes, beispielsweise durch unerwünschte Diffusions-

prozesse aus der Reaktorwand, auf. Der Sol-Gel-Prozess erfährt eine breite technische Anwendung für die Herstellung nichtkristalliner Feststoffe und kristalliner Oxidkeramiken aus Alkoxiden z.B. Tetraethylorthosilikat (TEOS). Einen Überblick über mögliche Prozesswege gibt die Abb. 16.

2.6 Mechanismus der Partikelbildung und des Partikelwachstums

2.6.1 Ausgangsstoffe

Der Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von SiO_2 -Partikeln, auch als Stöber-Prozess bezeichnet, verwendet als Ausgangspunkt ein Alkoxid, z.B. Tetraethylorthosilikat (TEOS, Abb. 17) bzw. Tetramethylorthosilikat (TMOS). Außerdem werden ein kurzkettiger Alkohol, Wasser sowie Ammoniumhydroxid als Katalysator benötigt. Grund dafür ist, dass die Reaktion zwar auch unter neutralen pH-Bedingungen stattfinden kann, in saurer oder basischer Umgebung jedoch erheblich beschleunigt wird. Dabei werden die Reaktionsteilschritte Hydrolyse und Kondensation jedoch unterschiedlich beeinflusst.

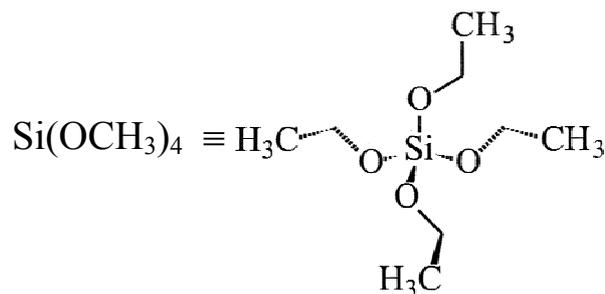


Abb. 17: Räumliche Struktur des TEOS-Moleküls (HINZ, 1970)

So kommt es bei pH-Werten < 7 zur Bildung eines Gels, da die Geschwindigkeit der Hydrolysereaktion im Vergleich zur darauffolgenden Polykondensationsreaktion sehr hoch ist und so sehr zahlreich, sehr kleine Partikel entstehen. In basischer Umgebung, also bei pH-Werten > 7 , tritt genau der umgekehrte Mechanismus auf: eine im Vergleich zur Polykondensation langsame Hydrolysereaktion führt dazu, dass ein stabiles Sol aus Einzelpartikeln gebildet wird. Die Abb. 18 gibt eine Übersicht über die möglichen Wachstumsvorgänge in saurer und basischer Umgebung. Der Einfluss von Salzen auf die Partikelmorphologie und das Partikelwachstum ist dabei auf deren Beeinflussung der elektrochemischen Doppelschicht der Partikel zurückzuführen.

Der verwendete Alkohol dient während des Prozesses als Co-Lösungsmittel, da er in der Lage ist, die Ausgangsstoffe Tetraethylorthosilikat und Wasser optimal ineinander zu lösen. Ohne Co-Lösungsmittel ist keine Vermischung von Wasser und TEOS möglich. Die Konzentrationsbereiche in denen die Komponenten ineinander löslich sind, zeigt die Abb. 19.

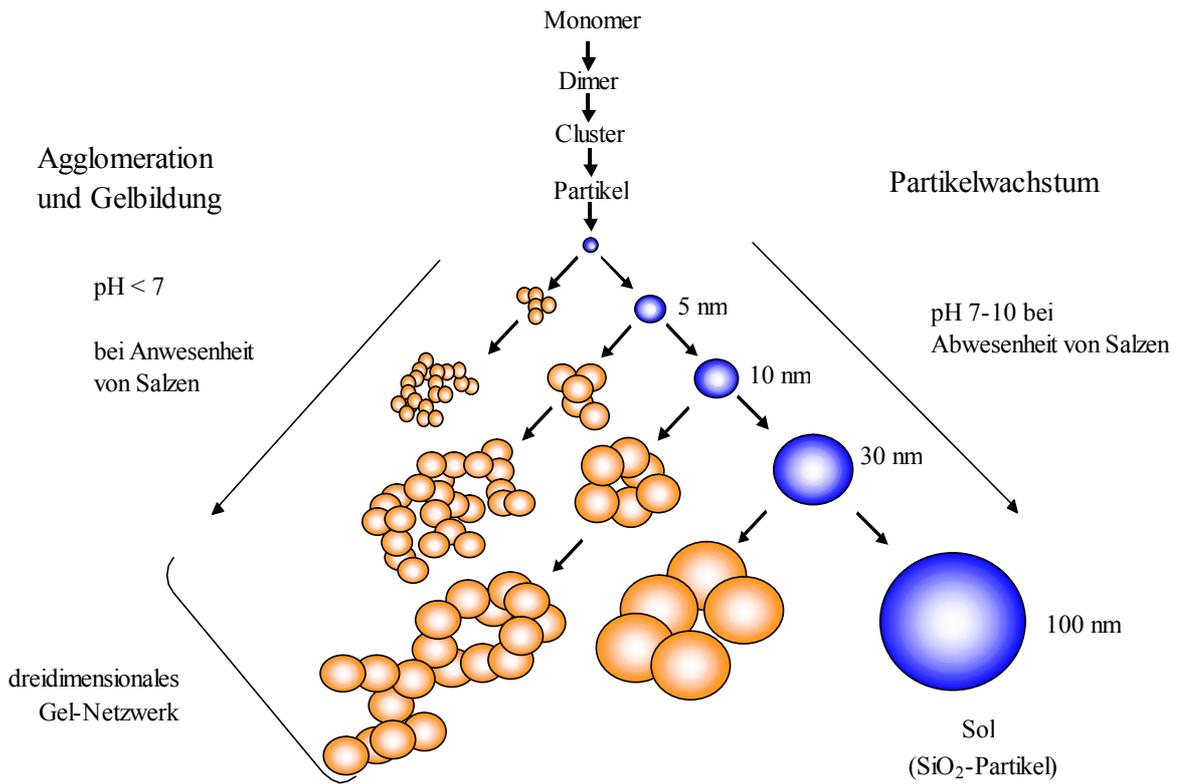


Abb. 18: Wachstumsvorgänge in basischem und saurem Medium (BRINKER, 1998)

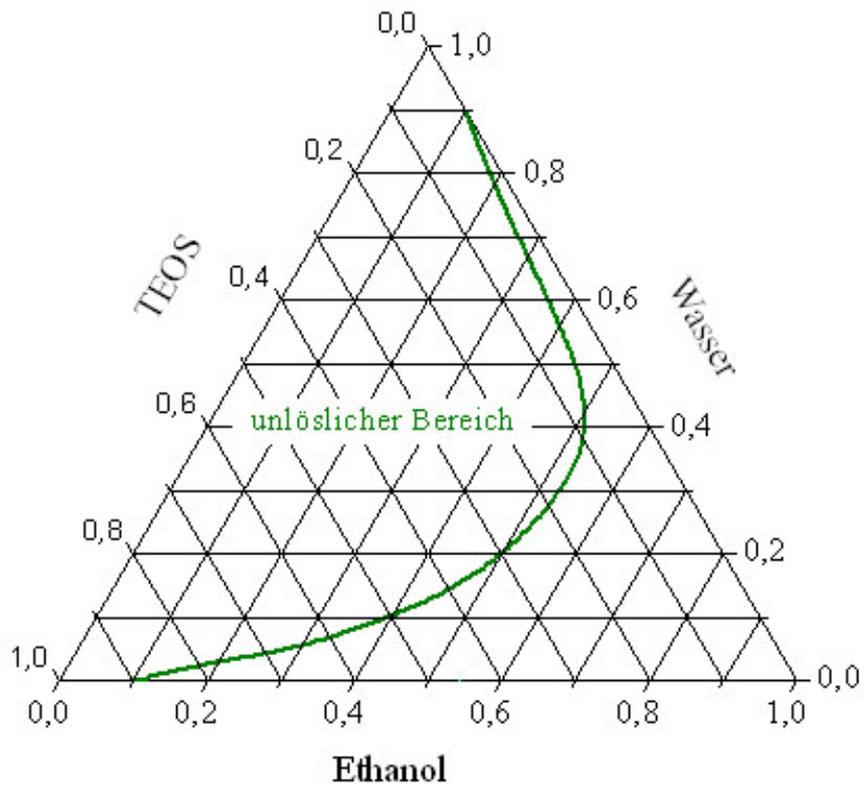


Abb. 19: Diagramm des Phasengleichgewichts zwischen TEOS, Wasser und Ethanol bei einer Temperatur von 25°C, (ILER, 1979)

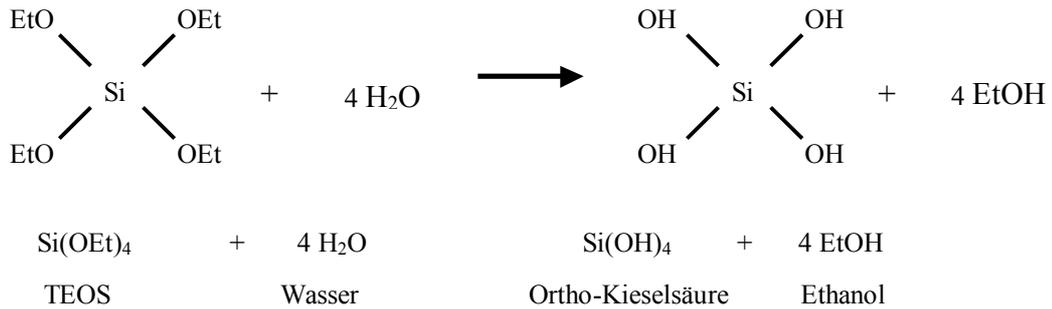
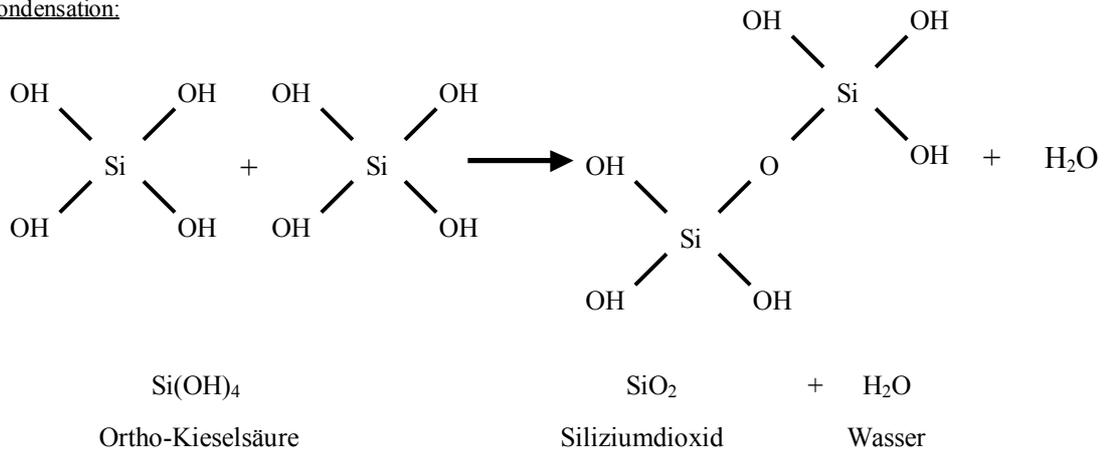
Neben Ammoniumhydroxid wurde die Verwendung anderer basischer Katalysatoren wie z.B. Natriumhydroxid ebenfalls mehrfach untersucht (DINGSØYR, 2000). Dabei wurde beobachtet, dass die Hydroxid-Ionen während der Hydrolyse verbraucht wurden, um geladene Zwischenprodukte zu bilden. Nach dem Abbau eines Großteils der OH⁻-Ionen hörte die Hydrolyse auf. Höhere Konzentrationen an NaOH führten, wie bei der Verwendung von Ammoniak als Katalysator, zu kleineren und eng verteilten Partikeln in größerer Anzahl. Die Dissoziation von NaOH war stark abhängig vom Wassergehalt der Lösung.

2.6.2 Hydrolyse und Polykondensation

Wie bei allen Alkoxid-Sol-Gel-Prozessen findet zunächst eine Hydrolyse- (chemische Aufspaltung durch Wasser) und anschließend eine Polykondensationsreaktion (Bildung eines Netzwerkes unter Abspaltung von Wasser) statt.

Damit die Kondensation in Gang kommen kann, muss jedoch die Hydrolysereaktion nicht für die gesamte Reaktionsmasse abgeschlossen sein. Aus einem Mol TEOS und 4 Mol Wasser werden bei der Hydrolyse ein Mol Kieselsäure und 4 Mol Ethanol bei vollständiger Umsetzung erzeugt. Bei der Kondensation entsteht aus der Kieselsäure durch die Abspaltung von Wasser das SiO₂-Netzwerk (siehe Abb. 20) und daraus wiederum kugelförmige Partikel. Da der entstehende Feststoff amorph vorliegt, gibt es keine bevorzugten Wachstumsrichtungen wie sie Kristallstrukturen aufweisen. Dadurch kommt es zu einem gleichmäßigen Partikelwachstum in allen drei Raumkoordinaten, so dass ein kugelförmiger Partikel entsteht (siehe Abb. 21).

Die erste Beobachtung sphärischer, amorpher Siliziumdioxidpartikel bei der Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat (TEOS) reicht zurück in das Jahr 1956 (KOLBE, 1956). Erste genauere Beschreibungen des Reaktionsablaufes wurden von STÖBER, FINK und BOHN (STÖBER, 1968) veröffentlicht. Aufgrund der Arbeiten der Gruppe um STÖBER, der es gelang, Siliziumdioxidpartikel mit sehr geringer Verteilungsbreite in der Größenordnung von 50 nm bis 1,5 µm herzustellen, wurden die Partikel später als Stöber-Partikel bezeichnet. Aufbauend auf diesen Grundlagen wurde in den folgenden Jahren eine ganze Reihe von Veröffentlichungen zur Partikelsynthese mittels des Stöber-Prozesses angefertigt. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen variiert, verschiedene Co-Lösungsmittel überprüft oder vermischt eingesetzt (PARK, 2006), Zusatzstoffe zur sterischen Stabilisation der Partikel angewandt (VAN HELDEN, 1981), die Porosität der Partikel beeinflussende Stoffe zugesetzt (VACASSY, 2000) oder der Einfluss des pH-Wertes durch die Verwendung von Pufferlösungen untersucht (NAGAO, 2004).

Hydrolyse:Kondensation:**Abb. 20: Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen bei der SiO₂-Synthese (FRIEDEL, 2003)**

Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Parameter, wie Katalysatormenge, TEOS-Konzentration (CHANG, 2004) oder TEOS-Dosiergeschwindigkeit (NOZAWA, 2005) auf spezielle Wachstumstechniken überprüft, um so größere kugelförmige Siliziumdioxidpartikel herstellen zu können (GIESCHE, UNGER, 1987).

Die Stöber-Synthese ist gekennzeichnet durch die Kombination von Hydrolyse und darauffolgender Polykondensation. Beide Reaktionen laufen relativ schnell ab, bis die Quelle einer der reagierenden Gruppen (OH-, Ethoxygruppen EtO-) erschöpft ist. Hierbei stellt Et eine Ethylgruppe -C₂H₅ dar. Die komplette Entfernung der Ethoxygruppen führt zur Kondensation von Hydroxid- und Oxidpartikeln. Da diese Reaktionen im Vergleich dazu jedoch relativ langsam ablaufen, können OH- und EtO-Gruppen in beträchtlicher Zahl im gebildeten Feststoff coexistieren. Die chemische Formel dieses Produktes nimmt dabei die folgende Form an (YOLDAS, 1981):



Die relativen Konzentrationen an OH- und EtO-Gruppen hängen dabei von der Verfügbarkeit von Wasser im Reaktionssystem ab. Weitere Einflussfaktoren sind die Art und Menge des Co-Lösungsmittels. Bei ausreichender Reaktionszeit und der Verfügbarkeit von Wasser wird jedoch der Anteil an EtO-Gruppen im gebildeten Partikel vernachlässigt.

sigbar. Ist dies der Fall, kann das gebildete Polykondensationsprodukt als ein anorganisches Polymer aufgefasst werden, wobei sich ein dreidimensionales Silizium-Sauerstoff-Gerüst bildet, das schließlich zu einem kugelförmigen Partikel anwächst (siehe Abb. 21).

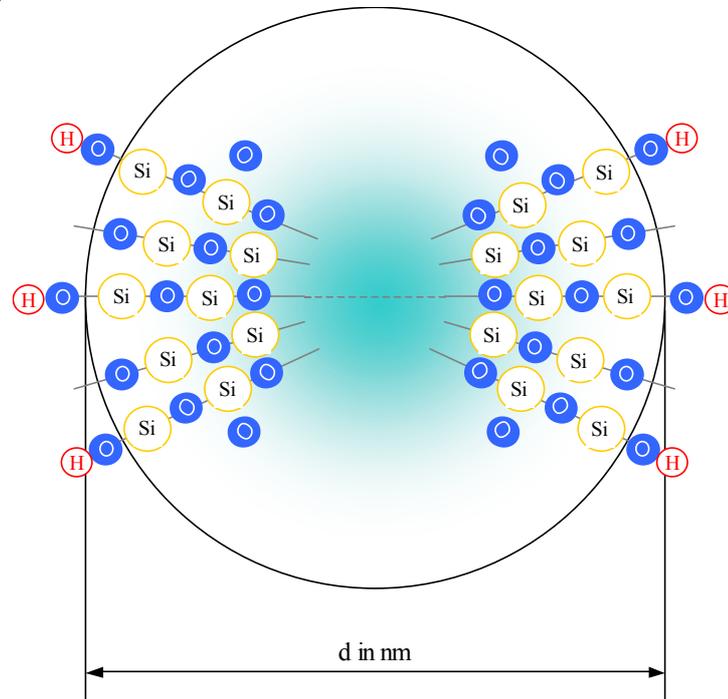


Abb. 21: Kolloidaler Siliziumdioxidpartikel nach Carman (HINZ, 1970)

Um die Reaktionen im Detail zu klären, kann man die Reaktionsschritte Hydrolyse und Polykondensation wiederum in folgende Unterschritte unterteilen:

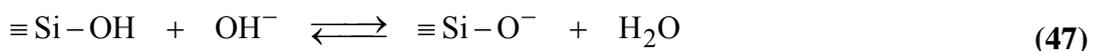
Ionisierung des Katalysators:



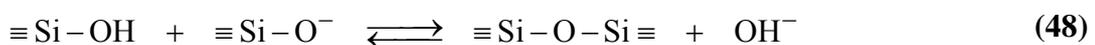
Hydrolyse der Ethoxygruppen:



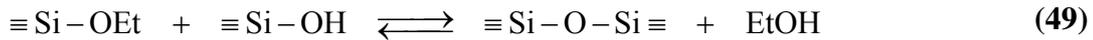
Ionisation der hydrolysierten Monomere:



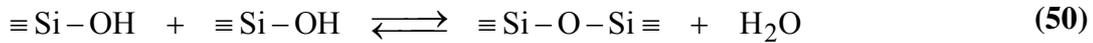
Kondensation an deprotonierten Hydroxidgruppen:



Kondensation mit Alkoholabspaltung:



Kondensation mit Wasserabspaltung:



Der Katalysator NH_4OH liegt in der Lösung dissoziiert vor und ist für den basischen pH-Wert der Lösung verantwortlich. Bei Zugabe von Tetraethylorthosilikat ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) tritt aufgrund des hohen pH-Wertes sofort eine Hydrolysereaktion ein, bei der die Ethoxygruppen schrittweise vom Siliziumatom abgespalten werden, da das Siliziumatom im TEOS durch vier Einfachbindungen mit den Ethoxygruppen verbunden ist. Die Konzentration des Katalysators bestimmt die Geschwindigkeit dieser Abspaltung. Die vier an das zentrale Siliziumatom gebundenen Ethoxygruppen werden dabei nicht mit der gleichen Wahrscheinlichkeit abgespalten. Wie die, wegen der geringen Stabilität der Kieselsäure nur qualitativ richtigen Daten, zur Dissoziationskonstanten von Kieselsäure entsprechend den Gleichungen (51), (52) (STÖBER, 1956; ILER, 1979), in Tabelle 2 zeigen, wird im ersten Reaktionsschritt die erste Ethoxygruppe des TEOS abgelöst, während bei hoher Katalysatorkonzentration durch die schnell fortschreitende Reaktion sehr reaktionsfähige Ionen mit mehreren möglichen Reaktionszentren entstehen. Eine niedrigere Anzahl an Reaktionszentren führt dabei zu einem langsameren, aber auch geordneteren Partikelwachstum und am Ende zu engeren Partikelgrößenverteilungen mit kleineren Partikeln, wohingegen bei hoher Katalysatorkonzentration und einer Vielzahl von Reaktionszentren die Anzahl der Keime schnell reduziert wird, was zu größeren Partikeln mit breiter Partikelgrößenverteilung führt.

Da bei diesem Prozess eine hohe Anzahl von $\equiv \text{Si} - \text{OEt}$ und $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ - Verbindungen entsteht, läuft ein hoher Anteil der Reaktionen nach Gleichung (46) - (49) ab. Die Ionen der hydrolysierten Monomere $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ nehmen an den Kondensationsreaktionen teil. Die in Gleichung (47) erzeugten ionisierten Monomere $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ besitzen als Gegenion, das vom Katalysator stammende, frei in der Lösung vorliegende Ammonium-Ion NH_4^+ . Da die ionisierten Monomere schnell abreagieren und Feststoff bilden, kommt es zu einem Ungleichgewicht zwischen NH_4^+ - Ionen und OH^- - Ionen in der Lösung. Deshalb müssen wieder neue OH^- - Ionen gebildet werden. Dies geschieht in Reaktion (48).

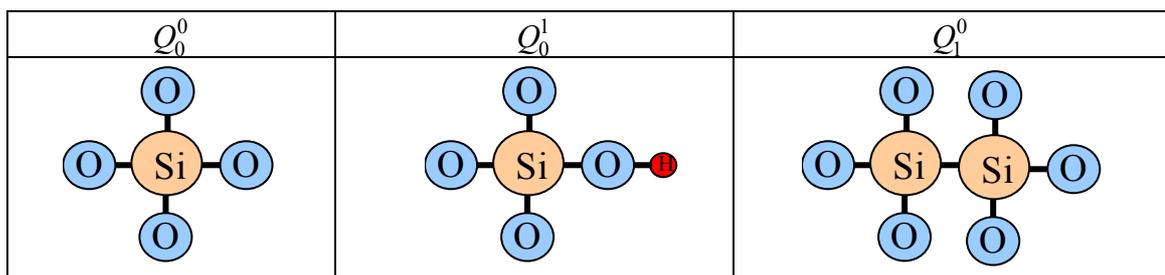
Tabelle 2: Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation von Orthokieselsäure

Dissoziationsgleichgewicht	Quelle			
	ILER, 1979	STÖBER, 1956		
	in mol/l	Lit.-Stelle A in mol/l	Lit.-Stelle B in mol/l	
$K_1 = \frac{c_{H^+} c_{H_3SiO_4^-}}{c_{H_4SiO_4}}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9,8}$	(51)
$K_2 = \frac{c_{H^+} c_{H_2SiO_4^{2-}}}{c_{H_3SiO_4^-}}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-12,4}$	(52)
$K_3 = \frac{c_{H^+} c_{HSiO_4^{3-}}}{c_{H_2SiO_4^{2-}}}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-12}$	-	(53)
$K_4 = \frac{c_{H^+} c_{SiO_4^{4-}}}{c_{HSiO_4^{3-}}}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-12}$	-	(54)

Die Gleichungen (48) und (50) beschreiben zusammen die eigentliche Kondensationsreaktion. Die bei der Kondensation gebildeten Reaktionsprodukte Wasser oder Ethanol entstehen schon bei der Ionisation der hydrolysierten Monomere.

Bei der Hydrolyse der Ethoxygruppen wird jeweils eine der vier Ethoxygruppen des TEOS - Moleküls durch ein Hydroxidion ersetzt.

Es können statt allen vier aber auch nur eine, zwei oder drei Ethoxygruppen ersetzt worden sein, bevor das Monomer kondensiert. (LEE, 1997). Um die jeweils vorliegenden Kondensationsprodukte der Kieselsäure besser beschreiben zu können, wird die in der Literatur häufig angewandte Q_i^j -Notation verwendet (siehe Tabelle 3). Dabei ist Q das maximal vier Bindungen aufweisende Siliziumatom (Q für quaternary), der Index i gibt die Anzahl der Siloxan-Brücken (Si-O-Si) am Siliziumatom an, der Index j stellt die Anzahl der Silanolbindungen (Si-OH) am Siliziumatom dar. Die Orthokieselsäure $Si(OH)_4$ erhält danach beispielsweise die Bezeichnung Q_0^4 . Q_0^0 ist das noch nicht reagierte TEOS-Monomer (VAN BLAADEREN, 1992b).

Tabelle 3: Beispiele SiO-Verbindungen und ihre Q_i^j -Notation

2.6.3 Entstehung der Primärkeime und Aufbau der SiO₂-Partikel

Da im Laufe der stattfindenden Hydrolyse und Polykondensationsreaktion eine Reihe denkbarer Spezies (Monomere: Q_0^0 ; Q_0^1 ; Q_0^2 ; Q_0^3 ; Q_0^4 , Dimere: Q_1^0 ; Q_1^1 ; Q_1^2) gebildet werden, wurden von LEE, BOUKARI u.a. kernresonanzspektroskopische Untersuchungen (NMR, Nuclear Magnetic Resonance) und Kleinwinkel-Röntgenstreuungsmessungen (SAXS; Small Angle X-Ray Scattering) während des laufenden Stöber Prozesses durchgeführt (POUXVIEL, 1987; LEE, 1997; BOUKARI, 1997; BOUKARI, 2000; PONTONI, 2002; GREEN, 2003; PONTONI, 2004).

Dabei zeigte sich, dass die Monomere und Dimere, die mehrfach hydrolysiert sind (Q_0^2 ; Q_0^3 ; Q_0^4 ; Q_1^2), sehr schnell aus der Reaktionslösung verschwinden, indem sie sich als Feststoff abscheiden. Weiterhin wurde die Spezies Q_0^2 als die erste in der Suspension unlösliche Spezies indentifiziert (LEE, 1997). Aus diesem Grund liegt sie in dem in Abb. 22 dargestellten Spektrum lediglich bei Reaktionsbeginn vor.

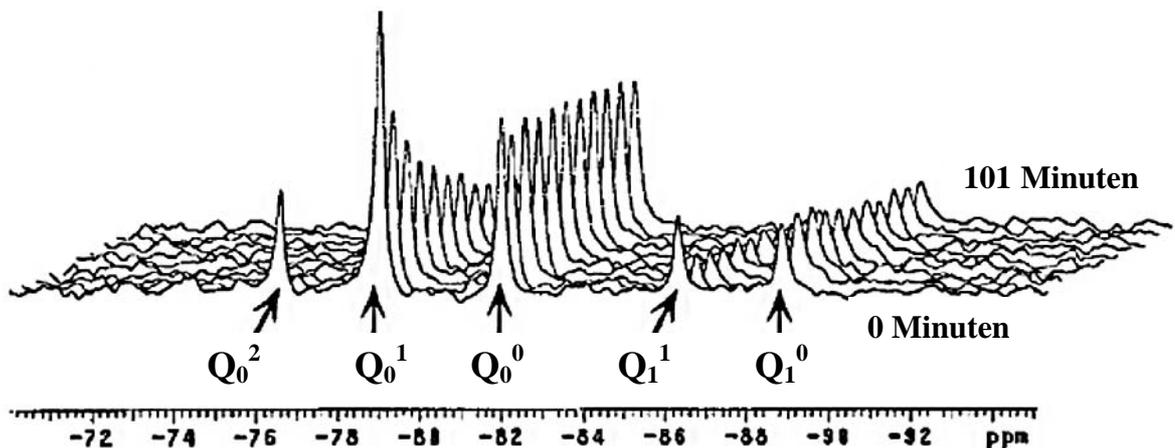


Abb. 22 NMR-Spektren der verschiedenen TEOS-Abbauprodukte in der Suspension; Reaktionsbedingungen: 1,43 mol/l TEOS; 2,86 mol/l H₂O; 0,01 mol/l NH₃; 0,001 mol/l NaOH; 0,001 mol/l HCl; Lösungsmittel: Ethanol; T=25 °C; die Höhe des Peaks zeigt die Konzentration, die x-Achse zeigt die chemische Verschiebung der strukturell unterschiedlichen Spezies durch das Magnetfeld (LEE, 1997)

Das unhydrolysierte Ausgangsprodukt TEOS Q_0^0 {Si(OC₂H₅)₄} liegt in Abb. 22 während der gesamten Messzeit von etwa 100 Minuten dominierend vor, erkennbar an der gleichbleibenden Peakhöhe. Dabei kann das einfach hydrolysierte Monomer Q_0^1 {Si(OC₂H₅)₃OH} als Vorprodukt der gebildeten Keime angesehen werden. Mit Beginn der Reaktion entsteht es sofort in großer Konzentration und wird anschließend einer Reaktion n-ter Ordnung folgend durch die einsetzende Polykondensation rasch abgebaut. Wie von MATSOUKAS (1988) angenommen, stellt dabei die Hydrolyse des Ausgangsstoffes TEOS den reaktionsbestimmenden Schritt des Stöber-Prozesses dar (LEE, 1997).

Mit Hilfe der NMR-Spektren wurde auch die chemische Mikrostruktur der gewonnenen Feststoffpartikel untersucht (VAN BLAADEREN, 1992b). Dabei hatten die Siloxanstrukt-

ren der untersuchten Partikel eine Zusammensetzung von etwa 60 % Q_4^j , etwa 35 % Q_3^j , und einigen Prozent Q_2^j . Dies bedeutet, dass nur 60 % der Siliziumatome vollständig zu Siliziumdioxid kondensiert sind. Rund 35 % der Siliziumatome sind jedoch nur mit drei Sauerstoffbrücken verbunden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass abhängig von den Reaktionsbedingungen ein kleiner Prozentsatz der Ethoxy-Gruppen sich nicht vom Ausgangsstoff TEOS abgespalten, sondern im Partikel verbleibt. Der kugelförmige Charakter der Partikel wird jedoch nicht vom Gehalt an Ethoxygruppen oder dem Grad der Kondensation bestimmt. Partikel mit einer nahezu perfekten Kugelform sind auch mit nicht vollkommen kondensierten Siliziumspezies zu erreichen, die chemische Mikrostruktur bestimmt damit nicht die Partikelmorphologie. Aus diesem Grund vermuteten VAN BLAADEREN u.a. (1993), dass die Unterschiede in Partikelform und Oberflächenrauigkeit durch Unterschiede im Molekulargewicht der aufkondensierenden Siliziumspezies Q_i^j begründet liegen, was auch durch Messungen bestätigt werden konnte. Demnach sind die in den frühen Stadien des Wachstums auftretenden, kondensierenden Einheiten aus größeren SiO_2 -Strukturen aufgebaut, die im Bereich einiger Nanometer liegen könnten. Bei hohen TEOS-Konzentrationen und geringen Wasser- und Ammoniak-Gehalten kann sich dies bis zum Ende der Reaktion fortsetzen, was wiederum zu rauhen oder nicht kugelförmigen Partikeln führt. Bei höheren Wasser- und Ammoniakgehalten tritt in den späteren Stadien des Wachstums an der Partikeloberfläche eine Kondensation von Monomeren und Dimeren ein, was zu kugelförmigen Partikeln mit einer glatten Oberfläche führt (VAN BLAADEREN, 1992b).

Auch andere Autoren erwähnen die Möglichkeit eines Kern-Schale-Aufbaus größerer Stöber-Partikel, wobei die Partikel im Inneren durch die Agglomeration von Subpartikeln eine geringere Dichte aufweisen als die durch Monomeraddition entstandene äußere Schale (LEITE, 2001).

Nach diesen Annahmen würde je nach Reaktionsbedingung ein Wachstum durch Agglomeration kleiner Partikel oder ein Wachstum durch die Oberflächenreaktion der kleinsten möglichen Wachstumsbausteine auftreten. Die Siloxanmikrostruktur sowohl der kugelförmigen als auch der nicht kugelförmigen Partikel wird damit durch den jeweiligen Kondensationsmechanismus mit hydrolysiertem / teilweise hydrolysiertem TEOS und der Größe der abgelagerten Einheiten (Agglomeration von Subpartikeln oder Monomeraddition) bestimmt (siehe Abb. 23).

Wie diese Subpartikel aussehen könnten, untersuchten BAILEY u.a. bereits 1992, indem sie während des Stöber-Prozesses entnommene Proben mit einem Cryo-Transmissionsmikroskop untersuchten. Dabei fanden sie in den frühen Reaktionsphasen kleine fraktale Mikrogelpolymere geringer Dichte, welche bei Erreichen einer gewissen Größe zu kleineren dichteren Strukturen kollabierten. Die Unlöslichkeit in der Reaktionslösung und damit der Übergang zur festen Phase wurde der höheren Dichte durch Vernetzung innerhalb des gebildeten Partikels zugeschrieben.

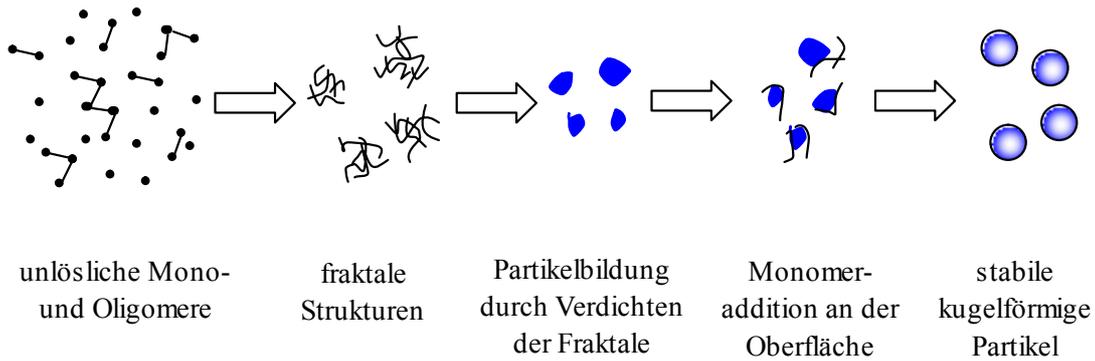


Abb. 23: Formation und Wachstum von monodispersen SiO_2 -Partikeln nach BAILEY (1992)

Während die fraktalen Strukturen zu Agglomeration neigten, waren die kollabierten dichteren Strukturen kolloidal stabil gegenüber der Agglomeration mit gleichartigen Teilchen. Im späteren Verlauf des Prozesses kam es dann zu einem Wachstum durch Monomeraddition oder Oberflächencoating mit bereits gebildeten Polymeren. Dabei muss die Entstehung der Polymere langsam genug sein, damit nach der ausreichenden Bildung von Keimen die entstehenden Polymere nur auf der Oberfläche der entstandenen Partikel kondensieren, nicht jedoch groß genug werden, um zu kollabieren und ihrerseits Keime zu bilden (siehe Abb. 23, BAILEY, 1992).

Zur Beschreibung und Berechnung der Partikelbildung und des Partikelwachstums im Stöber-Prozess existieren eine ganze Reihe zum Teil konkurrierender, zum Teil sich ergänzender Modelle, die im Anschluss vorgestellt werden sollen.

2.6.4 Modelle zur Partikelbildung durch Keimbildung und Wachstum

Das zur Beschreibung der bei Fällungsprozessen und Sol-Gel-Prozessen auftretenden, nahezu monodispersen Partikelgrößenverteilungen entwickelte Keimbildungs- und -wachstumsmodell von LA MER und DINEGAR ist das bekannteste, jedoch auch das älteste der entwickelten Modelle (LAMER, 1950). Am Beispiel von Schwefel-Hydrosolen wurde hiermit erstmals eine Theorie zur Entstehung monodisperser Kolloide aufgestellt. Dazu beschrieben LA MER und DINEGAR den Konzentrations- Zeitverlauf von Schwefel in der Suspension (siehe Abb. 24).

Während der Phase I der Reaktion steigt dabei die Schwefelkonzentration stetig an, bis eine kritische Konzentration c_k erreicht wird. Bei Erreichen dieses reproduzierbaren metastabilen Zustandes kommt es zu einer homogenen Keimbildung.

In Phase II, mit Überschreiten der kritischen Übersättigung, ist die Keimbildungsgeschwindigkeit dabei so empfindlich gegenüber einer Erhöhung der Konzentration an gelöstem Schwefel, dass sie bei einer weiteren Erhöhung gegen unendlich geht. Diese kritische Konzentration stellt also das Maximum einer möglichen Übersättigung dar (LAMER, 1950). Die Entstehung von Keimen in der Phase II führt zu einem teilweisen Abbau der Übersättigung bis zur kritischen Übersättigung c_k . Die Keimbildungsgeschwindigkeit

schwindigkeit geht dabei bis auf Null zurück. Wird durch die Wahl der Ausgangskonzentrationen die Periode der Keimbildung weitestgehend verkürzt, führen die gleichen Wachstumsbedingungen für alle entstandenen Keime zu einem nahezu monodispersen Kolloid.

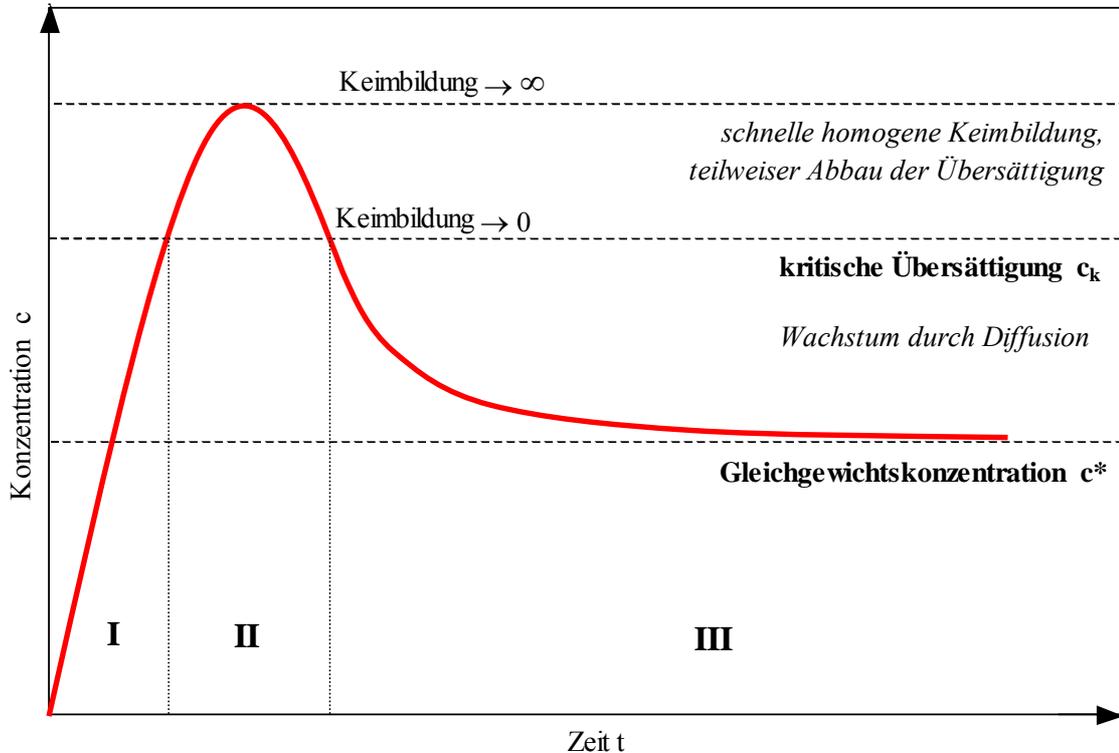


Abb. 24: Modell von LA MER und DINEGAR (LAMER, 1950)

Während der Phase III stellt die Konzentration an Schwefel in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem durch die Reaktion gebildeten Schwefel und dem durch Partikelwachstum abgeschiedenen Schwefel dar. Keimbildung findet nicht mehr statt. Das Wachstum ist dabei abhängig von der Diffusion des Schwefels in der Suspension und der Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefel bereitstellenden Reaktion. Bei zu großen Ausgangskonzentrationen führt die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelbildung zu fortlaufender Keimbildung, da ständig die kritische Konzentration überschritten wird. Da die Größe jedes Partikels in diesem Modell davon abhängig ist, wann es während der Reaktion gebildet wurde, entstehen dabei aufgrund unterschiedlicher Wachstumsbedingungen polydisperse Partikelgrößenverteilungen.

Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Partikel können durch die Diffusion einer Substanz in thermodynamisch instabilem Zustand auf die Oberfläche eines Keimes beschrieben werden. Im Fall von LA MER handelt es sich dabei um Schwefel-Ringe mit acht Schwefelatomen. Die Endpartikelgröße, welche während des Prozesses erreicht werden kann, ist im Modell von LA MER von drei Faktoren abhängig.

- I. Erster Einflussfaktor ist die Anzahl der Keime. Die zu Beginn des Wachstums vorliegende Keimanzahl wird während des Prozesses als konstant ange-

nommen und ist stets Zeit gleich der Anzahl der vorhandenen Partikel in der Suspension.

II. Die zweite wachstumsbestimmende Variable stellt der Vorrat an Ausgangsstoff oder daraus gebildetem Monomer (im Fall von LA MER kolloidaler Schwefel) dar, der durch Diffusion auf die Oberfläche der Keime bzw. der Partikel gelangen kann. Bei Ausschluss weiterer Quellen wird dieser Wert durch die Differenz zwischen der Anfangskonzentration an Ausgangsstoff und der Löslichkeit dieses Ausgangsstoffes in der Suspension festgelegt.

III. Der dritte Einflußfaktor im LA MER-Modell stellt schließlich der Selbstdiffusionskoeffizient D für das Monomer in der Suspension dar. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Selbstdiffusionskoeffizient umgekehrt proportional der Viskosität und direkt proportional der Temperatur ist. In der Modellvorstellung ist jeder Partikel von einem kugelförmigen Volumen umgeben, dessen Inhalt an gelöstem Monomer zum Partikelwachstum herangezogen werden kann. Das Volumen, das dabei jeweils einem Partikel zur Verfügung steht, ist abhängig von der Partikelanzahl in der Suspension. Weiterhin wird angenommen, dass das Volumen, welches den jeweiligen Partikel umgibt, unabhängig von dessen Durchmesser immer die gleiche Größe hat. Dies führt zu mehr Wachstum bei kleineren Partikeln und weniger Wachstum bei großen Partikeln („self sharpening“).

Bei Annahme des ersten Fickschen Gesetzes und kugelförmiger Partikel kann die zeitliche Änderung der Stoffmenge n , auch als Diffusionsstromdichte oder Fluss $J(t)$ bezeichnet, durch eine kugelförmige Hülle mit dem Radius $h + r$, (Abb. 25) konzentrisch mit dem Radius des Partikels r , folgendermaßen berechnet werden.

$$J(t) = \frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 D \frac{dc}{dx} \quad (55)$$

mit:

r	Radius des Partikels
$r + h$	Radius der Wachstumshülle
J	Fluss, Diffusionsstromdichte

Dabei gelten die folgenden Grenzbedingungen: (siehe Abb. 25)

- an der Partikeloberfläche herrscht Sättigungskonzentration des Monomers c^*
- an jedem Punkt in der Lösung herrscht zu Beginn die Übersättigungskonzentration des Monomers c_k

Da der Partikeldurchmesser zunimmt, während das gelöste Monomer aus der den Partikel umgebenden Hülle abgebaut wird, ist die Konzentrationsabnahme in der Hülle proportional der Massenzunahme des Partikels.

$$-J(t) = 4\pi r^2 \frac{d(r)}{dt} \quad (56)$$

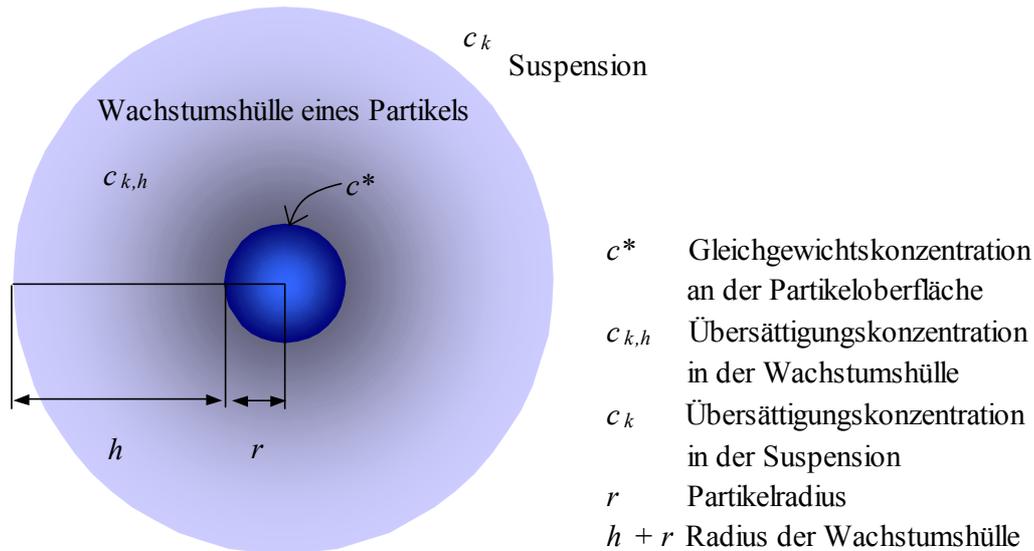


Abb. 25: Wachstumsmodell nach LAMER (1950)

Unter Berücksichtigung aller Randbedingungen lautet schließlich der Endzusammenhang zwischen Partikelradius r und Reaktionszeit t (LAMER, 1950):

$$\frac{d(r^2)}{dt} = [\Delta c_k - c^*(t)] \frac{2D}{\rho} - \frac{2D}{h^3} r^3 \quad (57)$$

Darauf aufbauend entwickelten PARK u.a. ein Modell, welches das Wachstum kugelförmiger, kolloidaler Goldpartikel mit sehr enger Partikelgrößenverteilung durch Einfangen von Primärpartikeln beschreibt. Dabei muss das Wachstum dynamisch mit der Entstehungsgeschwindigkeit der Primärpartikel durch Keimbildung gekoppelt werden. Dazu wurden jeweils die einfachsten möglichen Modelle der Mikroprozesse verwendet, um so die numerische Berechnung zu vereinfachen (PARK, 2001).

Für die Modellierung der Primärpartikelentstehung wurde der Ansatz einer spontanen Keimbildung, wie bei LAMER vorgeschlagen, verwendet (LAMER, 1950; STÖBER, 1968). Zur Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit kritischer Keime B_0 , die aus Monomeren in Form gelöster Spezies entstehen, wird dabei die folgende Formel benutzt:

$$B_0 = 4\pi r N_{M,k} \frac{1}{3} D c^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{k_B T}\right) \quad (58)$$

mit:

- c Monomerkonzentration in mol/l
- k_B Boltzmann-Konstante ($1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)
- $N_{M,k}$ Anzahl von Monomeren in einem kritischen Keim
- r effektiver Keimradius in nm
- D Diffusionskoeffizient in m^2/s

Die Monomere gelangen durch Diffusion auf die Keimoberfläche. Der Faktor $4\pi r N_{M,k}^{1/3} D c^2$ entspricht dabei dem Term für die diffusionsgesteuerte Addition von Monomeren auf der Oberfläche des kritischen Keims (SMOLUCHOWSKI, 1917). Zur Ermittlung der freien Enthalpie der kritischen Keime gebildet aus $N_{M,k}$ Monomeren benutzen PARK u.a. den folgenden Ausdruck:

$$\Delta G(N_{M,k}) = -N_{M,k} k_B T \ln\left(\frac{c}{c^*}\right) + 4\pi r^2 N_{M,k}^{2/3} \gamma_{sl} \quad (59)$$

mit:

c^* Sättigungskonzentration der Monomere in mol/l

γ_{sl} Grenzflächenspannung flüssig fest in J/m²

Diese Gleichung enthält den Volumenterm und den Oberflächenterm mit der Grenzflächenspannung γ_{sl} . Die Gleichung ist nur für eine große Anzahl $N_{M,k}$ an Monomeren richtig, weshalb die Autoren den Wert $\Delta G = G(N_{M,k})$ setzen und die freie Enthalpie $G(l)$ für ein Monomer vernachlässigen. Dabei wird für die Berechnung des Oberflächenanteiles das Vorhandensein kugelförmiger Keime vorausgesetzt. Der Volumenanteil setzt eine soweit verdünnte Lösung voraus, bei der die gelösten Monomere untereinander keine Wechselwirkungen aufweisen. Die Gleichungen für die Monomeranzahl je kritischen Keim $N_{M,k}$ und die Änderung der freien Enthalpie für einen kritischen Keim $\Delta G(N_{M,k})$ werden ebenfalls hergeleitet.

$$N_{M,k} = \left[\frac{8\pi r^2 \gamma_{sl}}{3k_B T \ln(c/c^*)} \right]^3 \quad (60)$$

$$\Delta G(N_{M,k}) = \frac{256\pi^3 r^6 \gamma_{sl}^3}{27(k_B T)^2 [\ln(c/c^*)]^2} \quad (61)$$

Die Bildung und das anschließende Wachstum der Keime bewirkt eine Verringerung der Monomerkonzentration in der Lösung und damit das Entstehen einer geringeren Keimanzahl. PARK u.a. gehen von der Annahme aus, dass die weiterhin entstehenden Keime schnell genug durch die bereits gebildeten stabilen Partikel eingefangen werden und sich der Radius der eingefangenen Keime in der Nähe des kritischen Keimradius befindet, so dass gilt:

$$\frac{dc_N}{dt} = -N_{M,k} B_0(t) \quad (62)$$

Das bedeutet, dass die Konzentration der Monomere in der Lösung nur durch die Bildung von kritischen Keimen abgebaut wird. Zusammengefasst kann damit die Veränderung der Monomerkonzentration dc und die Bildungsgeschwindigkeit kritischer Keime B_0 wie folgt ermittelt werden:

$$\frac{dc_N}{dt} = - \frac{2^{14} \pi^5 r^9 \gamma_{sl}^4 D c^2}{(3k_B T)^4 [\ln(c/c^*)]^4} \exp \left\{ - \frac{2^8 \pi^3 r^6 \gamma_{sl}^3}{(3k_B T)^3 [\ln(c/c^*)]^2} \right\} \quad (63)$$

$$B_0 = \frac{2^5 \pi^2 r^3 \gamma_{sl} D c^2}{3k_B T \ln(c/c^*)} \exp \left\{ - \frac{2^8 \pi^3 r^6 \gamma_{sl}^3}{(3k_B T)^3 [\ln(c/c^*)]^2} \right\} \quad (64)$$

Das Wachstum der gebildeten Partikel wird durch die vorliegenden Prozessbedingungen bestimmt. Für einen Wachstumsprozess durch Agglomeration müssen Ionenstärke und pH-Wert in einem Bereich liegen, der das Oberflächenpotential in die Nähe des isoelektrischen Punktes verschiebt und so die elektrostatischen Barrieren zwischen den Partikeln minimiert, was wiederum zur Aggregation führt.

Dabei ist die Entstehung und das Wachstum der (Sekundär-)Partikel gekennzeichnet durch die Zusammenlagerung und das anschließende Einfangen von Monomeren, wobei dieser Prozess diffusionskontrolliert abläuft (PARK, 2001).

Unter der Annahme wiederum kugelförmiger Partikel und einer Partikeldichte in der Nähe des Feststoffes beschreiben die Autoren im weiteren das Partikelwachstum durch Agglomeration durch die Verwendung eines Populationsbilanzmodells. Die gebildeten Partikel sind, da der Transport der Wachstumseinheiten diffusiv vonstatten geht, durch sehr schnelle Restrukturierung nicht fraktal aufgebaut, sondern kugelförmig. Eine Annahme die sich auch mit dem Stöber-Prozess für SiO₂-Partikel deckt.

Die Modellierung der Restrukturierung innerhalb der Partikel stellt dabei ein interessantes, eigenständiges Problem dar (SCHLOMACH, 2006). Ihr Einfluss kann jedoch vernachlässigt werden, wenn die Geschwindigkeit der Restrukturierung im Vergleich zum Partikelwachstum sehr schnell abläuft, wie es beim Stöber-Prozess der Fall ist.

Die Größe der entstehenden Cluster wird definiert durch die Anzahl der in den Partikeln gebundenen Monomere, wobei die wachsenden Partikel sowohl Monomere als auch Di-, Tri- und weitere Oligomere absorbieren können. Dabei ist die Diffusionskonstante der Monomere größer als die der gebildeten Partikel, wodurch das „Einfangen“ der Monomere den Wachstumsprozess steuert.

Die Populationsbilanzgleichung wird damit:

$$\frac{dC_n}{dt} K_{i-1} C_{n,1} C_{n,i-1} = K_i C_{n,1} C_{n,i} \quad (i \geq 3) \quad (65)$$

mit:

$C_n(i)$ Anzahlkonzentration von Partikeln aus i Monomeren
 K_i Aggregationsgeschwindigkeitskonstante

Die gemachte Annahme der vollständigen Aggregation entspricht den experimentellen Beobachtungen zum Stöber-Prozess. Damit kann auch der Einfluss der Ostwald-Reifung auf das untersuchte System vernachlässigt werden (PARK, 2001).

Zur Berechnung der Aggregationsgeschwindigkeitskonstante wird von PARK u.a. die Gleichung von SMOLUCHOWSKI (1917) herangezogen:

$$K_i = 4\pi(r_1 + r_i)(D_1 + D_i) \quad (66)$$

$$r_i = 1,2 r_{pr} i^{1/3} \quad (67)$$

$$D_i = D_{pr} i^{-1/3} \quad (68)$$

mit:

r_i Radius der Sekundärpartikel aus i Primärpartikeln

r_{pr} Radius der Primärpartikel

D_i Diffusionskoeffizient der Sekundärpartikel der Größe r_i

D_{pr} Diffusionskoeffizient der Primärpartikel

Vorfaktor 1,2 wurde berechnet aus $(0,58)^{-1/3}$. Dabei entspricht 0,58 der typischen Packungsdichte einer zufälligen losen Kugelpackung.

Der Radius der Primärpartikel r_{pr} und deren Diffusionskoeffizient D_{pr} wurde aus Experimenten mit Goldnanopartikeln ermittelt zu (PARK, 2001):

$$r_{pr} = 21 \text{ nm}$$

$$D_{pr} = 1,03 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

Da die Konzentrationen der Monomere und Dimere nicht durch Gleichung (68) erfasst werden, wird zusätzlich der Faktor $f = 0,5$ in den Monomer-Monomer-Agglomerationsterm eingefügt.

$$\frac{dC_{n,2}}{dt} = f K_1 C_{n,1}^2 - K_2 C_{n,1} C_{n,2} \quad (69)$$

Die Gleichung für die Monomer-Konzentration ergibt sich aus der Massenbilanz und der Bildungsgeschwindigkeit kritischer Keime B_0 .

$$\frac{dC_{n,1}(t)}{dt} = B_0 - \sum_{j=2}^{\infty} j \frac{dC_{n,j}(t)}{dt} \quad (70)$$

Mit einem Anfangswert von $C_{n,i}(0) = 0$ für alle $i = 1$ bis ∞ .

Mit der Annahme, dass der wachstumsbestimmende Aggregationsprozess durch den vorangehenden Keimbildungsprozess bestimmt wird, ist es schwierig, enge Partikelgrößenverteilungen bei der Simulation zu erhalten, was im Experiment möglich ist. Aus diesem Gründen koppelt PARK das Wachstum der Sekundärpartikel mit der zeitlichen Änderung der Keimbildungsgeschwindigkeit B_0 . Zusätzlich machen sie eine weitere Vereinfachung: Es existieren Primärpartikel mit dem Radius $r_{pr} = 0$ (punktförmig) und

im Verhältnis zu den Primärpartikeln ortsfeste Sekundärpartikel ($D_i = 0$). Die Agglomerationsgeschwindigkeitskonstante nach Smolukowski wird damit:

$$K_i = 4\pi r_i D_1 \quad (71)$$

Zu beachten ist weiterhin, dass unabhängig von der gewählten Geschwindigkeit die entstehenden Partikelradien proportional dem Primärpartikelradius r_{pr} sind. Die Diffusionskonstanten sind wiederum nach der Stokes-Einstein-Gleichung (28) umgekehrt proportional zu r_{pr} . Deshalb spielt die Tatsache, dass die Größe der Primärpartikel relativ breit verteilt ist, eine geringe Rolle bei den Geschwindigkeitskonstanten für das „Einfangen“ der unterschiedlich großen Primärpartikel. Aus diesem Grund wurde ein mittlerer Primärpartikeldurchmesser verwendet (PARK, 2001).

2.6.5 Modell zur Keimbildung und Wachstum von SiO₂ in saurem Medium

Zur Berechnung der Keimbildungsgeschwindigkeit bei der Kondensation von SiO₂ in einer sauren Lösung schlugen MAKRIDES u.a. (1980) die folgende Formel vor:

$$B_0 = C_{n,M} \frac{k_B T}{t} \exp\left(-\frac{\Delta G_k + E_{A,T}}{k_B T}\right) \quad (72)$$

wobei :

$C_{n,M}$	die Anzahlkonzentration von Ausgangsmolekülen in der Lösung in m ⁻³ ,
$k_B T/t$	der Häufigkeitsfaktor,
$E_{A,T}$	die Aktivierungsenergie für den Transfer eines Moleküls aus der Lösung an die Oberfläche des Feststoffs und
ΔG_k	die Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung eines kritischen Keimes aus $N_{M,k}$ Ausgangsmolekülen sind.

Die Änderung der freien Enthalpie kann wie folgt bestimmt werden:

$$\Delta G_k = \frac{4\pi r_k^2 \gamma_{sl}}{3} \quad (73)$$

mit:

r_k	Radius des kritischen Keimes in nm
γ_{sl}	Grenzflächenspannung Wasser SiO ₂ ($\gamma_{sl} = 0,045 \text{ J/m}^2$)

Zur Beschreibung der Kondensationskinetik ist die Induktionszeit t_i zu Beginn der Reaktion besonders interessant. Vor dem Auftreten von Partikeln kann durch Lichtstreuung kein Messsignal aufgenommen werden. Der Abbau des gelösten Materials in der Lösung ist deshalb schwierig festzustellen. MAKRIDES (1980) entwickelt in seinem Modell einen Zusammenhang zwischen Induktionszeit und Übersättigung bei einem festen pH-Wert (siehe Gleichung (77)). Wenn zu Beginn der Reaktion die Übersättigung aus-

reichend groß ist ($c_0 > 3c^*$), entspricht die Induktionszeit t_i der folgenden empirischen Gleichung, wie MAKRIDES in einem Diagramm zeigt.

$$\ln t_i = \frac{1}{\ln(c_0 - c^*)} \quad (74)$$

mit:

t_i	Induktionszeit in s
c_0	Anfangskonzentration in mol/l
c^*	Gleichgewichtskonzentration in mol/l

Die Aktivierungsenergie $E_{A,T}$ und die Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung eines kritischen Keimes ΔG_k konnten ebenfalls aus den Messdaten ermittelt werden, wobei diese zeigen, dass der Kondensationsprozess in saurer Umgebung und während der Keimbildung und des beginnenden Wachstums eher aktivierungskontrolliert als diffusionskontrolliert abläuft (MAKRIDES, 1980).

Die Größe des kritischen Keimes errechnet sich schließlich entsprechend der Gibbs-Thomson-Beziehung zu:

$$r_k = \frac{2\gamma_{sl}V_{SiO_2}}{k_B T \ln(c_0 / c^*)} \quad (75)$$

mit:

V_{SiO_2}	Volumen eines SiO ₂ -Moleküls in der festen Phase ($V_{SiO_2} \approx 4,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$)
-------------	---

Für eine relative Übersättigung von 2,7 ergibt sich dabei bei pH = 4,5 ein kritischer Keimradius von 0,8 nm, was einer Anzahl von $N_{M,k} = \frac{4\pi r_k^3}{3V_{SiO_2}} \cong 45$ Molekülen entspricht. Bei diesem Beispiel entstanden $5 \cdot 10^6$ Keime /s cm³ (MAKRIDES, 1980).

Die Keimbildungsgeschwindigkeit B_0 nahm bei den Untersuchungen entsprechend der folgenden Funktion ab:

$$\frac{dB_0}{dt} = \exp\left(-\left(\ln \frac{c}{c^*}\right)^{-2}\right) \quad (76)$$

Dabei ist die Stoffmenge an Ausgangsstoff, der für die Bildung der kritischen Keime verbraucht wird, vernachlässigbar klein. Die zu beobachtende Konzentrationsabnahme ist demnach fast ausschließlich auf das Partikelwachstum zurückzuführen.

Die Abnahme der Konzentration an Ausgangsstoff zur Zeit t kann damit wie folgt ausgedrückt werden:

$$c_0 - c(t) = \frac{C_{n,P}}{V_M} \frac{4\pi}{3} r(t)^3 \quad (77)$$

mit:

- $C_{n,P}$ Anzahl der Partikel je Volumeneinheit (wie bei LA MER als konstant angenommen)
 V_M molares Volumen des Fällungsproduktes, wobei $V_M = N_A \cdot V_{SiO_2}$
 N_A Avogadrozahl

2.6.6 Modelle zur Keimbildung und Wachstum von SiO_2 in basischem Medium

Die Anwendbarkeit des Keimbildungs- und Wachstumsmodells von LA MER auf das Wachstum der Stöber-Partikel im basischen Reaktionsmedium wurde u.a. von MATSOUKAS und GULARI untersucht (MATSOUKAS, 1988; 1989; 1991). Bei einer Reihe der von ihnen durchgeführten Experimente stellten sie fest, dass das hydrolysierte TEOS (aktives Monomer) während der ganzen Reaktionszeit, also bis zum Ende des Wachstumsprozesses vorlag und somit theoretisch auch in der Lage ist, neue Keime als Wachstumszentren zu bilden. Mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten untersuchten sie deshalb die Gesamtpartikelanzahl in der Suspension. Dabei fanden sie ihre Annahme einer konstanten Partikelanzahl bestätigt. Dies würde bedeuten, dass neu gebildetes aktives Monomer während der Reaktion mit existierenden Partikeln (Keimen) verbraucht wird und diese stabilen Keime nur zu Beginn der Reaktion entstehen (MATSOUKAS, 1988a).

Die Streuintensitätsmessungen zeigten weiterhin, dass das Wachstum nicht direkt von der Partikelgesamtmasse (nulltes Moment $M_{y,0}$ der Verteilung) abhängig ist, sondern vielmehr von der Geschwindigkeit der Monomer-Freisetzung durch Hydrolyse.

Der Verlauf der Funktion folgt nach Ablauf der Induktionszeit dem Verlauf der Gleichung (78), wobei ($c - M_{y,1}$) die Konzentration an TEOS darstellt.

$$\frac{dM_{y,1}}{dt} = k(c - M_{y,1}) \quad (78)$$

Dementsprechend läuft die Hydrolysereaktion als eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Konzentration des unhydrolysierten Monomers mit k als Geschwindigkeitskonstante ab. Wenn wiederum die Anzahl der reaktiven Stellen des Partikels von der Partikelgröße abhängig ist, nimmt die Wachstumsfunktion die folgende Form an:

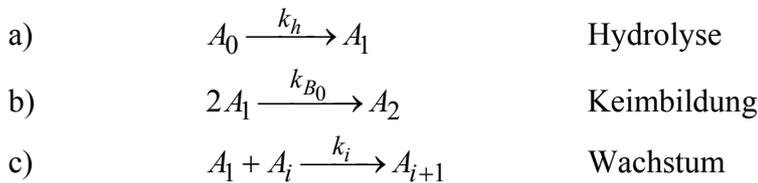
$$\frac{dM_{y,1}}{dt} = k'(c - M_{y,1})M_{y,1}^a \quad (79)$$

wobei der Exponent a für die Oberflächenreaktion den Wert $a = 2/3$ erhält. (MATSOUKAS, 1989).

Zur Untersuchung des sich anschließenden Partikelwachstums zusätzlich durchgeführte Raman-spektroskopische Analysen zeigten, dass die Partikelwachstumsgeschwindigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit folgt, die Hydrolyse also der wachstumslimitierende Schritt ist. Die Abwesenheit von teilweise hydrolysierten Spezies kann danach auf eine

sehr schnelle Kondensationsreaktion zurückgeführt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren bei Verwendung kurzketziger Alkohole höher. Die Partikel erreichten, bei sonst gleichen Bedingungen, in langkettigen Alkoholen einen größeren Durchmesser. Höhere Mengen Katalysator (Ammoniak) führten in den untersuchten Reaktionen zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und größeren Partikeln. Größere Überschüsse an Wasser im Reaktionsgemisch führten zu kleineren Partikeln, geringe Konzentrationen an Wasser führten zu großen Partikeln.

Die Größe der Partikel zum Reaktionsende war direkt abhängig von der Keimbildung. Keimbildung fördernde Faktoren sollten demnach kleinere Partikeln begünstigen, keimbildungshemmende Faktoren führten, entsprechend dem LA MER-Modell, zu größeren Partikeln durch eine größere Monomermenge je stabilem Kondensationskeim (MATSOUKAS, 1988). Das aus den Arbeiten resultierende Modell von MATSOUKAS und GULARI hat die folgende Form (MATSOUKAS, 1989):



Die Gleichungen zur Beschreibung der Kinetik dieser Reaktionen lauten:

$$a) \quad \frac{dN_0}{dt} = -\kappa_0 N_0 \quad (80)$$

$$b) \quad \frac{dN_1}{dt} = \kappa_0 N_0 - 2\kappa_1 N_1^2 - N_1 \sum_{i \geq 2} \kappa_i N_i \quad (81)$$

$$c) \quad \frac{dN_i}{dt} = \kappa_{i-1} \cdot N_{i-1} \cdot N_1 - \kappa_i \cdot N_i \cdot N_1 \quad (82)$$

Mit den folgenden dimensionslosen Größen:

$$N_i = \frac{c_i}{c} \quad (83) \quad \kappa_i = \frac{k_i}{k_p} \quad (84) \quad \kappa_0 = \frac{k_h}{k_p c_0} \quad (85) \quad t = c_0 k_p \tau \quad (86)$$

N_i	Konzentration von Partikeln mit i Anzahl an Monomeren je Partikeln
c_i	Konzentration von i -meren
c_0	Anfangskonzentration des unhydrolysierten Monomers
κ_0	dimensionslose Hydrolyse-Konstante (Funktion der Partikelgröße d_i)
κ_i	dimensionslose Geschwindigkeitskonstante des Wachstums eines i -mers
τ	reduzierte Zeit
k_i	Geschwindigkeitskonstante für die Produktion von i -meren
k_h	Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation
d	Partikeldurchmesser

Diese Gleichungen erfüllen die Massenbilanz mit dem 1. Moment der Partikelgrößenverteilung:

$$\frac{d}{dt}(N_0 + \sum_{i=1}^{\infty} d_i N_i) = 0 \quad (87)$$

Das Moment m -ter Ordnung der Partikelgrößenverteilung wird dann definiert zu:

$$M_{y,m} = \sum_{i \geq 2} d_i^m N_i \quad (88)$$

Dies bezieht sich auf die Anzahl der Monomere i je Partikel, wobei diese Partikel aus mindestens zwei Monomeren i bestehen müssen (Q_1^0) (vgl. Abb. 22). Dies ist zulässig, da bei Vorhandensein messbarer Nanopartikel in der Suspension, das TEOS-Monomer sowohl unhydrolysiert wie hydrolysiert mit dynamischer oder statischer Lichtstreuung nicht detektierbar ist. Grund dafür ist die Tatsache, dass die Intensität des gestreuten Lichtes vom Quadrat des Volumens der Partikel abhängt, wodurch große Partikel eine höhere Wichtung erhalten und kleine Partikel „unsichtbar“ werden (BREZESINSKI, 1993).

Durch Multiplikation der Gleichung (82) mit i^m erhalten MATSOUKAS und GULARI schließlich eine auf die Momente der Intensitätsverteilung bezogene Wachstumskinetik (MATSOUKAS, 1989):

$$\frac{dM_{y,m}}{dt} = 2^m \kappa_1 N_1^2 + \sum_{i \geq 2} [(i+1)^m - i^m] \kappa_i N_i N_1 \quad (89)$$

Zur Lösung dieser Gleichungen definieren MATSOUKAS und GULARI verschiedene Wachstumsterme. Dazu ist es notwendig, eine funktionelle Beziehung zwischen der Partikelgröße und der Wachstumsgeschwindigkeit herzustellen. Bei dem vorliegenden Wachstumsprozess handelt es sich um eine Polykondensation, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann (HENDRIKS, 1983):



Der Wachstums- oder Koagulationskoeffizient κ_i der Kondensation ist nach HENDRIKS proportional dem Partikelvolumen (HENDRIKS, 1984b). Bei einer Vielzahl von Reaktionen bestimmt dabei die spezifische Oberfläche der reagierenden Cluster die Reaktionsgeschwindigkeit, so dass bei einem Wachstumskern:

$$\kappa_i = d_i^a \quad (91)$$

der Exponent a wiederum einen Wert von $a = 2$ annimmt. Der Wert für den Exponenten a sollte dabei nicht größer als 1 angenommen werden, da auf der Grundlage von Taylor-Reihenentwicklungen keine Lösung für $a > 1$ in Polymerlösungen vor der Gelbildung existiert (HENDRIKS, 1983). Ein konstanter Wert ($a = 0$) entspricht dabei einem Wachstumsprozess der unabhängig von der Partikelgröße ist und ein Wachstum mit einer festen Zahl an Reaktionszentren beschreiben kann. Ein proportionaler Wert ($a = 1$) be-

schreibt einen Prozess, bei dem alle Monomere in einem Partikel (oder ein fester Anteil dieser) potentielle Wachstumszentren darstellen (MATSOUKAS, 1989).

Besonders von Interesse sind dabei der reaktionsbegrenzte und der diffusionsbegrenzte Wachstumsprozess. Während bei Ersterem das Wachstum durch die chemische Bindung bestimmt wird und der Anzahl der potentiellen Bindungsstellen zwischen Monomer und Partikel proportional ist, wird beim diffusionslimitierten Wachstum die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Kollisionshäufigkeit zwischen Monomer und Partikel bestimmt.

Für das reaktionslimitierte Wachstum steigt die Wachstumsgeschwindigkeit eines Partikels damit wie die spezifische Partikeloberfläche mit der Potenz $a = 2$ an, während für den diffusionslimitierten Wachstumsprozess der Wachstumskern folgende Form annimmt:

$$\kappa_i = (r_1 + r_i)(D_1 + D_i) \quad (92)$$

mit:

r_1	Radius Monomer
r_i	Radius i -Mer (Partikel aus i Monomeren)
D_1	Diffusionskonstante des Monomers
D_i	Diffusionskonstante des i -Mers (Partikel)

Während MATSOUKAS u.a. davon ausgingen, dass die Hydrolyse erster Ordnung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und somit die Hydrolyse-Konstante als Geschwindigkeitskonstante für den ganzen Wachstumsprozess benutzt werden kann (MATSOUKAS, 1989), waren ZUKOSKI u.a. der Ansicht, dass nicht die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sondern auch die Umkehrreaktion, die Veresterung eine wichtige Rolle spielen könnte. Weiterhin stellten sie fest, dass eine Gleichgewichtskonzentration an TEOS während der Reaktion vorliegt, was zu der Vermutung führt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Verlauf der Kondensation zu suchen ist (BOGUSH, 1991a, BOGUSH, 1991b). Um diesen Mechanismus aufzuklären, führten VAN BLAADEREN (1992) u.a. NMR-Messungen mit C^{13} dotiertem TEOS durch. Dabei konnte keine Veresterung festgestellt werden. Die Reaktion erster Ordnung beim Abbau der Ethoxy-Gruppen entsprach der Entstehung von Ethanol. Die gleichen Effekte konnten auch bei einem Keimpartikel-Wachstums-Prozess (seeded growth) beobachtet werden, woraus VAN BLAADEREN u.a. schlossen, dass während der meisten Zeit der Wachstumsprozess durch die Geschwindigkeit der Hydrolysereaktion bestimmt wird. Aus dem Auftreten einer Induktionszeit während eines Keimpartikel-Wachstums-Experiments, bei dem keine Keimbildung notwendig sein sollte, zogen sie den Schluss, dass die Kondensationsgeschwindigkeit kurz nach der Zugabe von TEOS noch nicht ausreichend hoch ist, da noch keine ausreichend hohe Konzentration an hydrolysierten Monomeren erreicht wurde (VAN BLAADEREN, 1992). Weiterhin wurde gezeigt, dass eine Kondensation erster Ordnung mit einer Konstante dreimal so groß

wie die Hydrolysekonstante ($k_c = 3 k_h$) der Grund für das Auftreten einer Induktionszeit sein kann.

Bei der Annahme einer sehr schnellen Kondensation $k_c \gg k_h$ kann die Kondensationskonstante k_c danach aus den gemessenen Induktionszeiten t_i und der Hydrolysekonstante k_h bestimmt werden.

$$k_c = \frac{k_h \exp(k_h t_i)}{1 - \exp(k_h t_i)} \quad (93)$$

Diese Formel gilt unter der Voraussetzung, dass die Oberfläche während des Wachstums nahezu konstant bleibt, was jedoch nur für geringen Durchmesserzuwachs richtig ist. Weiterhin konnte bei den Versuchen von VAN BLAADEREN u.a. gezeigt werden, dass höhere Ammoniak- und Wasserkonzentrationen die Stabilität der Partikel zu Beginn des Prozesses verschlechtert und zu Beginn der Wachstumsperiode die Ionenstärke der Lösung erhöht. Wie durch BAILEY u.a. berichtet wurde, liegen zu diesem Zeitpunkt fraktale Polymere vor, die leicht agglomerieren können (siehe Abb. 23, Seite 52; BAILEY, 1992). Die Erhöhung der Ionenstärke hängt mit der Induktionszeit zusammen. Grund dafür ist die Zunahme an hydrolysierten TEOS-Spezies, die durch höhere Ammoniak- und Wasserkonzentrationen gefördert wird. Zu diesem Zeitpunkt ist die Hydrolysegeschwindigkeit noch nicht geschwindigkeitsbestimmend (vgl. BAILEY, 1992). Da die schnelle Kondensationsreaktion aufgrund der noch zu geringen Konzentration in der Lösung noch nicht eingesetzt hat, führen die dissoziierten Silanol-Gruppen zu einem Anstieg der Leitfähigkeit und der Ionenstärke während der Induktionszeit (vgl. Abschnitt 5.4, (BOGUSH, 1991a)).

Wenn die Hydrolyse geschwindigkeitsbestimmend wird, die Kondensationsreaktion also soweit angelaufen ist, dass ihre Geschwindigkeit erheblich über der der Hydrolyse liegt, und die TEOS-Konzentration abnimmt, wird auch die entstandene „Gleichgewichtskonzentration“ der hydrolysierten TEOS-Gruppen abgebaut und die Aggregation stoppt. Die gebildeten hydrolysierten TEOS-Spezies werden nun so rasch abgebaut, dass sie nicht durch Aggregation fraktale Polymerketten bilden können, die wiederum eine weitere Keimbildung auslösen würden (vgl. Abb. 23). Dieser Mechanismus stimmt mit den Beobachtungen zur Induktionszeit und dem Verlauf der Leitfähigkeit überein. Bis zum Erreichen der Induktionszeit steigt die Leitfähigkeit stark an, um im Bereich der Induktionszeit dann wieder schnell abzufallen, da mit der Bildung der Keime die Kondensationsreaktion wesentlich schneller als die Hydrolyse abläuft (siehe

Abb. 85, Abb. 86). Dies zeigt weiterhin die Bedeutung der Ionenstärke und damit der molaren Konzentration der ladungstragenden Spezies in der Lösung für die Partikelbildung (VAN BLAADEREN, 1992).

Da die Geschwindigkeit des Partikelwachstums durch die Geschwindigkeit der Hydrolyse kontrolliert wird und somit keine Informationen über den Kondensationsmechanismus liefern kann, schlagen VAN BLAADEREN u.a. das konkurrierende Wachstum zweier Partikelpopulationen vor, um auf diesem Weg Informationen über die Kondensa-

tionsreaktionen zu erhalten. Zu jedem Zeitpunkt liegt dabei in der Lösung eine gewisse Konzentration kondensierbarer Spezies vor. Bei Vorhandensein von Partikeln unterschiedlicher Größe wird das Wachstum dann durch einen lokalen Wachstumsmechanismus bestimmt.

Die Analyse der Polydispersität in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße führte MATSOUKAS und GULARI zu einem reaktionslimitierten Wachstumsprozess (MATSOUKAS, 1989). Den Ergebnissen von VAN BLAADEREN zufolge handelt es sich jedoch um einen oberflächen-reaktionslimitierten Prozess. Obwohl dabei keine Unterscheidung zwischen der Oberflächenkondensation von Monomeren, Dimeren oder kleinen Oligomeren möglich war, kann jedoch danach eine Aggregation von kleinen Partikeln (Primärpartikeln) von einigen Nanometern nach dem Erreichen der Induktionszeit ausgeschlossen werden (KIM, 1990). Diese Aussage würde ein auf Monomeraddition basierendes Wachstumsmodell unterstützen. Ein weiterer Hinweis auf diesen Zusammenhang ist die Tatsache, dass die Wachstumsgeschwindigkeit nicht durch Änderungen der Ionenstärke in der Suspension beeinflusst wird, obwohl dies auf einen Aggregationsprozess starken Einfluss ausüben müsste (VAN BLAADEREN, 1992).

Für den Bereich der Keimbildung und Partikelformation stimmen VAN BLAADEREN u.a. nicht mit MATSOUKAS und GULARI überein, sondern schließen sich den Auffassungen von ZUKOSKI u.a. an, dass die kolloidale Stabilität entscheidend dafür ist, wieviele Partikel zu Beginn der Reaktion gebildet werden und bei welcher Größe diese Partikel kolloidale Stabilität erreichen, was sie vor weiterer Aggregation schützt. Dies wird unterstützt durch den beobachteten Einfluss einer Elektrolytzugabe (LiNO_3) auf die Endpartikelgröße zu Beginn des Prozesses. Die Zugabe nach Ablauf der Induktionszeit hatte dagegen keinen Einfluss mehr auf die Endpartikelgröße, Aggregation trat nicht mehr auf. Die Anzahl der Ionen bestimmt demnach die Partikelgröße, bei der kolloidale Stabilität erreicht werden kann, und wann die Aggregation stoppt. Eine geringere Anzahl von Keimen und damit wachsenden Partikeln führt wie im LA MER-Modell zu einem größeren Endpartikeldurchmesser. Einfluss auf die Ionenanzahl haben die Katalysator- und Wasserkonzentration, die Übersättigung mit dem Ausgangsstoff und das Vorhandensein oder Fehlen von Elektrolyten in der Suspension.

Diese Beobachtung konnte jedoch durch BOUKARI u.a. bei der Zugabe von LiCl zu Beginn des Stöber - Prozesses nicht nachvollzogen werden. Die Elektrolytzugabe erhöhte zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, die mit SAXS (Small Angle X-ray Scattering) beobachteten Primärpartikel hatte jedoch in beiden Fällen einen Durchmesser von etwa 10 nm (BOUKARI, 2001).

Andere Autoren erhielten bei SAXS-Messungen Primärpartikeldurchmesser von 1 nm (VAN HELDEN, 1981), die in Übereinstimmung mit Werten veröffentlichter Berechnungsmodelle stehen (MAKRIDES, 1980).

2.6.7 Modelle zur Partikelbildung von SiO₂ durch Aggregation

Im Gegensatz zum Wachstumsmodell von LA MER und DINEGAR (LAMER, 1950), bei dem eine feste Anzahl von Keimen während einer limitierten Keimbildungszeit entsteht, gehen BOGUSH und ZUKOSKI in ihrem Aggregationsmodell davon aus, dass das Partikelwachstum ausschließlich durch Aggregation stattfindet. Es bezieht sich dabei auf Untersuchungen von KLEMPERER zur Polymerisation von Silikateestern (KLEMPERER, 1990). Dieser verwendete die Theorie von FLORY und STOCKMAYER, bei der die Polymerisation von Monomeren mit einer Anzahl funktioneller Gruppen N_G betrachtet wird, wobei die Polymerisation in zweierlei Hinsicht idealisiert abläuft.

1. Polymerisation erfolgt vorrangig zwischen den funktionellen Gruppen verschiedener Monomere (intermolekular) und nicht zwischen funktionellen Gruppen der gleichen Monomere (intramolekular), so dass nur acyclische Verbindungen entstehen.
2. Alle funktionellen Gruppen haben die gleiche Reaktivität unabhängig von ihrer Umgebung. (Für den zu untersuchenden Fall, der Sol-Gel-Polykondensation mit $-\text{SiOC}_2\text{H}_5$ als funktioneller Gruppe und der Bildung von Si-O-Si – Brücken eine extreme Randbedingung, da sich die Dissoziationskonstanten für die verschiedenen Abspaltungsschritte der funktionellen Gruppen erheblich unterscheiden)

Nach Pkt. 1. bildet sich ein Polysilikatester mit der Formel $[\text{Si}_n\text{O}_{n-1}](\text{OR})_{2n+2}$, der bei $n \rightarrow \infty$ ein Sauerstoffbrücken/Siliziumatom-Verhältnis von nahezu 1 aufweist. Diese Voraussetzung der FLORY-STOCKMAYER-Theorie ist dann jedoch nicht für die frühen Stadien der Polykondensation anwendbar.

Unabhängig davon, ob es sich um die Gruppe Q_j^0 , Q_j^1 , Q_j^2 oder Q_j^3 handelt oder unterschiedliche strukturelle Gegebenheiten, wie sterische Abschirmung auftreten, wird durch die zweite Randbedingung allen Reaktionszentren die gleiche Reaktivität zugewiesen.

Das Molekulargewicht, bei dem das Polymer ausfällt, wird nach STOCKMAYER durch die Dichte der internen Vernetzungen und Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel bestimmt. In der FLORY-HUGGINS-Theorie (FLORY, 1969) wird die Phasentrennung durch eine kritische Molekularmasse festgelegt, bei der das Polymer unlöslich im Lösungsmittel wird.

Da durch Aggregation die Anzahl der Partikel durch die begrenzte Masse an gebildeten Keimen in der Suspension immer weiter abnehmen muss, gehen BOGUSH u.a. davon aus, dass während der ganzen Reaktionszeit weiterhin Keime gebildet werden, die dann durch einen Aggregationsmechanismus die Endpartikel aufbauen und bilden.

Die Wichtigkeit der Aggregation gibt dabei die auf der Agglomerationstheorie von SMOLUCHOWSKI basierende Halbwertszeit der Partikelanzahl $t_{1/2}$ wieder (SMOLUCHOWSKI, 1917). Entsprechend dieser Theorie kann man die Zeit, die vergeht

bis eine gegebene Partikelanzahl N durch Aggregation bis auf die Hälfte abgenommen hat, folgendermaßen berechnen:

$$t_{1/2} = \frac{3\eta}{4k_B T \cdot N_0} \quad (94)$$

mit:

η	Viskosität der kontinuierlichen Phase in Pa·s
k_B	Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)
T	absolute Temperatur in K
N_0	Anfangspartikelanzahl in m^{-3}

Unter den Bedingungen des Stöber-Prozesses und einer typischen Endpartikelanzahl von $10^{18} m^{-3}$ beträgt die Halbwertszeit nur 0,1 s, was zeigt, dass selbst in verdünnten Systemen wie in diesem (ca. 3 % Massenanteil Feststoff), bei auftretender Aggregation durch Brownsche Bewegung, attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkungen und bei dem Fehlen von stabilisierenden repulsiven Kräften, die Partikelanzahl sehr schnell absinken kann (BOGUSH, 1991b).

In ihrem Modell gehen BOGUSH und ZUKOSKI weiterhin davon aus, dass im Verlauf der TEOS-Hydrolyse und Kondensation die Abnahme der TEOS-Konzentration unabhängig von der Größe und Anzahldichte der Partikel im Reaktionsmedium ist (BOGUSH, 1991a).

Die Gleichförmigkeit und Monodispersität der im Stöber-Prozess entstehenden Partikel wird entsprechend diesem Modell durch größenabhängige Aggregationsgeschwindigkeiten bestimmt. Demnach wachsen größer werdende Partikel langsamer und stellen ihr Wachstum aufgrund einer höheren Stabilität schließlich ein, während die sehr kleinen und ständig neu gebildeten Keime sehr instabil sind und so schnell zu größeren Partikeln aggregieren. Entscheidend ist dabei die Anzahl kolloidal stabiler Partikel sowie die Partikelgrößenverteilung (BOGUSH, 1991b). Dabei werden die folgenden Annahmen getroffen:

1. Die Partikel wachsen ausschließlich durch binäre Aggregation.
2. Die aggregierenden Partikel formen einen kugelförmigen Partikel mit der Gesamtmasse beider Ausgangspartikel.
3. Die Keimbildung erzeugt Keime (Primärpartikel) von konstanter Größe mit einer Geschwindigkeit, die in Beziehung zum Konzentrationsabbau des Ausgangsstoffes in der Suspension steht.
4. Die Aggregationsgeschwindigkeiten werden durch typische kolloidale Wechselwirkungspotentiale bestimmt.

Entsprechend dieser Annahmen wird die Aggregationsgleichung von SMOLUCHOWSKI (1917) verwendet:

$$\frac{\partial C_n(k)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} K(i, k-i) C_n(i) \cdot C_n(k-i) - C_n(k) \sum_{i=1}^{\infty} K(k, i) C_n(i) + B_0(t) \quad (95)$$

mit:

- $C_n(k, t)$ Anzahlkonzentration der Partikel mit k Primärpartikeln zur Zeit t
 $K(i, j)$ Aggregationskonstante von Partikeln der Größe i und j
 es gilt: i -mer + j -mer = k -mer
 $B_0(t)$ Keimbildungsgeschwindigkeit der Primärpartikel ($k = 1$)

Für die Brownsche Molekularbewegung kann die binäre Agglomerationskonstante $K(i, j)$ aus der Geschwindigkeit abgeleitet werden, mit der die Partikel mit dem Radius r_i zu einem zentralen Partikel mit dem Radius r_j diffundieren. Bogush leitet daraus die Agglomerationskonstante wie folgt ab (BOGUSH, 1991b):

$$K(i, j) = \frac{2k_B T (r_i + r_j)^2}{3\eta r_i r_j W_{F,ij}} \quad (96)$$

mit:

- $W_{F,ij}$ Stabilitätskennzahl nach FUCHS zwischen Partikeln der Größe i und j

Die Stabilitätskennzahl W_F wurde von FUCHS (1934) definiert, um den Einfluss repulsiver Kräfte beim Aggregationsprozess zu berücksichtigen. Dabei gilt allgemein:

$$W_F = \frac{N_{Z,P}}{N_{Z,Agg}} \quad (97)$$

mit:

- $N_{Z,P}$ Anzahl der Kollisionen zwischen den Partikeln
 $N_{Z,Agg}$ Anzahl der Kollisionen, die zur Aggregation führen

Danach führt nicht jede Kollision auch zu einer Haftung der Partikel. Ist $W_F \gg 1$, liegt eine stabile Suspension vor. Zur Bestimmung der Stabilitätskennzahl W_F ist eine numerische oder grafische Integration notwendig.

$$W_{F,ij} = 2r_{ij} \int_{2r}^{\infty} \exp\left(\frac{U_{max}}{k_B T}\right) \frac{1}{r_{ij}^2} dr \quad (98)$$

mit:

- r_{ij} Partikelradius, $r_{ij} = 2r_i r_j / (r_i + r_j)$
 U_{max} maximales Wechselwirkungspotential, $U_{max} = f$ (Ionenstärke der Elektrolyten in der Suspension)

Im Wesentlichen wird die Stabilitätskennzahl W_F durch das maximale Wechselwirkungspotential U_{max} bestimmt. Typische Werte liegen dabei zwischen $U_{max} = 15 k_B T$

($W_F \approx 10^5$) und $U_{max} = 25 k_B T$ ($W_F \approx 10^9$). Dies entspricht einer über Monate bis zu Jahren stabilen Suspension (HINTZ, 2007).

Das Konzept zweier Wachstumskerne, des reaktionslimitierten und des diffusionslimitierten Wachstums, verfolgt auch ein verallgemeinertes Modell zur Beschreibung der Partikelformation und des Partikelwachstums von Siliziumdioxidpartikeln, das NAGAO (2000) vorgestellt hat. Dieses Modell wird ausführlich in Kapitel 6.2 im Rahmen der Modellierung des Partikelwachstums erläutert und wird deshalb an dieser Stelle nur zusammenfassend vorgestellt.

Bei Annahme von kugelförmigen Partikeln sowie der Entstehung der Primärpartikel durch Hydrolyse von TEOS (LEE, 1997) hat die Populationsbilanzgleichung bei Vorhandensein einer kontinuierlichen Verteilung die folgende Form:

$$\frac{\partial C_{n,i}(V)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_{V_{min}}^V K(V', V-V') C_{n,i}(V') C_{n,i}(V-V') dV' - C_{n,i}(V) \int_{V_{min}}^V K(V, V') C_{n,i}(V') dV' + \delta \cdot B_0(t) \quad (99)$$

mit:

$C_{n,i}(V)$ Anzahlkonzentration je Klasse i der Partikel mit dem Volumen V

$K(V, V')$ Agglomerationskonstante der Partikel des Volumens V und V'

V_{min} Volumen der kleinsten möglichen Partikel

δ Kronecker-Symbol $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = j \\ 0 & \text{falls } i \neq j \end{cases}$

$B_0(t)$ Bildungsgeschwindigkeit der Primärpartikel

Da bei einem Aggregationsprozess das Gesamtvolumen und die Gesamtmasse der Agglomerationspartner erhalten bleibt, bezieht sich das Modell auf die Volumina der betrachteten Spezies.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit B_0 wird auf der Grundlage der Hydrolyse-Geschwindigkeit des TEOS als Reaktion erster Ordnung approximiert und hat die Form:

$$B_0(t) = \frac{V_M}{V_{min}} k_h c_{TEOS,0} \exp(-k_h t) \quad (100)$$

mit:

V_M molares Volumen von festem Siliziumdioxid

$c_{TEOS,0}$ Anfangskonzentration TEOS

k_h Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysereaktion

Nach der Keimbildung gehen NAGAO u.a. von einem Partikelwachstum durch Aggregation der Primärpartikel untereinander und mit größeren Partikeln aus.

Die Bewegung zweier Partikel der Radien r_i und r_j durch Partikeldiffusion kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{dC_n}{dt} = J = 4\pi L^2 \left(D_{i,j} \frac{\partial C_{n,j}(r_j)}{\partial r_j} + \frac{D_{i,j}}{k_B T} \frac{\partial U_p(L)}{\partial L} C_{n,j}(r_j) \right) \quad (101)$$

mit:

$D_{i,j}$	Diffusionskoeffizient der Partikel in m^2/s
$U_p(L)$	Wechselwirkungspotential zwischen den Partikeln bei einem Abstand von L in J
$C_{n,j}(r_j)$	Anzahlkonzentration der Partikel mit dem Radius r_j in m^{-4}
k_B	Boltzmann-Konstante ($1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)
$L = r + h$	Abstand der Zentren der Partikel in m
T	absolute Temperatur in K

Die Diffusionsflussdichte (Fluss) J ist dabei gleich der Stoßhäufigkeit der Reaktion von Partikeln des Radius r_j auf der Oberfläche eines Partikels des Radius r_i . Die für die Berechnung der Diffusionsstromdichte J notwendige potentielle Energie zwischen den Partikeln $U_p(h)$ kann als Summe des elektrostatischen Potentials $U_R(h)$ und der attraktiven van-der-Waals-Kräfte $U_A(h)$ geschrieben werden (SADER, 1995):

$$U_p(h) = U_R(h) - U_A(h) \quad (102)$$

Zur Abschätzung des elektrostatischen Potentials für mittlere bis konzentrierte Partikelsuspensionen wird die folgende Formel verwendet (VACASSY, 2000):

$$U_R(h) = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \frac{r_i r_j}{L} \psi^2 \ln \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{1}{\lambda_D}(L - r_i - r_j)\right) \right\} \quad (103)$$

mit:

ϵ_r	relative elektrische Permittivität des Lösungsmittels
ϵ_0	dielektrische Permittivität des Vakuums
ψ	Oberflächenpotential der Partikel
λ_D	Debye-Länge
$h = L - r_i - r_j$	Oberflächenabstand der Partikel

Das van-der-Waals-Potential zwischen den Partikeln kann mit der folgenden Gleichung ermittelt werden (KIM, 1990; NAGAO, 2000):

$$U_A(h) = -\frac{A_H}{6} \left\{ \frac{2r_i r_j}{L^2 - (r_i + r_j)^2} + \frac{2r_i r_j}{L^2 - (r_i - r_j)^2} + \ln \frac{L^2 - (r_i + r_j)^2}{L^2 - (r_i - r_j)^2} \right\} \quad (104)$$

mit:

A_H	Hamaker-Konstante
-------	-------------------

Die notwendigen physikalischen Kennwerte zur Lösung der Gleichungen werden von NAGAO u.a. entsprechend Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Stoffwerte für das Stöber-SiO₂-System

Stoffwert	Bezeichnung	Wert	Referenz
k_h für [TEOS] ₀ = 0,2 mol/dm ³ für [TEOS] ₀ = 0,4 mol/dm ³	Geschwindigkeitskonstante Hydrolysereaktion	9,0·10 ⁻² min ⁻¹ 6,6·10 ⁻² min ⁻¹	NAGAO NAGAO
V_M	molares Volumen	3,21·10 ⁻⁵ m ³ mol ⁻¹	NAGAO
η (55 mol% Ethanol)	Viskosität	1,5·10 ⁻³ Pa·s	NAGAO
ϵ_r (55 mol % Ethanol)	elektrische Permittivität des Lösungsmittels	33	NAGAO
A_H	Hamaker-Konstante	1,0·10 ⁻²⁰ J	BOGUSH
ρ_s	Dichte Feststoff	1,87·10 ³ kg m ⁻³	NAGAO
ρ_{LM}	Dichte Lösungsmittel	0,84·10 ³ kg m ⁻³	NAGAO
ρ_{TEOS}	Dichte TEOS	0,933 kg m ⁻³	COENEN
M_{SiO_2}	molare Masse SiO ₂	60,08 g mol ⁻¹	COENEN
M_{TEOS}	molare Masse TEOS	208,33 g mol ⁻¹	COENEN
γ_{sl}	Oberflächenspannung Wasser-SiO ₂	4,5 μJ cm ⁻²	MAKRIDES
ΔG_k	Änderung der freien Energie bei Bildung eines Keimes mit einem kritischen Radius	11,9·10 ⁻²⁰ J	MAKRIDES
$E_{A,T}$	Aktivierungsenergie für den Transfer eines Moleküls aus der Lösung an die Oberfläche des Feststoffs	71,16 kJ mol ⁻¹	MAKRIDES
$V_{SiO_2,s}$	Volumen eines SiO ₂ -Moleküls in der festen Phase	0,045 nm ³	MAKRIDES

Die Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit der TEOS-Konzentration in Pufferlösungen kann nach NAGAO (2004) mit der Gleichung (105) erfolgen.

$$-\frac{dc_{TEOS}}{dt} = k_h c_{OH^-,t} c_{TEOS} \quad (105)$$

wobei k_h eine Hydrolysekonstante darstellt. Die Integration der Gleichung ergibt den folgenden Ausdruck:

$$\ln \frac{c_{TEOS}}{c_{TEOS,0}} = -k_h \int_0^t c_{OH^-,t} dt \quad (106)$$

Die Werte für die Hydroxidionenkonzentration in der Lösung gewinnen NAGAO u.a. dabei durch pH-Messungen und die Werte für k_h durch Anpassung der experimentell ermittelten TEOS-Konzentrationen. Die Messungen wurden in Pufferlösungen durchgeführt, die jeweils 0,005 mol/l Essigsäure CH₃COOH, Salzsäure HCl oder Salpetersäure

HNO_3 enthielten. Die Abnahme der TEOS-Konzentration kann dabei nach NAGAO mit der folgenden Gleichung (107) gut beschrieben werden.

$$c_{\text{TEOS}} = c_{\text{TEOS},0} \cdot \exp\left(-\frac{0,02}{\text{min}} \cdot t\right) \quad (107)$$

Die TEOS-Konzentration in der Lösung wurde u.a. gaschromatografisch ermittelt. Dabei fällt das Verhältnis der TEOS-Konzentration zur Anfangskonzentration von 0,2 mol/l bei $t = 0$ min bis auf ca. 10 % zur Zeit $t = 120$ min ab (siehe Abb. 26, NAGAO, 2004).

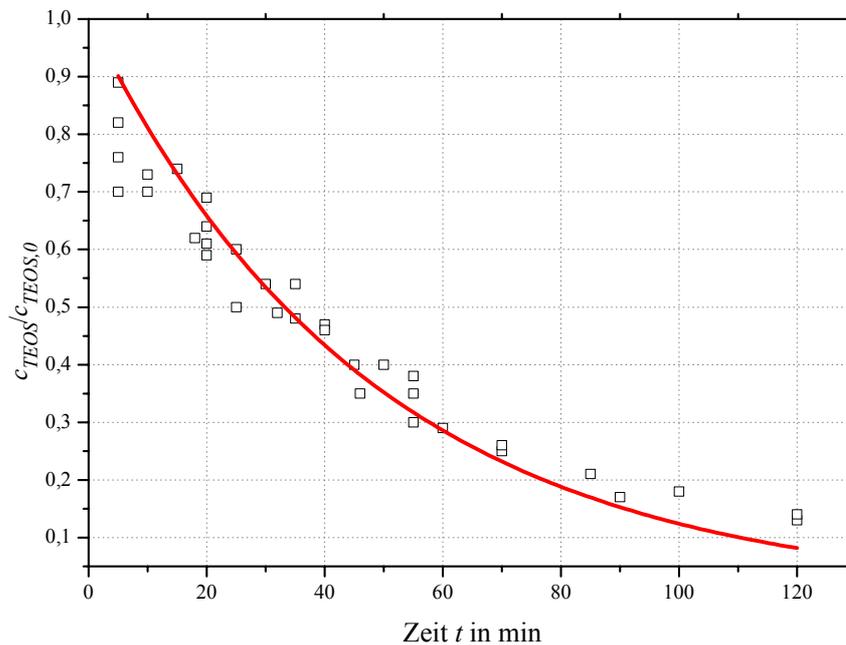


Abb. 26: Abnahme der TEOS Konzentration von 0,2 mol/l bei Reaktion in Pufferlösungen (NAGAO, 2004)

2.6.8 Empirische Modelle zur Partikelbildung von SiO_2

Es existieren weiterhin eine Reihe empirisch ermittelter Zusammenhänge zwischen der Konzentration der Ausgangsstoffe und dem Durchmesser der Partikel.

Solche empirisch ermittelten Zusammenhänge zum Wachstum von Siliziumdioxidpartikeln bei der Stöber-Synthese und darauf aufbauend für einen Keimpartikel-Wachstumsprozess lieferte beispielsweise GIESCHE auf der Grundlage umfangreicher Untersuchungen (GIESCHE, 1987; 1994a; 1994b, 2000). Dazu veränderte er die Reaktionsparameter in folgenden Bereichen: c_{TEOS} : 0,1 mol/l - 0,4 mol/l, c_{NH_3} : 0,8 mol/l - 4,2 mol/l, $c_{\text{H}_2\text{O}}$: 3,0 mol/l - 13,0 mol/l, T : 293-333 K.

Er untersuchte und verglich u.a. die Aussagen des Keimbildungs- und Wachstumsmodells mit Annahmen einer Monomeraddition (MATSOUKAS 1988, 1989) mit dem Aggre-

gationswachstumsmodell (BOGUSH, 1991). Er bestätigte die Aussagen von Matsoukas bezüglich der Reaktionsordnung der Partikelwachstumsreaktion (Reaktion 1. Ordnung) und konnte während der Reaktion 70 % - 90 % Monomere (Q_0^I) und 10 % - 25 % dimere (Q_1^0) Kieselsäureeinheiten als Ausgangsstoffe für das Partikelwachstum beobachten. Aus dem Partikelwachstum leitete er eine Beziehung für die Reaktionsgeschwindigkeiten ab, die Hydrolyse, Polykondensation und Partikelwachstum umfassen (Gleichung (108a), GIESCHE, 2000).

$$r = \frac{dc_{SiO_2 \text{ Partikel}}}{dt} = k_h \cdot c_{TEOS} \quad (108a)$$

$$r = \frac{dc_{SiO_2 \text{ Partikel}}}{dt} = k_\infty \left\{ \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \right\} c_{H_2O}^{1,18} c_{NH_3}^{0,97} c_{TEOS} \quad (109b)$$

mit:

r	Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse in mol/l·s
k_h	Geschwindigkeitskonstante Hydrolyse TEOS in s^{-1}
c_{TEOS}	Ausgangskonzentration TEOS in mol/l
k_∞	Häufigkeitsfaktor ($2,36 s^{-1}$)
E_A	Aktivierungsenergie ($E_A/R = -3256 K$)

Die Induktionszeit t_i , also die Zeit bis zur ersten sichtbaren Partikelbildung nach Vermischen der Ausgangsstoffe, war bei den Versuchen von GIESCHE umgekehrt proportional der Reaktionsgeschwindigkeit und wurde eindeutig von den gleichen Parametern beeinflusst.

Die Partikel hatten eine ultramikroporöse Struktur. Seine Ergebnisse legen den Wechsel des Reaktionsmechanismus nahe und zwar in der Art, dass zu Beginn eine Aggregation der Primärpartikel erfolgt, im weiteren Reaktionsverlauf jedoch das Partikelwachstum durch Monomeraddition voranschreitet. Dieser Wechsel des Reaktionsmechanismus wurde auch von anderen Autoren beobachtet und für ihre Experimente im Bereich von 100 nm angegeben (HARRIS, 1990; VAN BLAADEREN, 1992a).

Die von GIESCHE untersuchten Zusammensetzungen des Reaktionsgemisches unterscheiden sich z.T. erheblich von den in dieser Arbeit untersuchten Ausgangsmischungen. Die hier genannten Daten zu den Geschwindigkeitskonstanten des TEOS-Abbaus, zu den beobachteten Induktionszeiten und zur mittleren Endpartikelgröße der SiO_2 -Partikel stellen damit eine Erweiterung der von GIESCHE gelieferten Daten dar.

2.6.9 Leitfähigkeit der Suspension während des Stöber-Prozesses

Wie unter 3.3.1 beschrieben, eignen sich Leitfähigkeitsmessungen dazu, die Aktivität und die Mobilität von Ionen zu bestimmen und so Änderungen in ihrer Anzahl quantita-

tiv zu erfassen. In Abb. 27 ist beispielhaft der Verlauf der Leitfähigkeit und des Partikelwachstums während des Stöber-Prozesses dargestellt.

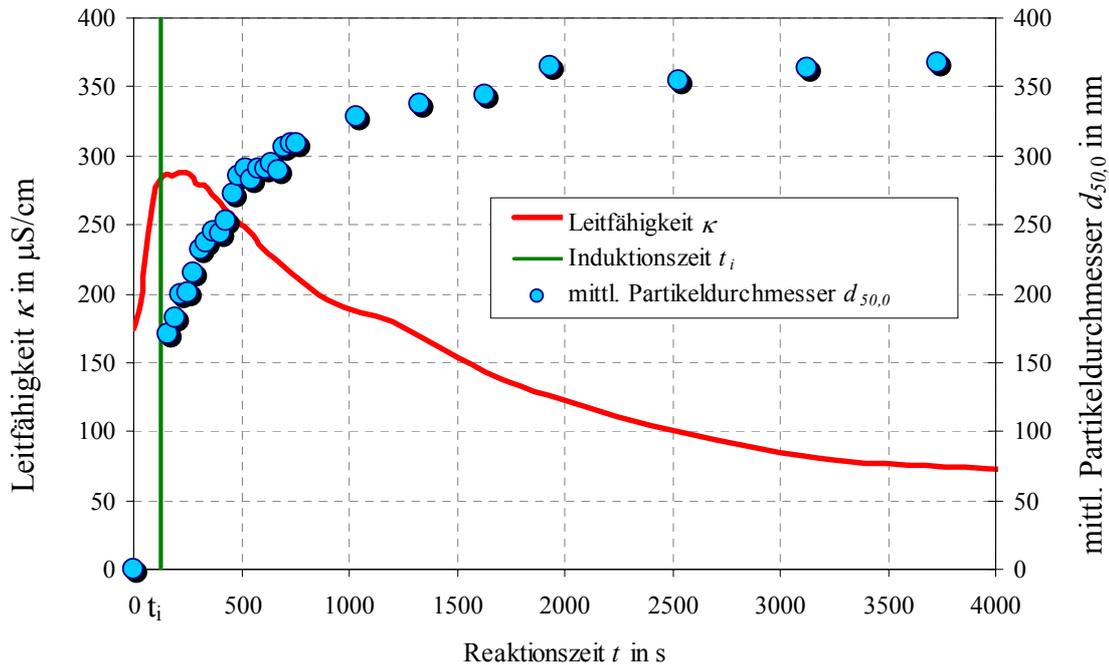
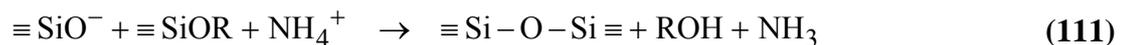


Abb. 27: Leitfähigkeit, Induktionszeit und Partikelbildung während des Stöber-Prozesses

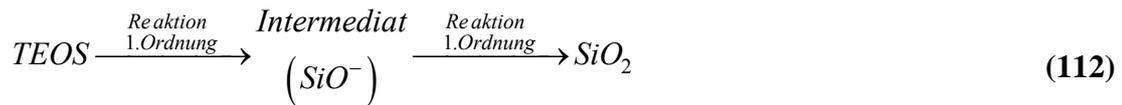
In dem verwendeten Reaktionssystem aus Ethanol / Isopropanol und Wasser liegen sehr geringe Dielektrizitätskonstanten vor, die Lösung ist also nahezu nicht leitend (ca. 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Aus diesem Grund ist die Aktivität a der Ionen in der Lösung erheblich kleiner als 1 und in Konsequenz dessen liegt Ammoniak in der Lösung vorwiegend unprotoniert als NH_3 vor. Wenn durch den Ammoniak das $\text{Si}(\text{OH})_4$ deprotoniert wird, erhöht sich die gesamte Anzahl ionisierter Spezies und infolge dessen steigt auch die Leitfähigkeit an. Damit kann der Anstieg der Leitfähigkeit mit der Hydrolyse von TEOS und die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Entstehung von Siloxan-Bindungen (Si-O-Si) und dem Abbau von protoniertem Ammoniak erklärt werden (vgl. BOGUSH, 1991a).



mit:

R Wasserstoffatom H oder Ethylgruppe $-\text{C}_2\text{H}_5$

Da die Deprotonierung und die Protonierung sehr schnell ablaufen, kann die Reaktionskinetik der Hydrolyse- und Polykondensationsreaktion auf diese Weise überprüft werden. Dabei geben die Veränderungen des Verlaufes der Leitfähigkeit gut die Folgereaktion mit zwei Teilreaktionen erster Ordnung wieder:



wobei angenommen wird, dass TEOS und SiO_2 vernachlässigbar geringe Beiträge zur Leitfähigkeit liefern. Die Konzentration der ionisierten Kieselsäuregruppen SiO^- ist proportional der Änderung der Leitfähigkeit.

Mit diesen Annahmen kann die Leitfähigkeit κ mit folgender Formel approximiert werden (BOGUSH, 1991a).

$$\kappa(t) = \kappa(t=0) \cdot [exp(-k_1 t) - exp(-k_2 t)] \quad (113)$$

mit:

$\kappa(t=0)$	Anfangsleitfähigkeit der Lösung
k_1	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1
k_2	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 2

Dabei wurde eine mindestens zehnmal größere Geschwindigkeitskonstante k_2 als k_1 beobachtet (BOGUSH, 1991a). Da die Messung der Leitfähigkeit eine indirekte Messung der Kieselsäurekonzentration darstellt, zeigt der Verlauf der Leitfähigkeit, dass die Konzentration an hydrolysiertem TEOS nennenswert hoch während des gesamten Reaktionsverlaufes ist (vgl. Abb. 20, LEE, 1997). Bei Annahme von Ionen mit einfacher Wertigkeit, einem Aktivitätskoeffizienten $f_i = 1$ und einem Diffusionskoeffizienten D_{AB} von 10^{-9} m²/s konnten BOGUSH und ZUKOSKI (1991a) bei ihren Versuchen feststellen, dass die TEOS-Gesamtkonzentration (TEOS hydrolysiert) eine Zehnerpotenz größer ist als für die angenommenen Werte vorausgesagt. Das bedeutet, dass selbst für einen Aktivitätskoeffizienten von 1 das Gleichgewicht für hydrolysiertes TEOS (lösliche SiO_2 -Spezies) während der ersten 2/3 der Reaktionszeit nicht erreicht wird. Daraus kann wiederum geschlossen werden, dass hydrolysiertes TEOS bis zu einem späten Zeitpunkt der Reaktion im Überschuss, also größer als die Sättigungskonzentration c^* , vorhanden ist (BOGUSH, 1991a).

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Versuchsaufbau

Als Versuchsreaktor zur Herstellung der Siliziumdioxidpartikel wurde ein diskontinuierlicher Rührreaktor (DSTR, Batchreaktor) mit einem Volumen von 250 ml und einen Durchmesser von 5 cm verwendet (siehe Abb. 28). Der Arbeitsbereich des verwendeten Thermostaten vom Typ Lauda Ecoline RE 106 lag im Bereich von -20 bis 150 °C bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,02$ °C, das Rührwerk vom Typ IKA Eurostar Digi Visc lieferte Drehzahlen von $0 - 2000 \text{ min}^{-1}$. Unter den Einsatzbedingungen ($Re = 8700$, $Ne = 2,5$ Diagramm aus HEMMING, 1993) entsprach dies einem maximalen spezifischen Leistungseintrag von 236 W/m^3 . Zur Durchmischung der Reaktionslösung wurde ein Schrägblattrührer aus Glas mit vier Schaufeln und einem Durchmesser d_R von 3 cm verwendet. Die maximale Umfangsgeschwindigkeit w_u lag bei $3,14 \text{ m/s}$.

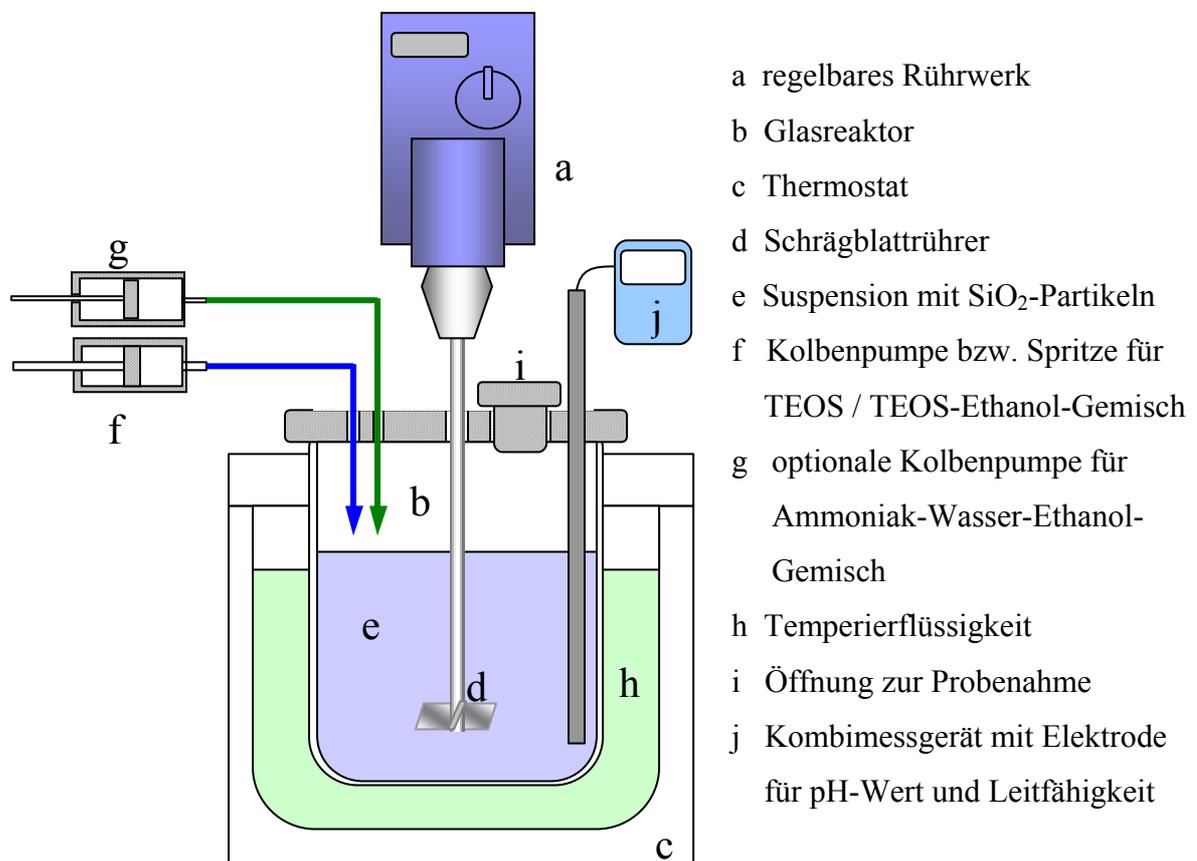


Abb. 28: Aufbau des Versuchsreaktors zur Sol-Gel-Synthese von Siliziumdioxidpartikeln

Für die Versuche wurde im Reaktor ein Gemisch aus Isopropanol oder Ethanol, Wasser und Ammoniaklösung (25 Ma-%) vorgelegt und vermischt. Anschließend wurde die benötigte Menge Tetraethylorthosilikat (TEOS) mit Hilfe einer Spritze oder einer Kolbenpumpenpumpe eingespritzt. Durch eine Öffnung im Reaktordeckel wurde nach vorgegebenen Zeitintervallen $200 \mu\text{l}$ der Partikelsuspension entnommen. Im Falle der Herstel-

lung großer Partikel mit der Keimpartikel-Wachstumsmethode wurden zu der Lösung der Keimpartikel über zwei Kolbenpumpen vom Typ Knauer HPLC Pump 64 die berechneten Gemische der Ausgangsstoffe langsam zudosiert.

3.2 Versuchsdurchführung

Die in Tabelle 5 dargestellten Materialien wurden bei der Durchführung der Experimente eingesetzt:

Tabelle 5: Chemische Substanzen zur Herstellung von Siliziumdioxidpartikeln

Substanz	Lieferant	Summenformel	Reinheit
Tetratethylorthosilikat (TEOS)	Sigma Aldrich	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	98 %
Ethanol	Riedel de Haen	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,5 %
Isopropanol	Riedel de Haen	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	99,7 %
Wasser	-	H_2O	entionisiert
Ammoniakwasser	Riedel de Haen	NH_4OH	25 % reinst

Zur Herstellung der Partikel wurde stets die Schrittfolge gewählt, die dem vielfach beschriebenen Stöber-Prozess entspricht. Zunächst wurden im Reaktor Wasser, Ammoniaklösung und das jeweilige Co-Lösungsmittel, welches sowohl Wasser wie auch TEOS löst, vorgelegt. Nach intensiver Vermischung und dem Einstellen der gewünschten Reaktionstemperatur wurde dann mit Hilfe einer Spritze die zu dosierende Menge TEOS in möglichst kurzer Zeit der Reaktionslösung hinzugefügt und mit dieser intensiv vermischt. Von diesem Zeitpunkt an wurde die Induktionszeit als Zeit bis zu ersten sichtbaren Partikelbildung (Trübung) gemessen. Nach Ablauf der Induktionszeit wurde schließlich in festgelegten Zeitintervallen 200 µl der Suspensionslösung mit einer Eppendorf-Pipette entnommen, sofort in einer Messküvette abgelegt und mit einem Wasser - Lösungsmittelgemisch verdünnt, welches jeweils der Zusammensetzung der Reaktionslösung entsprach. Unter Annahme einer gleichmäßigen Vermischung innerhalb des Reaktors wurden die Proben stets an der gleichen Stelle innerhalb des Reaktorgefäßes entnommen. Während einiger Versuche wurden zusätzlich zu Beginn und während der gesamten Reaktionszeit die Werte für den pH-Wert und die Leitfähigkeit der Lösung aufgezeichnet.

Im Falle der Keimpartikel-Wachstumsmethode wurden die im herkömmlichen Stöber-Prozess synthetisierten Partikel als Keimpartikel vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden

dann durch zwei Kolbenpumpen die Wachstumslösungen zudosiert, wobei über eine Pumpenzuführung der Ausgangsstoff TEOS, mit Isopropanol verdünnt, über die zweite Pumpenzuführung ein Gemisch aus Isopropanol, Wasser und Ammoniak der Reaktions suspension zugeführt wurde. Dabei wies die zudosierte Ausgangslösung, abgesehen vom TEOS, die gleiche chemische Zusammensetzung auf, wie die verwendete Keimpartikellösung, um eine ausreichende Stabilisierung der wachsenden Partikel zu erreichen. Die gewählten Parameter der im Einzelnen durchgeführten Versuche sind in den Abschnitten 4 und 5 dargestellt.

3.3 Messmethoden zur Beschreibung der Partikelentstehung und des Partikelwachstums

3.3.1 Leitfähigkeitsmessung

In elektrolytischen Lösungen ist es möglich, das Verhalten des Systems und die Kinetik chemischer Reaktionen durch die Messung der Leitfähigkeit der Lösung zu beschreiben. Eine elektrolytische Lösung ist dabei eine wässrige Lösung, die Ionen enthält, und dadurch in der Lage ist, den elektrischen Strom zu leiten. Im Gegensatz dazu enthält reines (entionisiertes) Wasser nur in sehr geringem Maß Ionen und ist deshalb ein sehr schlechter Leiter. Die elektrische Leitfähigkeit selbst ist die Fähigkeit eines chemischen Elementes, einer Verbindung oder auch von Lösungen, den elektrischen Strom zu leiten. Die Leitfähigkeit in wässrigen Lösungen beruht dabei auf der Dissoziation der im Medium gelösten Verbindungen, wobei geladene Teilchen (Ionen) entstehen. In Wasser gelöste Salze zerfallen so in positiv geladene Kationen und negativ geladene Anionen. Beim Anlegen einer Spannung wandern die Kationen zur Kathode, die Anionen zur Anode. Auch Säuren und Basen dissoziieren in ihre einzelnen Bestandteile, wobei das Maß der Löslichkeit und Dissoziation durch eine Löslichkeits- bzw. Dissoziationskonstante beschrieben werden kann.

Als Leitfähigkeitsmessgröße wird bevorzugt die spezifische Leitfähigkeit κ verwendet.

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{A} = G \frac{L}{A} \quad (114)$$

mit

R	elektrischer Widerstand in $\Omega = V/A$
L	Elektrodenabstand in cm
A	Elektrodenfläche in cm^2
G	Leitwert, Reziprokwert des Widerstandes in $S = A/V$

Die Beweglichkeit der Ionen in der Lösung ist eine der strombestimmenden Größen. Die Viskosität des Lösungsmittels behindert dabei die Beweglichkeit, je nach Größe des einzelnen Ions, was sich in einer charakteristischen Beweglichkeit jeder Ionenart äußert. Mit der Zahl der Ladungsträger steigt die Leitfähigkeit der Lösung an. Da mit steigen-

der Konzentration jedoch der Dissoziationsgrad, besonders bei schwachen Elektrolyten, sinkt und sich die Ionen durch interionische Wechselwirkungen in ihrer Beweglichkeit gegenseitig behindern, nimmt die Leitfähigkeit nicht mehr in gleichem Maße zu, bei höheren Konzentrationen besteht keine Proportionalität zwischen der Elektrolytkonzentration und der spezifischen Leitfähigkeit κ mehr. Diese Nichtlinearität zeigt insbesondere für starke und schwache Elektrolyte deutliche Unterschiede. Mit zunehmender Konzentration fällt die molare Leitfähigkeit für schwache Elektrolyte deutlich, für starke nur geringfügig ab. Die molare Leitfähigkeit schwacher Elektrolyte ist konzentrationsabhängig, weil mit zunehmender Verdünnung schwache Elektrolyte stärker dissoziieren, d.h. das Dissoziationsgleichgewicht verschiebt sich weiter in Richtung der dissoziierten Spezies. In extrem verdünnten Lösungen sind schwache Elektrolyte deshalb vollständig dissoziiert, in konzentrierten Lösungen dagegen kaum. Die Änderung der molaren Leitfähigkeit mit der Konzentration ist also auf die Änderung des Anteils dissoziierter Moleküle zurückzuführen. Starke Elektrolyte hingegen sind konzentrationsunabhängig, sie dissoziieren immer vollständig im Lösungsmittel (ACKERMANN, 1974). Die spezifische Leitfähigkeit eines Systems ist weiterhin stark temperaturabhängig, da sowohl die Viskosität des Lösungsmittels als auch der Dissoziationsgrad und die interionischen Wechselwirkungen temperaturabhängig sind. Die Einheit der elektrischen Leitfähigkeit wird bevorzugt in Mikrosiemens pro Zentimeter ($\mu\text{S}/\text{cm}$) oder Millisiemens pro Meter (mS/m) angegeben.

Um aus gemessenen Leitwerten eine probenspezifische Größe abzuleiten, muss man die Tatsache berücksichtigen, dass der Leitwert der Elektrodenfläche proportional und dem Abstand der Elektroden L umgekehrt proportional ist. Die elektrische Leitfähigkeit als probenspezifische Größe ist also definiert durch den Leitwert pro Fläche, multipliziert mit der Abstand L mit der Einheit „Siemens je Längeneinheit“.

Zur Gesamtleitfähigkeit des Systems leistet jedes in Lösung befindliche Ion einen Beitrag, welcher der Konzentration dieses Ions, sowie der Äquivalentleitfähigkeit des Ions proportional ist. Die elektrische Leitfähigkeit entspricht damit einer stoffunspecifischen pauschalen Aussage über die Gesamtkonzentration der in der wässrigen Lösung enthaltenen Inhaltsstoffe, soweit diese in Ionen vorliegen. Der chemische Informationsgehalt der Leitfähigkeitsmessung über das Maß einer Reaktion in der Lösung ist deshalb nur bei Stoffsystemen mit einer begrenzten Zahl an leitfähigen Spezies ausreichend hoch. Ein großer Vorteil liegt jedoch darin, dass mit einfachen Mitteln kontinuierliche Messungen im Reaktionsgefäß durchgeführt werden können. Die Information, die dabei gewonnen werden kann, liegt dann hauptsächlich in einer zeitlichen und / oder räumlichen Strukturierung des Reaktors (KÖLLE, 2001). Bei der Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen ist zu beachten, dass an den Elektroden chemische Veränderungen des Elektrolyten in Form von Konzentrationsänderungen oder in Form von Polarisationsspannungen eintreten können. Um dies zu unterdrücken arbeitet man deshalb nicht mit Gleichstrom, was einer Elektrolyse entsprechen würde, sondern mit höherfrequentem Wechselstrom.

3.3.2 Messung des pH-Wertes

Der pH-Wert ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration. Der pH-Wert ist eine Masszahl für den sauren oder alkalischen Charakter einer wässrigen Lösung oder anders formuliert, ein Wert für die in einer wässrigen Lösung vorhandene Menge an Wasserstoffionen. Der pH-Wert einer Lösung ist nicht frei wählbar, sondern eine Funktion der in der Lösung enthaltenen Inhaltsstoffe und ihrer Pufferwirkung.

Wasser dissoziiert so in sehr geringem Umfang in Hydroniumionen (H_3O^+) und Hydroxidionen (OH^-). Die Konzentration dieser Ionen folgt der Gesetzmäßigkeit:

$$K_W = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad (115)$$

K_W ist dabei das Ionenprodukt des Wassers. Es ist temperaturabhängig, wobei der Wert von $K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ für eine Temperatur von 22°C gilt. Für diese Temperatur kann geschrieben werden:

$$\log c_{\text{H}^+} + \log c_{\text{OH}^-} = -14 \quad \text{und} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\text{pH} = 7 \text{ im Gleichgewicht})$$

mit pOH als negativem dekadischen Logarithmus der Hydroxidionenkonzentration (ACKERMANN, 1974).

3.3.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Tritt Licht mit Partikeln in einer Suspension in Wechselwirkung, treten eine Reihe von physikalischen Phänomenen (Beugung, Brechung, Reflektion) auf, die unter dem Begriff Lichtstreuung zusammengefasst werden können. Ähnlich wie bei einem mechanischen Stoß kann man dabei zwischen inelastischer, quasi-elastischer und elastischer Streuung unterscheiden.

Bei der Dynamischen Lichtstreuung handelt es sich um eine quasi-elastische Streuung bei der Licht mit den Molekülen von Partikeln wechselwirkt und bei der eine Frequenzverschiebung von 10 Hz bis 10^6 Hz auftritt (BRUNNER, 2005). Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung bewegen sich die Partikel einer Lösung, was als Folge des Doppler-Effektes zu einer Frequenzverschiebung der von den induzierten Dipolen ausgesandten Streustrahlung führt (inkohärente Streustrahlung). Die zeitlichen Änderungen der Intensität des Streulichts sind größenabhängig, da kleinere Partikel eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen als größere. Die Brownsche Bewegung selbst kann noch bei relativ großen Partikeln von etwa $1 \mu\text{m}$ beobachtet werden (BYERS, 1987).

Mit der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) können Partikel mit einer Größe von 2 nm bis $1 \mu\text{m}$ gut detektiert werden. Die Methode ist damit insbesondere für den kolloidalen Bereich geeignet. Hier kann sonst nur eine weitere alternative Messmethode, die Elektronenmikroskopie, angewendet werden. Prinzipiell sind zwei Messanordnungen möglich: die Ermittlung der Streuintensität als Funktion der Frequenz (d.h. Frequenzverschiebung auf Grund des Doppler-Effektes) oder die zeitabhängige Ermittlung der Au-

tokorrelationsfunktion der Streuintensität (Photonenkorrelationsspektroskopie, PCS) (BREZESINSKI, 1993).

Wichtige Voraussetzung für die Durchführbarkeit der DLS-Messung, neben unterschiedlichen Brechungsindizes von Feststoff und Dispergiermittel, ist die Tatsache, dass während des Messzeitraumes keine Sedimentation der dispergierten Partikel im Schwerfeld stattfinden darf. Die obere Messgrenze wird also in der Praxis für jede Kombination Feststoff / Dispergiermittel durch das Einsetzen der Sedimentation festgelegt. Die einzige Möglichkeit zur Einschränkung der Sedimentation ist die Wahl eines Dispergiermittels mit höherer Dichte bei gleichbleibender Viskosität, da die Brownsche Bewegung der Partikel durch eine höhere Viskosität eingeschränkt wird. Weiterhin sind für exakte DLS-Messungen eine genaue Kenntnis der Temperatur sowie eine gute Temperaturkonstanz wesentlich, da die Viskosität einer Flüssigkeit direkt temperaturabhängig ist. Eine konstante Temperatur schließt Konvektionsströmungen innerhalb der Messprobe aus, die die ungeordnete Partikelbewegung stören würden.

Ein Nachteil dieser indirekten Messmethode ist, dass keine Aussage über die Partikelform getroffen werden kann. Um reproduzierbare Messungen durchführen zu können, muss weiterhin eine geeignete Partikelanzahl in der Probenküvette vorliegen. Die Anzahl darf für reproduzierbare Ergebnisse nicht zu gering sein, aber auch ein gewisses Maximum nicht überschreiten, da es sonst zu Mehrfachstreuung der Partikel kommt. Schließlich muss der Brechungsindex der zu messenden Partikel bekannt sein. Dies kann sich als schwierig erweisen, da Nanopartikel einen anderen Brechungsindex besitzen können als größere Partikel des gleichen Stoffes.

Bei der verwendeten Messapparatur Malvern Zetamaster S wird die zu untersuchende Probe in einer Küvette von einem He-Ne-Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 633 nm durchstrahlt. Durch das Vorhandensein von Partikeln in der Suspension wird der Lichtstrahl gestreut, wobei kleine Partikel ($d < \lambda / 10$) ein isotropes Streuverhalten zeigen, d.h. sie streuen das Licht in alle Richtungen gleich.

Das verwendete Messgerät misst dabei die Lichtstreuung in einem konstanten Messwinkel von 90° zum einfallenden Laserstrahl.

Die Erfassung und Quantifizierung der zeitlichen Schwankungen erfolgt durch eine Autokorrelationsfunktion. Dabei wird die Messung zu einem bestimmten Zeitpunkt begonnen und nach festgelegten Zeitintervallen $t_0 + \tau$ die Intensität des Streulichts gemessen. An diese, aus den gemessenen zeitlichen Schwankungen der Intensität bestimmte Autokorrelationsfunktion, wird eine theoretische Korrelationsfunktion $g(\tau)$ angepasst, siehe Gleichung (116). Ziel der Berechnung ist es, die aktuelle Streulichtintensität der Partikel kontinuierlich mit einer zeitlich zurückliegenden Intensität zu vergleichen.

$$g(\tau) = \exp(-2 \cdot D \cdot K^2 \cdot \tau) \quad (116)$$

mit:

- D - Diffusionskoeffizient des Partikels
- K - Betrag des Streulichtvektors
- τ - Verzögerungszeit

Zur Auswertung der Autokorrelationsfunktion stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die Möglichkeiten der Auswertung werden entscheidend durch die Qualität der zur Verfügung stehenden experimentellen Daten bestimmt. Die Kumulantenanalyse ist die Standardmethode zur Auswertung der Autokorrelationsfunktion. Sie ist auch im ISO-Standard 13321 verankert. Als Ergebnis erhält man den mittleren hydrodynamischen Durchmesser d und den sogenannten Polydispersitätsindex PI , als dimensionsloses Maß für die Verteilungsbreite.

Der bei der Messung ermittelte mittlere hydrodynamische Durchmesser d_m (kann für kugelförmige und anders geformte Partikel den gleichen Wert, bei ansonsten unterschiedlichen Abmessungen der Festkörper haben) basiert auf der Intensitätsverteilung des Streulichtsignals. Für kleinere Partikel resultiert ein zeitlich schnellerer Abfall der Korrelationsfunktion als für größere, da kleinere Partikel durch die umgebenen Dispergiermittelmoleküle stärker angeregt werden und sich schneller bewegen. Die Temperatur und der Streulichtvektor K sind während einer Messung bekannt. Als variable Größe verbleibt somit der Diffusionskoeffizient D . Dieser charakterisiert die mittlere Geschwindigkeit der Partikel, d.h. $\frac{D}{\tau} \cong \overline{w^2}$. Unter der Annahme kugelförmiger Partikel

lässt sich aus D der Partikelradius r nach der Stokes-Einstein-Gleichung berechnen.

$$r = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p} \quad (117)$$

mit:

- r - Partikelradius in m
- k_B - Boltzmann - Konstante; $1,380658 \cdot 10^{-23}$ J/K
- T - absolute Temperatur in K
- D_p - Diffusionskoeffizient der Partikel in m^2/s
- η - dynamische Viskosität des Dispersionsmittels in Pas

In Abb. 29 ist die Messanordnung einer DLS-Messung schematisch dargestellt.

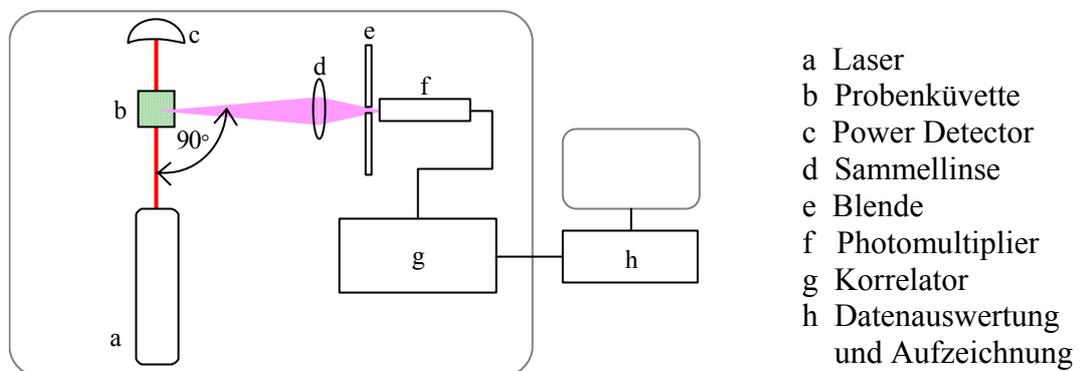


Abb. 29: Messanordnung der dynamischen Lichtstreuung

Zur Kumulanten-Auswertung wird die Autokorrelationsfunktion logarithmiert und als eine Funktion 2ter Ordnung in τ beschrieben:

$$\ln g(\tau) = a + b\tau + c\tau^2 \quad (118)$$

Der Polydispersitätsindex PI , als dimensionslose Verteilungsbreite, ist in Gleichung (119) definiert und beschreibt die Varianz der Intensitätsverteilung:

$$PI = c / b^2 \quad (119)$$

Für eine monomodale Probe hat die logarithmierte Form der Autokorrelationsfunktion einen linearen Verlauf, alle Messpunkte liegen auf einer Gerade, PI ist gleich Null. In der Praxis wird der Polydispersitätsindex PI folgendermaßen bewertet [ISO-Standard 13321]:

$PI < 0,05$	monodisperse Verteilung
$0,1 < PI < 0,2$	enge Verteilung
$0,2 < PI < 0,5$	breite Verteilung
$0,5 < PI < 0,7$	sehr breite Verteilung
$0,7 < PI$	praktisch nicht auswertbare Autokorrelationsfunktion

Da das Messsystem nicht für die Messung von breiten Partikelgrößenverteilungen geeignet ist, stellt der PI einen sehr wichtigen Wert zur Beurteilung des Messergebnisses dar. Bei Werten $PI > 0,7$ sollte die Messung als ungültig eingeschätzt werden. Die Abhängigkeit der dynamischen Viskosität der Suspension von der chemischen Zusammensetzung des Dispergiermittels lag als Messwert vor und ist im Anhang in Abb. 109 und Abb. 110 dargestellt.

3.3.4 Messung der Partikelgröße mit Hilfe der Laserbeugung

Bei der statischen Lichtstreuung wird insbesondere die in Bezug auf die zu untersuchende Probe in Vorwärtsrichtung auftretende Lichtbeugung zur Erfassung der Partikelgröße eines Partikelkollektivs betrachtet. Unter Beugung ist dabei die Änderung der Ausbreitungsrichtung des Lichtes zu verstehen, welche auf die Wellennatur des Lichtes zurückzuführen ist. Bei der statischen Lichtstreuung handelt es sich um eine elastische Streuung. Während des Streuvorganges ändert sich die Lichtwellenlänge nicht (kohärente Streustrahlung), es kommt zu Interferenzerscheinungen, also der Überlagerung von Wellen. Dabei kann nach dem Huygenschen Prinzip jeder Punkt einer ebenen Wellenfront als Ausgangspunkt einer neuen kugelförmigen Elementarwelle angesehen werden, wobei sich aufgrund der Vielzahl der Punkte erneut eine ebene Wellenfront ergibt. Kommt es nun zu einer Beugung einer Wellenfront an einem Spalt oder einem Partikel, so ist dies ein neuer Ausgangspunkt zur Bildung einer kugelförmigen Wellenfront. Bei einer größeren Anzahl von Partikeln führt die Bildung einer Vielzahl von neuen Wellenfronten zu Interferenzen zwischen den gebildeten neuen Wellen, wobei sich das In-

terferenzmuster in ausreichend großen Abständen nicht mehr verändert. Dabei handelt es sich um den Bereich der sogenannten Fraunhofer-Beugung. Die Fraunhofer-Beugung an einem Partikel gilt jedoch nur unter den Voraussetzungen, dass die Partikelgröße wesentlich größer als die Lichtwellenlänge ist ($d > \lambda$) und dass die Partikel opak, also lichtundurchlässig sind und so in Vorwärtsrichtung die Lichtstreuung die Lichtbrechung dominiert. Die Intensität der Streustrahlung ist eine Funktion des Streuwinkels Θ_s , der wiederum von der Partikelgröße abhängig ist. Zur allgemeinen Beschreibung der Wechselwirkungen des Lichtes mit einem Partikelkollektiv wird die Mie-Theorie verwendet, wenn die Voraussetzungen für die Fraunhofer-Beugung nicht mehr gegeben sind. Dazu ist es notwendig, dass der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient k_{ads} des Partikelmaterials sowie der Brechungsindex des umgebenden Fluids bekannt sind, um die entstehende Streulichtverteilung um die Partikel in Abhängigkeit von einem dimensionslosen Parameter α , welcher ein Verhältnis von Partikelradius r und Lichtwellenlänge λ wiedergibt, zu beschreiben:

$$\alpha = \frac{\pi r}{\lambda} \quad (120)$$

Infolge der Beugung an den Partikeln entstehen charakteristische räumliche Verteilungen der Streulichtintensitäten. Die Messung der statischen Lichtstreuung erfolgte unter Verwendung eines Malvern Mastersizer 2000, dessen schematischer Aufbau in der Abb. 30 dargestellt ist.

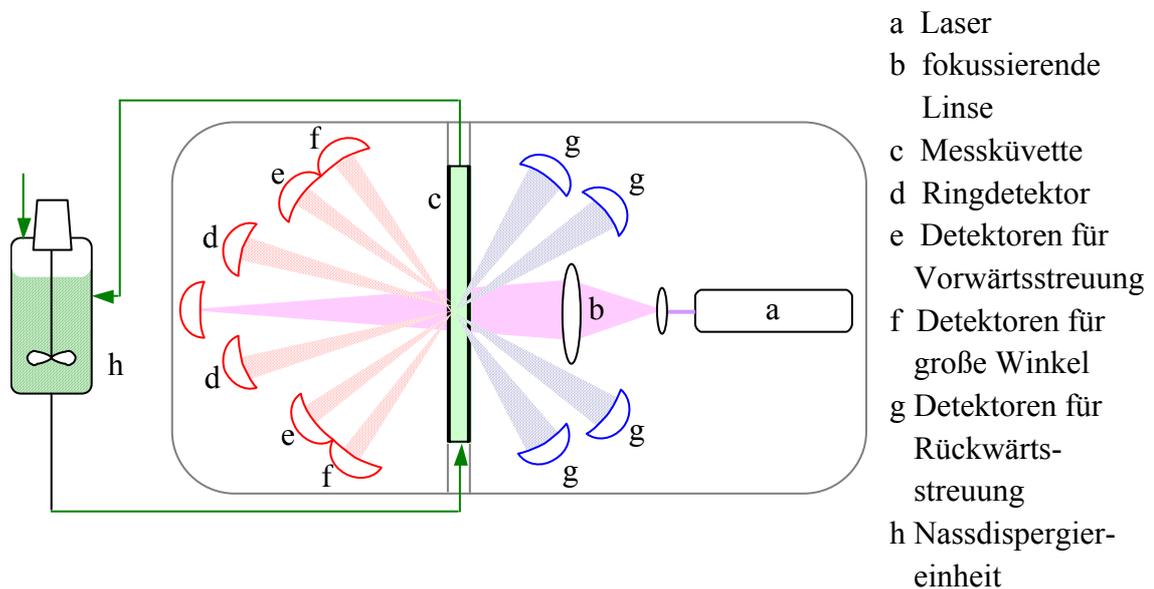


Abb. 30: Schematischer Aufbau des Laserbeugungsspektrometers Mastersizer 2000

In dem Gerät wird eine in Wasser suspendierte Probe der zu untersuchenden Partikel in einer Messküvette von einem Laserstrahl der Wellenlänge 633 nm durchstrahlt und die entstehenden kreisförmigen Streulichtspektren von Detektoren erfasst. Die Fraunhofer-Beugungsbilder werden vom Ringdetektor aufgenommen ($\Theta_s = 0,02^\circ - 6^\circ$, Abb. 30, d) weitere Detektoren erfassen die Streustrahlung von $\Theta_s = 7^\circ - 60^\circ$ (Abb. 30, e). Eine Verbesserung der Messauflösung für sehr kleine Partikel wird dadurch erreicht, dass ne-

ben dem 633 nm HeNe-Laser eine blaue Laserdiode mit kürzerer Wellenlänge eingesetzt wird. Zusammen mit der Erfassung der Rückwärtsstreuung (Backscattering, Abb. 30, g) wird es damit möglich, nach Herstellerangaben einen Messbereich von 20 nm bis zu 2 mm zu erfassen. Um Sedimentationsvorgänge während der Messung zu verhindern, wird die Suspension kontinuierlich von einer Nassdispergiereinheit im Kreislauf durch die Messküvette gepumpt. Die zur Messung notwendige Konzentration (bei zu geringer Konzentration überwiegt das Hintergrundsignal, bei zu hoher Konzentration tritt Mehrfachstreuung auf) wird automatisch von dem Gerät angezeigt.

3.3.5 Messung des Zeta-Potentials mit der Laser-Doppler-Elektrophorese

Die in der Suspension entstehenden SiO₂-Partikel sind durch den Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht elektrostatisch stabilisiert (vgl. Abschnitt 2.3). Ein charakteristisches Maß für die Stabilisierung der Partikel in der Suspension stellt das Zeta-Potential ζ dar. Nach dem Schichtenmodell von Stern bilden sich um ein Partikel in einer elektrolythaltigen Lösung mehrere charakteristische Schichten aus, die jeweils durch ihren Ladungszustand gekennzeichnet sind (siehe Abb. 8 - Abb. 9). Bewegt sich ein Partikel im umgebenen Dispergiermittel im elektrischen Feld, so wird die angelagerte, diffuse Schicht durch viskose Reibungskräfte abgeschert. Durch diesen Verlust eines Teils der diffusen Schicht ist ein diffundierender Partikel nach außen nicht mehr elektrisch neutral. Damit erfährt er in einem angelegten elektrischen Feld eine Beschleunigung zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Da die viskose Reibungskraft F_R nach dem Stokeschen Gesetz mit steigender Geschwindigkeit zunimmt (entspricht laminarer Umströmung), wird bei steigender Geschwindigkeit auch eine zunehmender Teil der diffusen Schicht abgestreift.

$$F_R = 6 \pi r \eta w \quad (121)$$

mit:

- r Partikelradius in m
- η dynamische Viskosität in Pas
- w Partikelgeschwindigkeit in m/s

Wenn die Reibungskraft aufgrund der steigenden Partikelgeschwindigkeit die Kraft des elektrischen Feldes F_E erreicht, bewegt sich der Partikel mit konstanter Geschwindigkeit weiter. Die Zetapotentialmessung erfolgt dann durch Messung dieser konstanten Partikelgeschwindigkeit, die eine Funktion der Partikelladung ist. Dazu wird in einer Elektrophoresezelle zwischen einer Kathode und einer Anode eine Gleichspannung angelegt. Die Abb. 31 zeigt den schematischen Aufbau der Messanordnung zur Bestimmung des Zeta-Potentials. Es handelt sich dabei um das Gerät Zetamaster der Fa. Malvern Instruments.

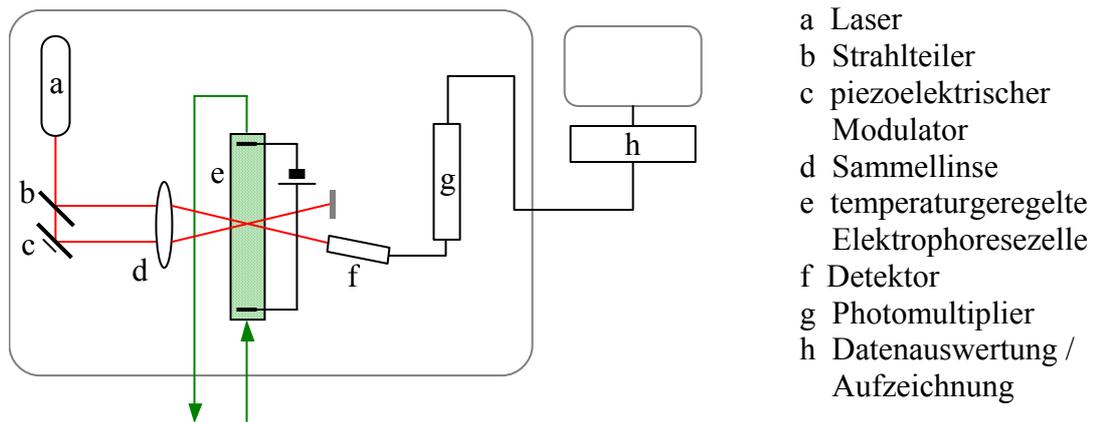


Abb. 31: Schematischer Aufbau der Zeta-Potential-Messung

Die Geschwindigkeit der Partikel in diesem elektrischen Feld wird mittels eines Lasers auf der Grundlage des Doppler-Effekts gemessen. Das Zeta-Potential ζ kann dann mit der folgenden Formel nach Helmholtz-Smolukowski bestimmt werden (MÜLLER, 1996).

$$\zeta = \frac{w}{\eta \varepsilon E} \quad (122)$$

mit:

ε Dielektrizitätskonstante; $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$

E elektrische Feldstärke in V/cm

3.3.6 Charakterisierung der Partikelmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie

Als Rasterelektronenmikroskop bezeichnet man ein Elektronenmikroskop, bei dem das zu untersuchende Objekt mit einem Elektronenstrahl in bestimmten Mustern abgefahren (abgerastert) wird und die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und der Objekt-oberfläche zur Abbildung des Objektes benutzt werden.

Der benötigte Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle, der so genannten Glühkathode erzeugt (siehe Abb. 32). Dort werden durch Glühemission aus einem Wolframdraht Elektronen ausgelöst (Kathode) und durch ein starkes elektromagnetisches Feld zur Anode hin beschleunigt.

Die Beschleunigung der Elektronen kann über die Spannung des elektrischen Feldes zwischen Kathode und Anode gesteuert werden.

Durch mehrere elektromagnetische Linsen (Magnetspulen) wird der Elektronenstrahl auf einen Durchmesser bis zu 3 nm verkleinert, auf das Objekt fokussiert und mittels eines Ablenkspulensystems zeilenförmig über die Probenoberfläche geführt. Die Größe des abgerasterten Bereiches bestimmt die Vergrößerung.

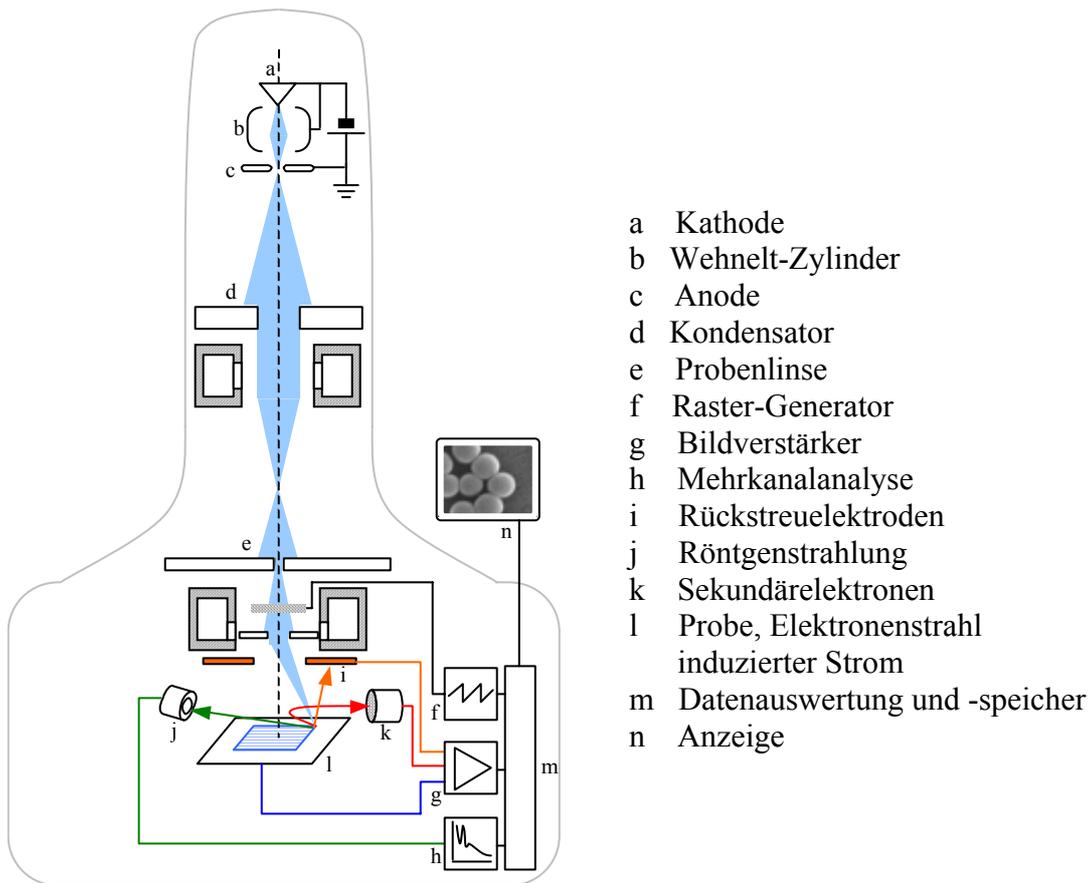


Abb. 32: Prinzipskizze eines Rasterelektronenmikroskops

Trifft der Elektronenstrahl auf das Objekt, sind verschiedene Interaktionen möglich, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit der Objektoberfläche geben kann. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche werden energie-schwache Sekundärelektronen frei, die über ein Szintillator-Photomultiplier-System zunächst in ein optisches und danach in ein elektrisches Signal umgewandelt werden. Jeder abgetastete Punkt der Probe entspricht später einem Pixel auf dem Bildschirm. Je mehr Elektronen der Zähler feststellt, desto heller wird der Pixel am Bildschirm dargestellt. So lassen sich für jeden Punkt Neigung und teilweise auch das Material der Oberfläche als Helldunkelwert erfassen.

Der komplette Vorgang findet normalerweise im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden. Der Größenbereich der gemessenen Strukturen kann zwischen einigen nm und 1 mm liegen. Messinformationen über die Morphologie (z.B. Größe und Form von Partikeln), Topographie (Struktur und Zusammensetzung der Oberflächen von Partikeln) und Kristallographie (Anordnung von Atomen im Gitter) können so gewonnen werden.

3.3.7 BET-Adsorptionsanalyse

Bei der BET-Adsorptionsanalyse handelt es sich um eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche insbesondere von porösen Festkörpern mittels Gasadsorption. BET steht dabei für die Namen der Entwickler dieser Methode Brunauer, Emmett und Teller. Diese schlugen 1938 die BET-Adsorptionsisotherme vor, welche die Multischichtadsorption von Gasen an Festkörperoberflächen beschreibt. Dabei gilt die generelle Annahme, dass in einem Relativdruckbereich p/p_0 von 0,05 bis 0,35 die Oberfläche der Partikel statistisch nur von einer monomolekularen Schicht der Gasmoleküle bedeckt ist. Dabei steht p für den Partialdruck des adsorbierten Gases und p_0 für den Gleichgewichtspartialdruck. Als Adsorptionsmittel wird dabei Stickstoff benutzt, dieser weist einen Moleküldurchmesser von 0,3 nm und einen molekularen Flächenbedarf von 0,162 nm² auf. Die Siedetemperatur des Stickstoff liegt bei 77,6 K. Die linearisierte BET-Gleichung lautet:

$$\frac{p}{V_{ads} \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C_T} + \frac{(C_T - 1) \cdot p}{V_{mono} \cdot C_T \cdot p_0} \quad (123)$$

mit:

V_{ads} adsorbierte Gasmenge beim Relativdruck p/p_0

V_{mono} adsorbierte Gasmenge bei monomolekularer Schichtbedeckung

C_T temperaturabhängige Konstante

Entsprechend der Abb. 33 ergeben der Ordinatenabschnitt a und die Steigung b die Summanden der BET-Gleichung.

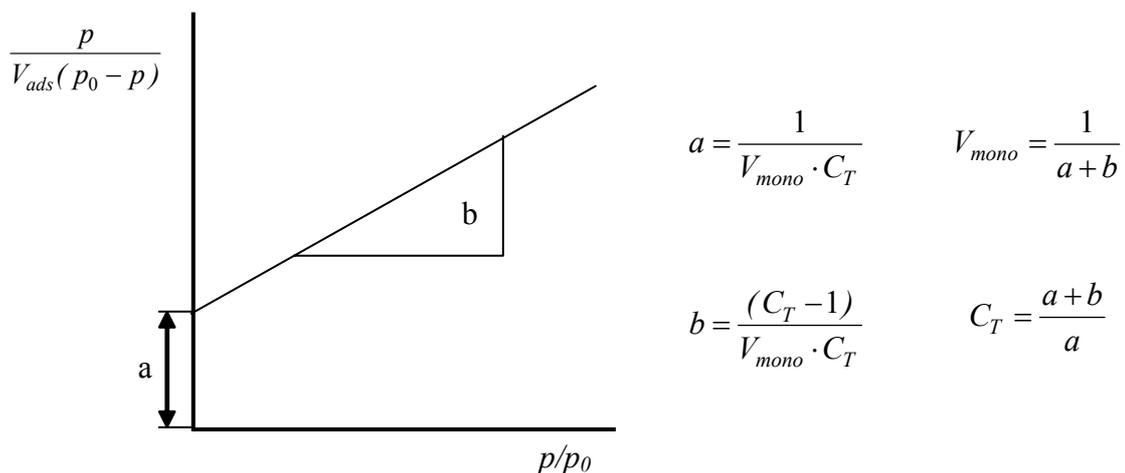


Abb. 33: Auswertung der BET-Gleichung

Unter Annahme einer monomolekularen Schichtbedeckung kann daraus die BET-Oberfläche berechnet werden:

$$A_{BET} = \frac{V_{mono} \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{V_{mol}} \quad (124)$$

mit:

A_{BET}	BET-Oberfläche
N_A	Avogadrozahl
A_{N_2}	Flächenbedarf eines Gasmoleküls = 0,162 nm ²
V_{mol}	molares Volumen = 22,4 l/mol

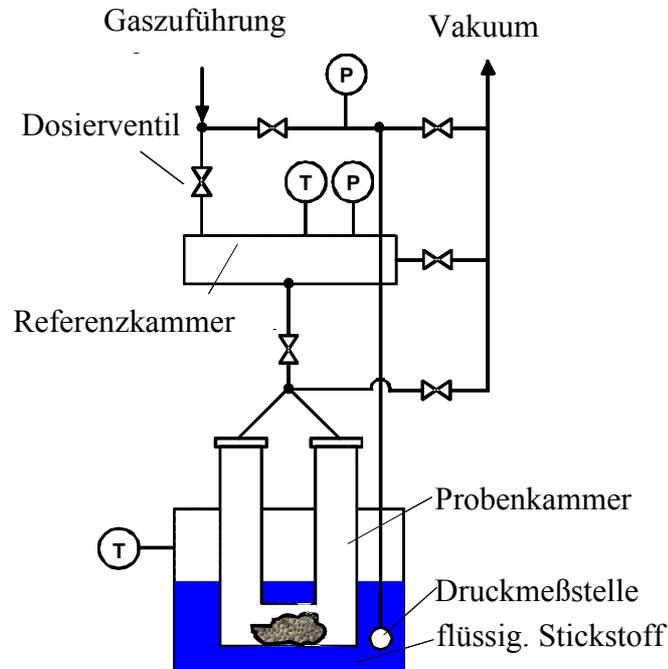


Abb. 34: Messapparatur für die BET-Adsorptionsanalyse

Der Aufbau der BET-Messapparatur ist in der Abb. 34 dargestellt. Verwendet wurde ein Gerät der Fa. Porous Materials Inc.

Bei porösen Partikeln weisen die Adsorptionsisothermen unterschiedliche Verläufe auf. Allgemein ist die Porosität ε (gesamter Porenvolumenanteil) wie folgt definiert:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_{ges}} \quad (125)$$

mit:

V_p	Porenvolumen
V_{ges}	Gesamtvolumen (Porenvolumen + Feststoffvolumen)

$$V_{ges} = V_{Feststoff} + V_p \quad (126)$$

Die vereinfachte Bestimmung des inneren Porenvolumens von porösen Partikeln basiert auf der Annahme, dass Kondensationseffekte auftreten. Das adsorbierte Gasvolumen ist dann bei Standardbedingungen (STD) äquivalent dem kondensierten Volumen, dass die Poren füllt. So kann eine direkte Bestimmung des Porenvolumens aus den Adsorptionsdaten durchgeführt werden. Die Abb. 35 zeigt die vereinfachte Bestimmung des Porenvolumens (EBENAU, 2007).

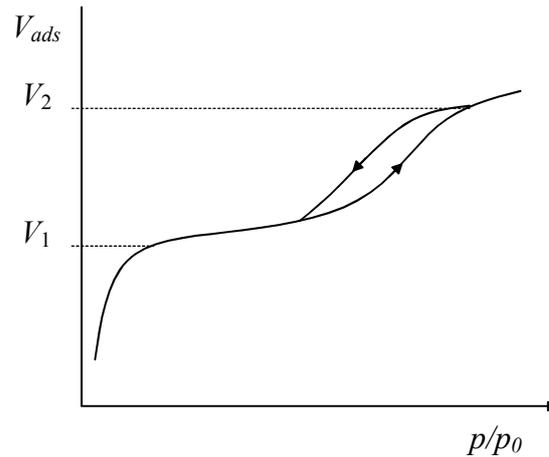


Abb. 35: Ansatz zur Bestimmung des Porenvolumens

Bei Beginn des Adsorptionsvorganges kondensiert das Gas zunächst nur in den Mikroporen. Nachdem alle Mikroporen gefüllt sind, also bei einem kleinen Wert von p/p_0 und bei V_1 , zeigt die Adsorptionsisotherme in Abb. 35 einen flachen Verlauf. Es kann angenommen werden, dass nach der Krümmung der Kurve eine weitere Adsorption an der äußeren Oberfläche der Partikel auftritt. Im Falle existierender Mesoporen (2 - 50 nm) oder Makroporen (> 50 nm) kann davon ausgegangen werden, dass das Volumen V_2 äquivalent dem Gesamtporenvolumen ist. Das Porenvolumen kann bei Verwendung von flüssigem Stickstoff als Adsorptionsgas wie folgt bestimmt werden.

$$V_P = \frac{V_{STD} \cdot M}{\rho_{l,N_2} \cdot V_M} \quad (127)$$

mit:

M molare Masse des Stickstoffs in g/mol ($M_{N_2} = 28$ g/mol)

ρ_{l,N_2} Dichte des flüssigen Stickstoffs ($\rho_{l,N_2} = 0,809$ g/cm³)

$$V_{STD} = \frac{V_1 \cdot \rho_{l,N_2} \cdot V_M}{M} \quad (128)$$

$$V_1 = \frac{V_{STD} \cdot M}{\rho_{l,N_2} \cdot V_M} \quad (129)$$

Für die Porosität gilt damit:

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_{Feststoff} + V_1} \quad (130)$$

4 Einfluss der Prozessparameter auf die Kinetik der Bildung der SiO₂-Partikel

4.1 Löslichkeit der Kieselsäure

Um die Partikelbildung beschreiben zu können, wurde zunächst der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf den Partikeldurchmesser und die Partikelgrößenverteilung untersucht. Aufbauend auf die Untersuchungen von STÖBER (1968) und GIESCHE (1987) wurden dazu der Einfluss

- a) der Temperatur,
- b) der relativen Übersättigung S der Suspension durch die Änderung der Konzentration der Ausgangsstoffe (TEOS, Wasser),
- c) der Katalysatorkonzentration (NH₃),
- d) der Lösungsmittel (Isopropanol, Ethanol) und
- e) der Änderung der Dosierzeit des Ausgangsstoffes untersucht.

Die notwendige Konzentration des Ausgangsstoffes TEOS zur Partikelbildung kann dabei durch die relative Übersättigung S beschrieben werden, wie sie in der Gleichung (3) bereits dargestellt wurde. Die Übersättigungskonzentration ist ein wichtiger Parameter für die Reaktionskinetik. Sie beeinflusst wesentlich die Geschwindigkeit der Keimbildung und des Wachstums der Partikel. Um Partikel mit enger Partikelgrößenverteilung zu erzeugen, muss die Keimbildung möglichst abgeschlossen sein, bevor das weitere Partikelwachstum einsetzt (Modell von LA MER). Danach setzt die Keimbildung beim Überschreiten einer kritischen Übersättigungskonzentration ein und endet beim Unterschreiten dieses kritischen Niveaus. Danach findet nur noch Partikelwachstum statt, das zu einem gleichmäßigen Anwachsen der gebildeten Keime führt, bis die Gleichgewichtskonzentration $c_{SiO_2}^*$ erreicht ist.

Bezogen auf Siliziumdioxid und für die relative Übersättigung S kann die Gl. (3) wie folgt geschrieben werden:

$$S = \frac{c_{SiO_2}}{c_{SiO_2}^*} \quad (131)$$

Die Gleichgewichts- oder Sättigungskonzentration $c_{SiO_2}^*$ ist dabei abhängig von der Temperatur und dem pH-Wert. Aufgrund der hohen Instabilität reiner Kieselsäure ist eine genaue Bestimmung dieser Löslichkeit schwierig, dennoch existieren einige Messergebnisse, die zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration herangezogen werden konnten (GOTO, 1955; ILER, 1979). Dabei untersuchte GOTO den Bereich von 0 °C bis 200 °C und ILER führte Messungen bei 25 °C durch.

In der Abb. 36 sind die Ergebnisse beider Veröffentlichungen zusammengefasst dargestellt. Die Ergebnisse liegen in der gleichen Größenordnung.

Die Abb. 36 zeigt deutlich, dass sich mit steigender Temperatur die Löslichkeit von amorphem Siliziumdioxid in dem in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich von

0 °C bis 70 °C von ca. 100 ppm um nahezu das Vierfache erhöht. Mit höherem Druck und bei einer Temperatur von 200 °C kann die Löslichkeit schließlich auf das Neunfache des Ausgangswertes gesteigert werden. Für niedrige Temperaturen ist der Einfluss des pH-Wertes im sauren Bereich und bis zu pH 9 vernachlässigbar. Bei höheren pH-Werten, wie sie bei der zu untersuchenden Stöber-Synthese vorliegen, steigt die Löslichkeit jedoch erheblich an und erreicht schon bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 10,6 einen Wert von 876 ppm.

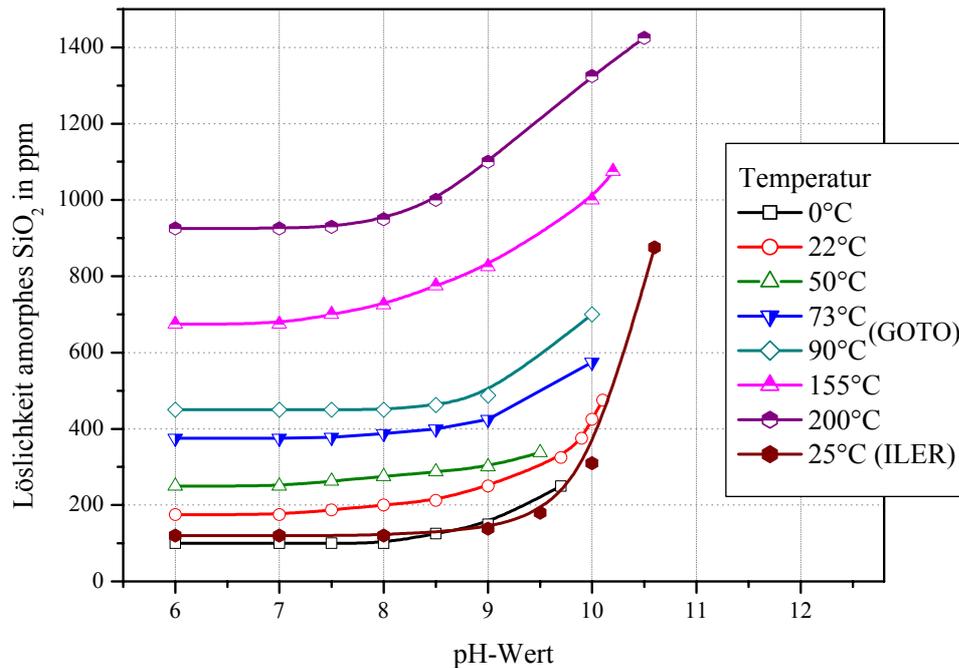


Abb. 36: Löslichkeit von amorphem SiO₂ in Abhängigkeit von Temp. und pH-Wert (0°C-200°C: GOTO, 1955 und 25°C: ILER, 1979)

Werte zum Einfluss der Temperatur bei konstantem pH-Wert von 7 finden sich ebenfalls bei ILER (1979). Da die Löslichkeit von Siliziumdioxid beim Abkühlen der Lösung stark nachlässt, wurden Proben, die unter hohem Druck und hoher Temperatur ins Gleichgewicht gebracht wurden, nach exakter Abkühlung und Verdünnung auf die Löslichkeit von SiO₂ beim eingestellten Dampfdruck der Flüssigkeit untersucht. Die Messwerte können durch Gleichung (132) approximiert werden.

$$\log c^*_{\text{SiO}_2} = -\frac{731K}{T} + 4,52 \quad (132)$$

Die Abb. 37 zeigt den entsprechenden Kurvenverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem pH-Wert von 7.

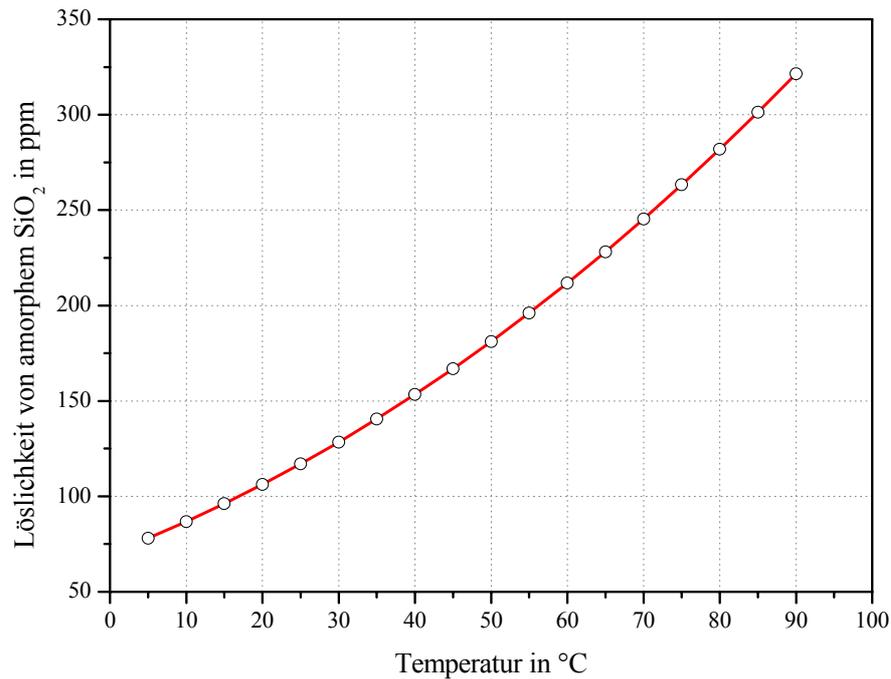


Abb. 37: Löslichkeit von amorphem SiO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur (ILER, 1979)

Bei den untersuchten Reaktionen lag der pH-Wert der Suspension bei Reaktionsbeginn im Bereich von 10,0 - 10,5. Da die vorhandenen Messdaten (siehe Abb. 36) nicht bis in diesen pH-Bereich reichen, die Messungen jedoch einen sehr starken Anstieg der Löslichkeit oberhalb eines pH-Wertes von 10 nahelegen und die Messungen ohnehin große Unterschiede aufweisen (vgl. 22 °C und 25 °C), wurde für alle Temperaturen mit einer Löslichkeit von Siliziumdioxid $c_{SiO_2}^* = 900$ ppm gerechnet. Die Löslichkeit in der alkoholischen Phase wurde aufgrund der geringeren Polarität mit 0 ppm angenommen. Messwerte lagen hierzu nicht vor.

4.2 Einfluss der relativen Übersättigung

In der Literatur existieren eine Reihe von Abhandlungen über mögliche Prozessbedingungen bei der Stöber-Synthese (STÖBER, 1968; GIESCHE, 1987). Innerhalb der beschriebenen Konzentrationen wurden die folgenden Prozessbedingungen ausgewählt und variiert, um die Keimbildung und das Partikelwachstum in einem Partikelgrößenbereich von 100 nm bis 500 nm experimentell zu erfassen. Um den Einfluss der Übersättigung auf das Partikelwachstum und die sich einstellende Partikelgrößenverteilung zu bestimmen, wurden dazu eine Reihe von Versuchen mit variiertem Übersättigung durchgeführt. Die Tabelle 6 zeigt dazu einen Überblick über die eingestellten Prozessparame-

ter. Als Lösungsmittel wurde bei diesen Versuchen Isopropanol eingesetzt. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 50°C und einer konstanten Rührerumfangsgeschwindigkeit von 0,3 m/s durchgeführt (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Reaktionsparameter bei verschiedener Übersättigung S (Lösungsmittel Isopropanol, Reaktionstemperatur $T = 50$ °C)

relative Übersättigung S	5	9	15	18	27	50	62
Konzentration TEOS in mol/l	0,028	0,056	0,089	0,111	0,164	0,200	0,211
Konzentration H ₂ O in mol/l	23	23	23	23	23	15	13
Konzentration Isopropanol in mol/l	7,3	7,3	7,2	7,2	7,1	7,7	7,5
Konzentration NH ₄ OH in mol/l	0,39	0,39	0,38	0,38	0,38	0,40	0,41
Induktionszeit t_i in s	285	220	156	132	112	102	103

Während der Versuche wurde zunächst die Zeit erfasst, die zu Beginn der Reaktion vergeht, bis sich in der Lösung Partikel zu bilden beginnen. Der Ablauf dieser sogenannten Induktionszeit t_i ist durch eine bläuliche Einfärbung der Lösung zu erkennen. Durch das weitere Wachstum der Partikel geht die bläuliche Färbung sehr schnell in eine milchig weiße, zunehmend trübe Färbung der Suspension über.

Die Induktionszeit ist damit ein Maß für die Keimbildungsgeschwindigkeit in der Lösung. Die Abb. 38 zeigt den Zusammenhang zwischen relativer Übersättigung S und der Induktionszeit t_i . Mit zunehmender Übersättigung nimmt diese zunächst sehr rasch ab, was auf eine schnellere Keimbildung aufgrund der höheren Konzentration der Monomere in der Suspension hindeutet. Bei relativen Übersättigungen größer als 20 geht dieser Einfluss jedoch sehr schnell zurück und kann bei Übersättigungen $S > 50$ als vernachlässigbar eingeschätzt werden. Ursache hierfür ist die limitierende Wirkung der Hydrolysereaktion, die in der Literatur vielfach beschrieben wurde (MATSOUKAS, 1988). Die vorhandene Wasserkonzentration in der Ausgangslösung beträgt selbst bei der größten untersuchten Übersättigung noch etwa das 35-fache der stöchiometrisch notwendigen Menge für einen kompletten Umsatz an TEOS, so dass hier keine Begrenzung der Reaktion auftritt.

Da die Hydrolyse die Monomere bereitstellt, die später Partikelkeime oder Wachstumsbausteine während des Wachstumsprozesses darstellen, tritt bei Limitierung der Hydrolysereaktion auch eine Limitierung der Keimbildung wie auch des darauffolgenden Partikelwachstums ein.

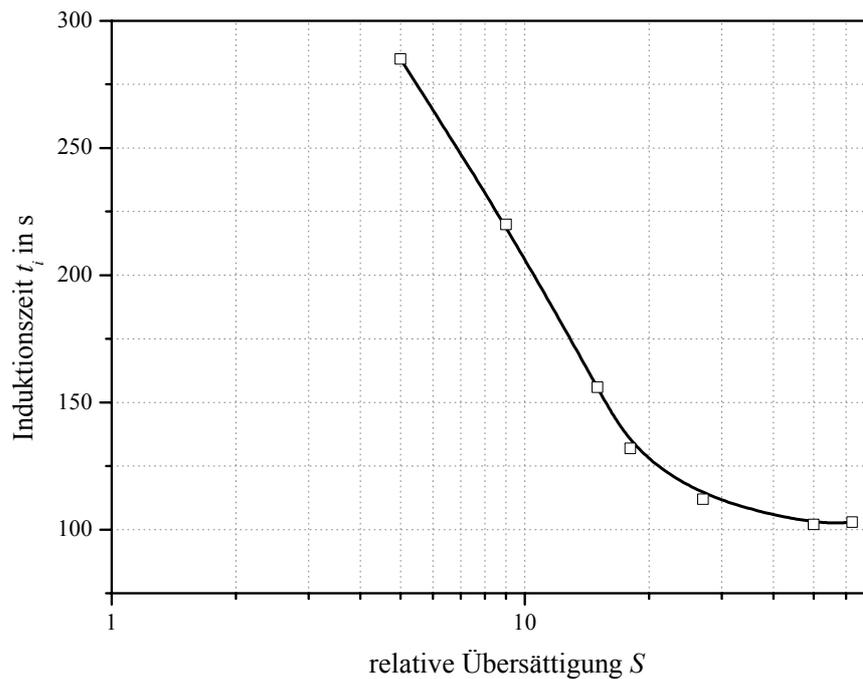


Abb. 38: Zusammenhang zwischen der relativen Übersättigung S und der Induktionszeit t_i

Dieser Zusammenhang wird durch die Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse während des Wachstumsprozesses bestätigt (siehe Abb. 39, Abb. 40). Die in Abb. 39 dargestellten Werte für den mittleren Partikeldurchmesser $d_{50,0}$ zeigen, dass für geringere Übersättigungen ($S = 9$ und $S = 18$) das Partikelwachstum bereits nach 30 Minuten weitestgehend abgeschlossen ist. Ein Anteil von ca. 75 % des Gesamtwachstums finden damit in den ersten 10 - 15 Minuten statt. Durch die begrenzte Ausgangsstoffmenge findet danach kaum noch ein Wachstum der Partikel statt.

Das Wachstum bei höheren Übersättigungen ($S = 27$; 50; 62) hält aufgrund der größeren Ausgangsstoffmenge länger an. So werden bei einer relativen Übersättigungen $S = 27$ erst nach 20 Minuten ca. 75 % des mittleren Endpartikeldurchmessers $d_{50,0}$ (vgl. Abb. 41) erreicht, das Wachstum hält messbar bis zu 60 Minuten nach Reaktionsbeginn an. Mit relativen Übersättigungen S von 50 und 62 hält der Wachstumsprozess noch länger an.

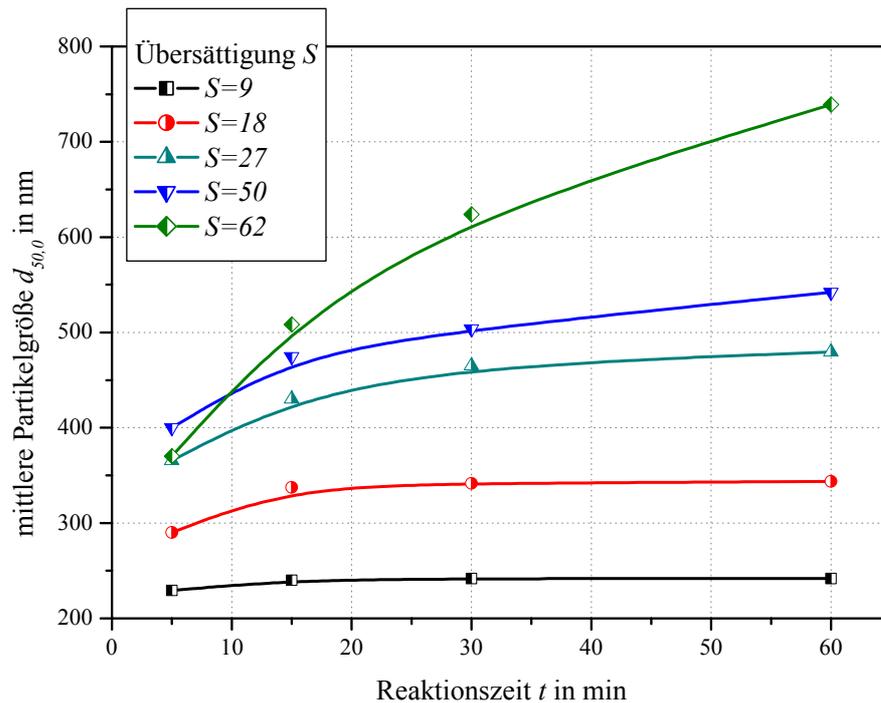


Abb. 39: Zuwachs des mittleren Partikeldurchmesser $d_{50,0}$ von Siliziumdioxidpartikeln bei Veränderung der relativen Übersättigung S

Dieser Reaktionsverlauf zeigt sich auch in den in Abb. 40 dargestellten Partikelgrößenverteilungen $Q_0(d)$ nach 60 Minuten Reaktionszeit und der zugehörigen Tabelle 7.

Höhere Übersättigungen und damit ein länger andauernder Wachstumsprozess führte zu tendenziell engeren Partikelgrößenverteilungen, da durch die längere Reaktionszeit der Wachstumsmechanismus zu einer Angleichung des Partikelkollektivs und der kugelförmigen Partikelmorphologie führt (VAN HELDEN, 1981). Die engsten Partikelgrößenverteilung werden dabei bei mittleren Übersättigungen ($S = 18$ bis $S = 50$) erreicht, da hier zwar die Reaktionszeit relativ lang ist, durch die begrenzte Übersättigung jedoch auch die Bildung sekundärer Keime vermieden wird.

Die Tabelle 7 zeigt charakteristische Werte der Partikelgrößenverteilungen wie z.B. den Polydispersitätsindex PI oder die mittlere Partikelgröße $d_{50,0}$ nach 60 Minuten Reaktionszeit um so einen Vergleich der gewonnenen Partikelgrößenverteilungen durchzuführen.

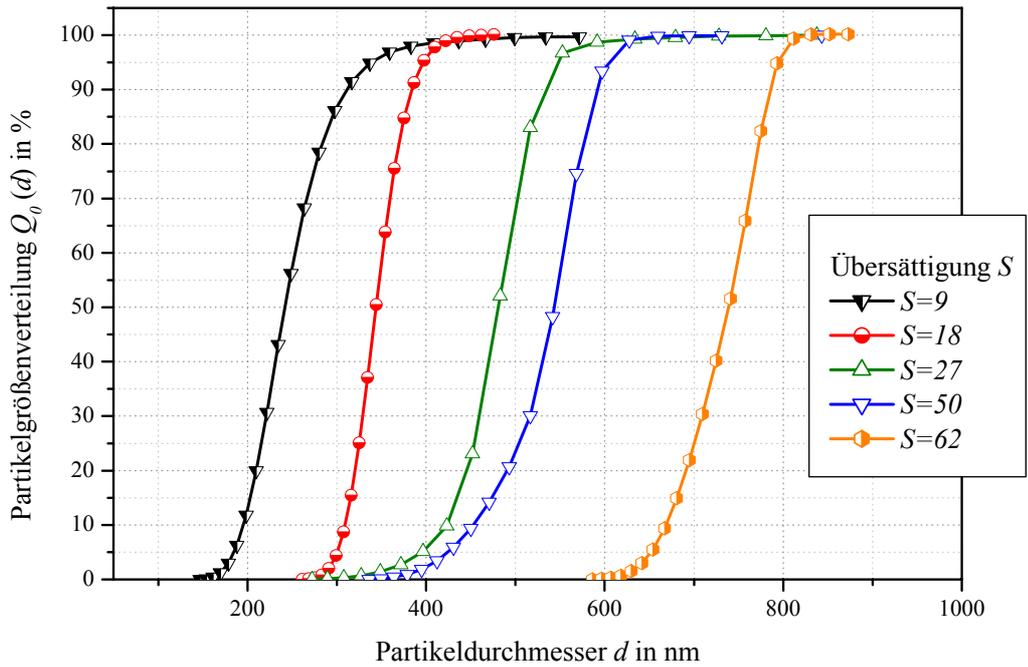


Abb. 40: Partikelgrößenverteilungen $Q_0(d)$ bei Veränderung der relativen Übersättigung S nach 60 min Reaktionszeit

Tabelle 7: Kennzahlen der Partikelgrößenverteilungen aus Abb. 40 nach 60 min Reaktionszeit

relative Übersättigung S	Charakteristische Kennzahlen der Partikelgrößenverteilung						PI
	$d_{50,0}$ in nm	$d_{10,0}$ in nm	$d_{90,0}$ in nm	$d_{10,0}/d_{50,0}$	$d_{10,0}/d_{90,0}$	$d_{75,0}-d_{25,0}$ in nm	
9	242	195	312	0,81	0,63	63	0,0073
18	344	309	385	0,90	0,80	59	0,0106
27	480	424	534	0,88	0,79	38	0,0200
50	545	453	592	0,83	0,77	54	0,0056
62	738	668	769	0,91	0,87	66	0,0056

4.3 Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Temperatureinfluss auf den Keimbildungs- und Wachstumsprozess der Siliziumdioxidpartikel zu überprüfen, wurde die Reaktionstemperatur zwischen 25°C und 60°C bei ansonsten konstanten Konzentrationen der Ausgangsstoffe variiert.

Die Änderung der Löslichkeit des amorphen Siliziumdioxids $c_{SiO_2}^*$ mit Änderung der Temperatur wurde aus den unter 4.1 beschriebenen Gründen dabei vernachlässigt. Die Versuche wurden bei einem mittleren Wert der relativen Übersättigung von $S = 18$ durchgeführt, die Suspension wurde während des Wachstumsprozesses kontinuierlich bei einer Rührerumfangsgeschwindigkeit von 0,3 m/s vermischt. Die Tabelle 8 zeigt die Parameter für die durchgeführten Experimente.

Tabelle 8: Reaktionsparameter bei Veränderung der Temperatur (Lösungsmittel Isopropanol, relative Übersättigung $S = 18$)

Temperatur in °C	25	30	40	50	60
Konzentration H ₂ O in mol/l	22,3	22,3	22,3	22,3	22,3
Konzentration TEOS in mol/l	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Konzentration Isopropanol in mol/l	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1
Konzentration NH ₄ OH in mol/l	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38

Die Induktionszeit zu Beginn der Reaktion nahm mit steigender Temperatur rasch ab. Die Ursache dafür ist die Beschleunigung der Hydrolysereaktion mit Erhöhung der Prozess Temperatur (siehe Abb. 42). Der Verlauf der Funktion legt nahe, dass die Induktionszeit mit weiter steigender Reaktionstemperatur noch geringer wird. Die Folge der Beschleunigung der Hydrolysereaktion ist eine deutliche Verringerung der Partikelgröße (siehe Abb. 43). Bei höheren Temperaturen bilden sich wesentlich mehr Keime in der Lösung, die zu kleineren Endpartikelgrößen führen. Etwa $\frac{3}{4}$ des gesamten Partikelwachstums war in allen Fällen bereits in den ersten fünf Minuten abgeschlossen, da bei konstanter Übersättigung von $S = 18$ der Monomervorrat sehr schnell abgebaut wird (siehe Abb. 41).

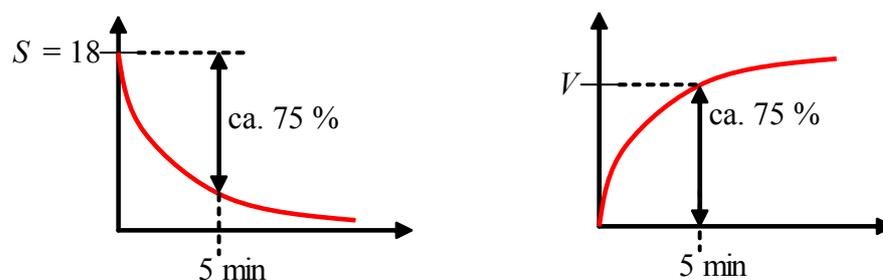


Abb. 41: Abbau der Übersättigung S und Partikelvolumens V

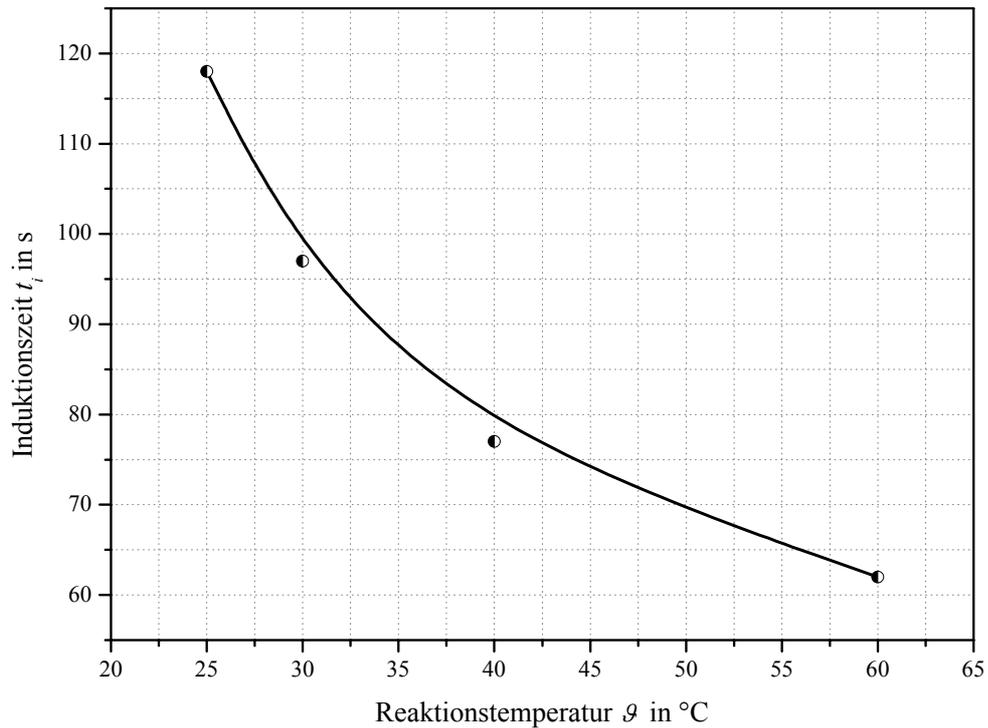


Abb. 42: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Induktionszeit t_i mit $S=18$

Dies bestätigen auch die Partikelgrößenverteilungen $Q_0(d)$ in Abb. 43 und die zugehörigen Daten in Abb. 44. Die Partikelgrößenverteilungen weisen mit steigender Temperatur einen deutlich geringeren mittleren Durchmesser d_{50} auf. Die Breite der Verteilung nimmt mit höheren Temperaturen ebenfalls ab (siehe Tabelle 9).

Ebenso wie die relative Übersättigung S beeinflusst damit die Prozesstemperatur sowohl die Breite der Partikelgrößenverteilung wie auch den mittleren Partikeldurchmesser d_{50} . Dies geschieht über die Hydrolysereaktion und die damit verbunden Keimbildung. Durch die Temperaturerhöhung trat eine Beschleunigung der Hydrolysereaktion auf. Dies führte zu einer erhöhten Keimzahl in der Lösung, was wiederum eine kleinere Endpartikelgröße zur Folge hatte. Wie bei kleinen Übersättigungen war auch bei höherer Reaktionstemperatur das Wachstum der Partikel nach 5 Minuten Reaktionszeit schon weitgehend abgeschlossen (vgl. Abb. 41).

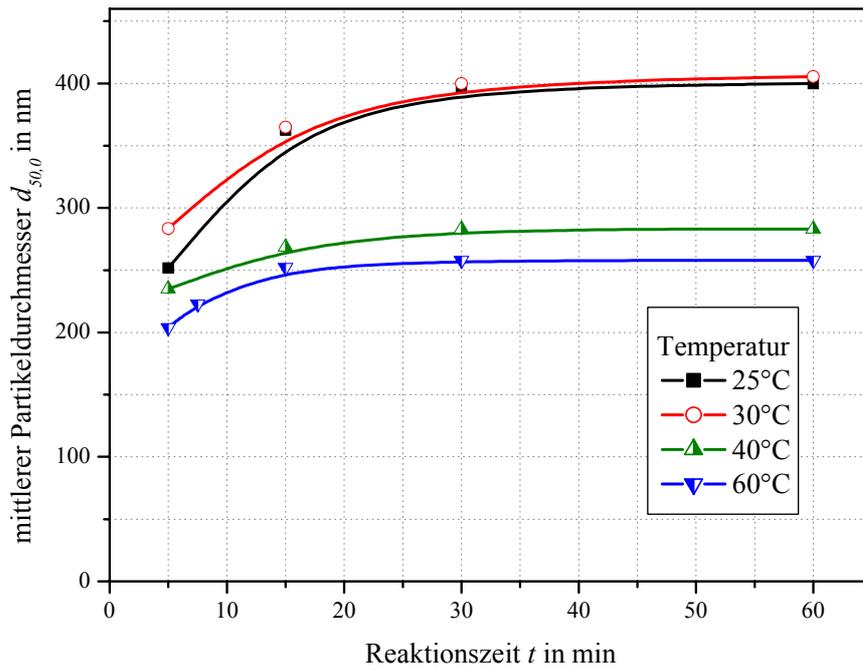


Abb. 43: mittlerer Partikeldurchmesser $d_{50,0}$ bei Veränderung der Temperatur (relative Übersättigung $S = 18$)

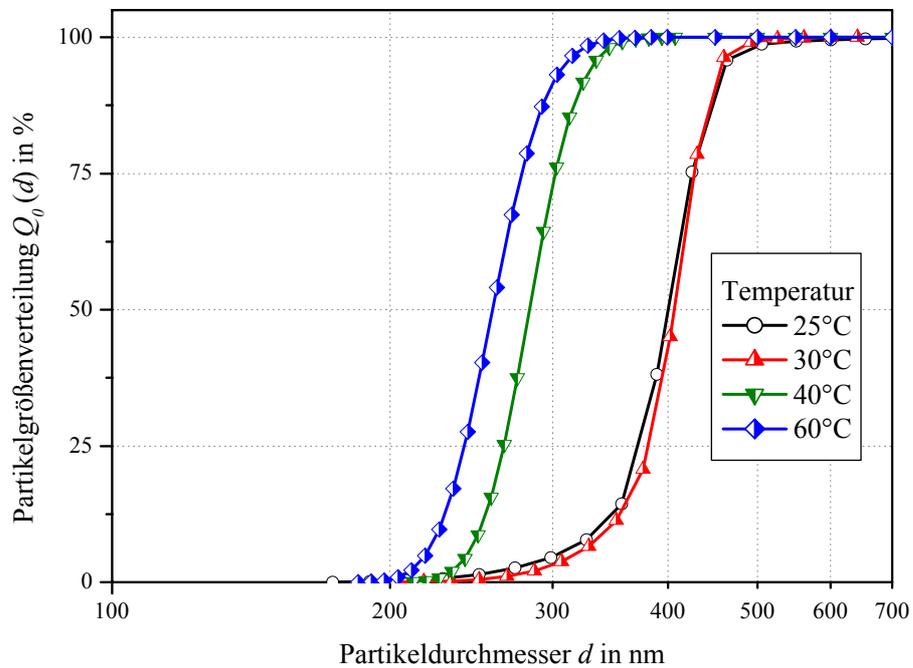


Abb. 44: Partikelgrößenverteilungen $Q_0(d)$ bei Veränderung der Reaktionstemperatur nach 60 min

Tabelle 9: Kennzahlen der Partikelgrößenverteilungen aus Abb. 44

Temperatur in °C	Charakteristische Kennzahlen der Partikelgrößenverteilung						
	$d_{50,0}$ in nm	$d_{10,0}$ in nm	$d_{90,0}$ in nm	$d_{10,0}/d_{50,0}$	$d_{10,0}/d_{90,0}$	$d_{75,0} - d_{25,0}$ in nm	PI
25	400	336	452	0,84	0,74	55	0,0172
30	407	346	449	0,85	0,77	46	0,0191
40	283	251	320	0,89	0,78	37	0,0128
60	258	226	297	0,88	0,76	37	0,0090

4.4 Einfluss der Katalysatorkonzentration

Um den Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Partikelbildung und die Partikelgrößenverteilung zu ermitteln, wurden Versuche bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen und in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Tabelle 10 zeigt die Reaktionsparameter der durchgeführten Experimente.

Tabelle 10: Reaktionsparameter bei Veränderung der Katalysatorkonzentration NH₃ (Lösungsmittel: Isopropanol, Ethanol; Reaktionstemperatur 25 °C)

Katalysatorkonzentration c_{NH_4OH} in mol/l	0,24	0,38	1,31	0,79	0,34	0,52
Lösungsmittel	Isopropanol			Ethanol		
Konzentration H ₂ O in mol/l	25,6	25,6	25,6	21,7	19,2	21,8
Konzentration TEOS in mol/l	0,20	0,20	0,21	0,24	0,24	0,24
Konzentration Lösungsmittel in mol/l	6,3	7,1	6,6	9,2	10,9	9,4
relative Übersättigung S	27	27	27	40	40	40
Reaktionstemperatur in °C	25	25	25	25	25	25

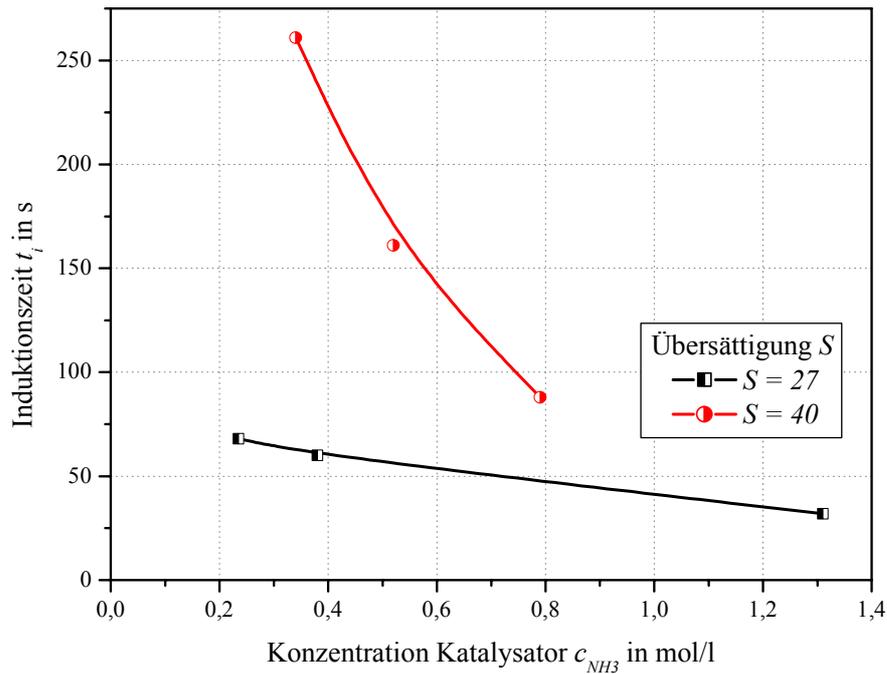


Abb. 45 : Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Induktionszeit t_i

Die Versuche zeigten, dass die Konzentration des Katalysators Ammoniak und damit die Veränderung des pH-Wertes der Lösung die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Hydrolysereaktion der vier TEOS-Ethylgruppen bestimmt. Mit steigender Ammoniak-Konzentration nahm die Induktionszeit stetig ab. Neben diesem Zusammenhang zeigt die Abb. 45 außerdem den Einfluss der relativen Übersättigung auf die Wirkung des Katalysators. Während bei geringeren Übersättigungen die Erhöhung der Katalysatormenge einen großen Einfluss auf die Induktionszeit und damit auf die Keimbildung ausübt, geht die Wirkung des Katalysators mit steigender Übersättigung zurück, da aufgrund der höheren Konzentration an TEOS die Keimbildung ohnehin schneller einsetzt. Die Abb. 46 und die Abb. 47 zeigen die Wachstumskurven der SiO₂-Partikel bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen in den Lösungsmitteln Ethanol und Isopropanol. In beiden Fällen führte eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration zu einer höheren mittleren Partikelgröße $d_{50,0}$. Dabei war in beiden Lösungsmitteln ein deutlicher Wachstumssprung für Konzentrationen $c_{NH_4OH} > 0,6$ mol/l zu beobachten. Dieser ging einher mit einem wesentlich schnelleren Partikelwachstum, das bereits nach einer Reaktionszeit von etwa zehn Minuten abgeschlossen war, während bei Konzentrationen $c_{NH_4OH} < 0,6$ mol/l das Wachstum bis zu 60 Minuten andauerte. Dieses Verhalten bestätigt die Annahme, dass durch sehr hohe Katalysatormengen die Hydrolyse des TEOS schneller und vollständiger voranschreitet und sich die Anzahl der reaktiven Zentren an den gebildeten Partikelkeimen erheblich erhöht. Dadurch kommt ein sehr schnelles Partikel-

wachstum durch Aggregation der potentiellen Keime in Gang, was zu sehr großen Endpartikeln führt.

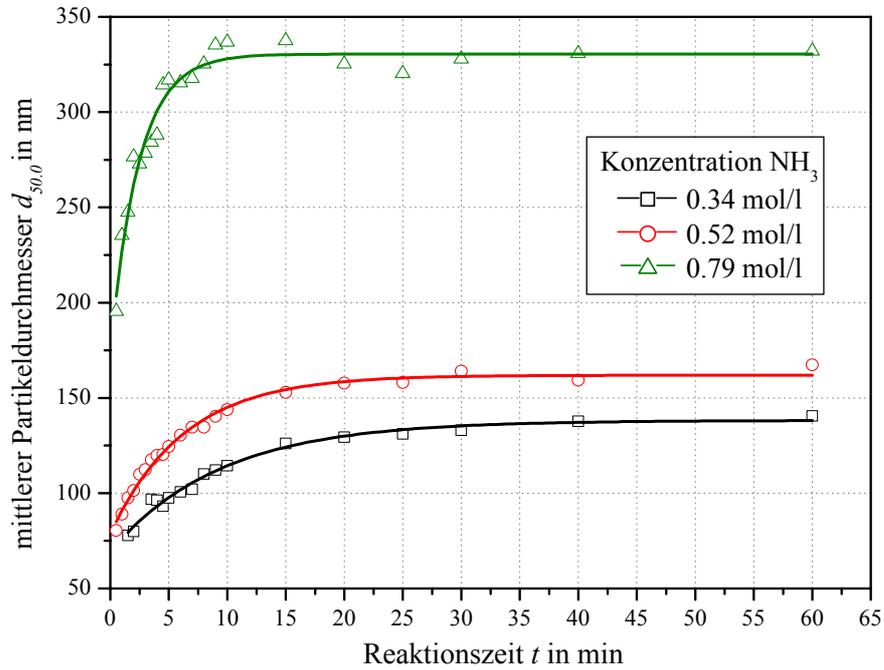


Abb. 46: Wachstum der SiO₂-Partikel in Ethanol bei Veränderung der Katalysatorkonzentration und S = 40

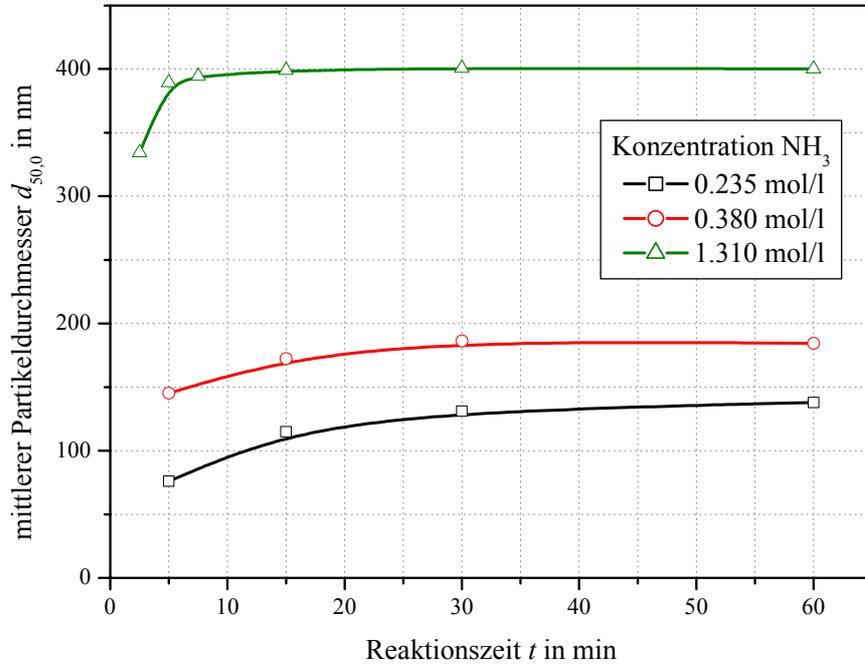


Abb. 47 Wachstum der SiO₂-Partikel in Isopropanol bei Veränderung der Katalysatorkonzentration und S = 27

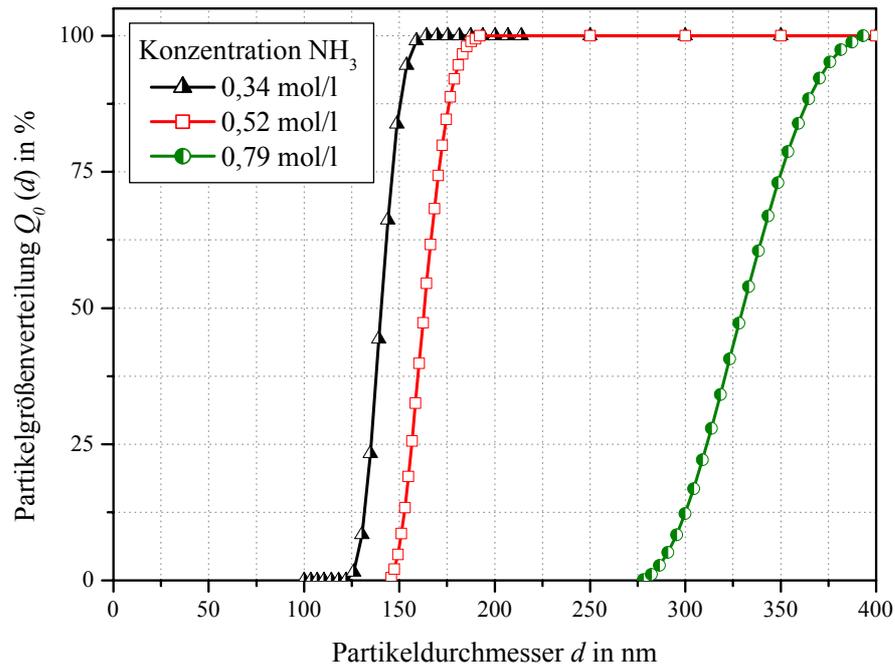


Abb. 48: Partikelgrößenverteilungen $Q_0(d)$ in Ethanol bei Veränderung der Katalysatorkonzentration NH₃ nach 60 min

In Abb. 48 und Abb. 49 sind die Partikelgrößenverteilungen $Q_0(d)$ für beide Versuchbedingungen (Ethanol, Isopropanol) dargestellt. Die in Ethanol hergestellten SiO₂-Partikel wiesen in der Regel eine deutlich geringere Verteilungsbreite als in Isopropanol auf. Weiterhin zeigen die Abbildungen, wie auch die Tabelle 11, dass die Verteilungsbreite der Partikel mit steigender Katalysatorkonzentration zum Teil erheblich zunahm. Geringe Katalysatorkonzentrationen führen also zu einem langsamen, aber auch gleichmäßigeren Wachstum der Partikel. Durch die sehr schnelle Reaktion bei hohen Katalysatorkonzentrationen nahm die Verteilungsbreite zu und auch die Morphologie der Partikel wurde weniger gleichmäßig ausgebildet.

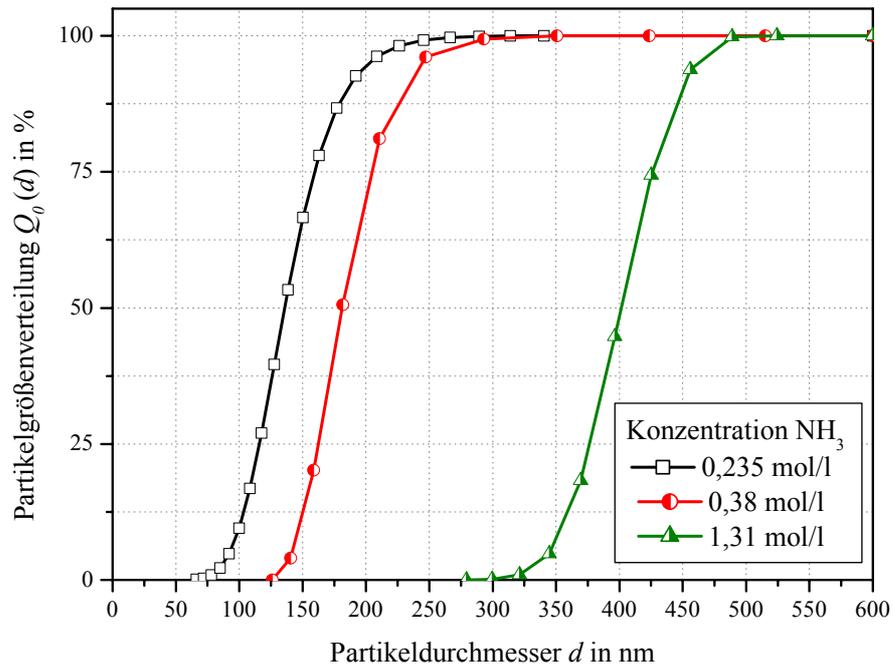


Abb. 49: Partikelgrößenverteilungen bei Veränderung der Katalysatorkonzentration $c_{\text{NH}_4\text{OH}}$ in Isopropanol nach 60 min

Tabelle 11: Kennzahlen der Partikelgrößenverteilungen aus Abb. 48 und Abb. 49

Konzentration Katalysator $c_{\text{NH}_4\text{OH}}$ in mol/l	Charakteristische Kennzahlen der Partikelgrößenverteilung						
	$d_{50,0}$ in nm	$d_{10,0}$ in nm	$d_{90,0}$ in nm	$d_{10,0}/d_{50,0}$	$d_{10,0}/d_{90,0}$	$d_{75,0}-d_{25,0}$ in nm	PI
<i>in Ethanol</i>							
0,34	141	131	151	0,93	0,87	11	0,0038
0,52	163	151	177	0,93	0,86	16	0,0054
0,79	330	297	367	0,90	0,81	38	0,0086
<i>in Isopropanol</i>							
0,235	136	101	186	0,74	0,54	44	0,0560
0,38	181	148	233	0,82	0,63	41	0,0794
1,31	401	353	450	0,88	0,79	50	0,0088

4.5 Einfluss des Lösungsmittels

Die für die Partikelbildungsreaktion benötigten Ausgangsstoffe TEOS und Wasser sind ineinander unmischbar. Bei Vermischung von TEOS und Wasser durch starkes, mechanisches Rühren findet eine Phasentrennung nach Ende des Energieeintrages statt. Aus diesem Grund verwendet man einen kurzkettigen Alkohol als ein sogenanntes Co-Lösungsmittel, um die Ausgangsstoffe ineinander zu lösen und die Reaktion in Gang setzen zu können. Dabei muss die Konzentration der Ausgangsstoffe entsprechend dem Dreiphasendiagramm in Abb. 19, S. 44 ausgewählt werden.

Bei den ablaufenden Hydrolysereaktionen entsteht zusätzlich Ethanol als Nebenprodukt. Für die Experimente wurden sowohl Ethanol (C₂H₅OH) als auch Isopropanol (C₃H₇OH) als Lösungsmittel benutzt. Die Tabelle 12 zeigt die Versuchsparameter der Versuche mit beiden Lösungsmitteln.

Tabelle 12: Reaktionsparameter bei Veränderung des Lösungsmittels

Lösungsmittel	Ethanol	Isopropanol
Konzentration Lösungsmittel in mol/l	9,25	9,11
Konzentration NH ₄ OH in mol/l	0,39	0,38
Konzentration H ₂ O in mol/l	22,2	22,3
Konzentration TEOS in mol/l	0,17	0,16
relative Übersättigung S	29	29
Reaktionstemperatur in °C	50	50

Die Reaktionen wurden bei 50 °C durchgeführt, die Induktionszeit betrug 77 Sekunden im Fall von Ethanol und 68 Sekunden im Fall von Isopropanol als Lösungsmittel. Die im Isopropanol schneller ablaufende Hydrolysereaktion führt wie bei der Erhöhung der Katalysatormenge zu größeren Partikeldurchmessern, was sich mit der Messung des mittleren Partikeldurchmessers $d_{50,0}$ in Abb. 50 deckt.

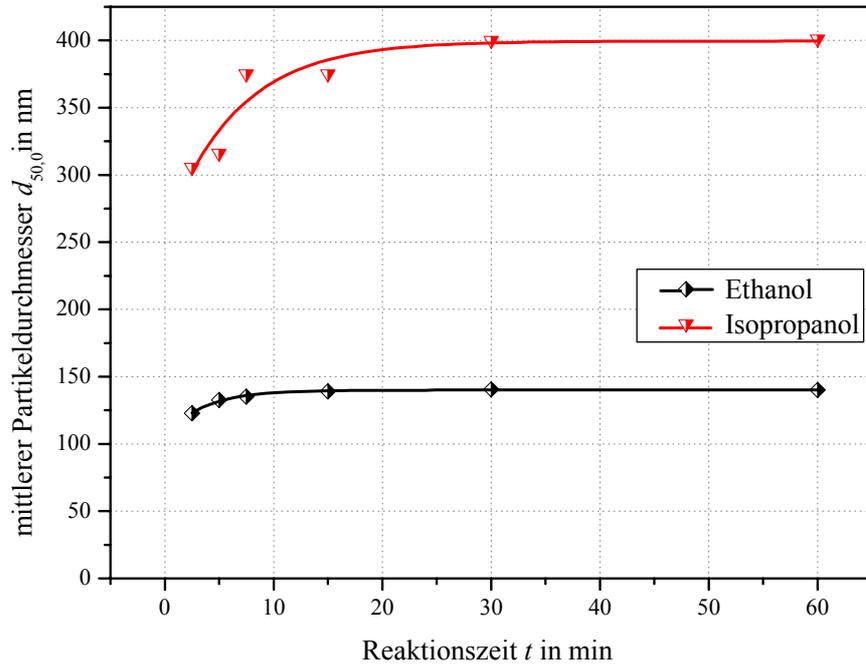


Abb. 50 Wachstum der SiO₂ - Partikel in verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, Isopropanol)

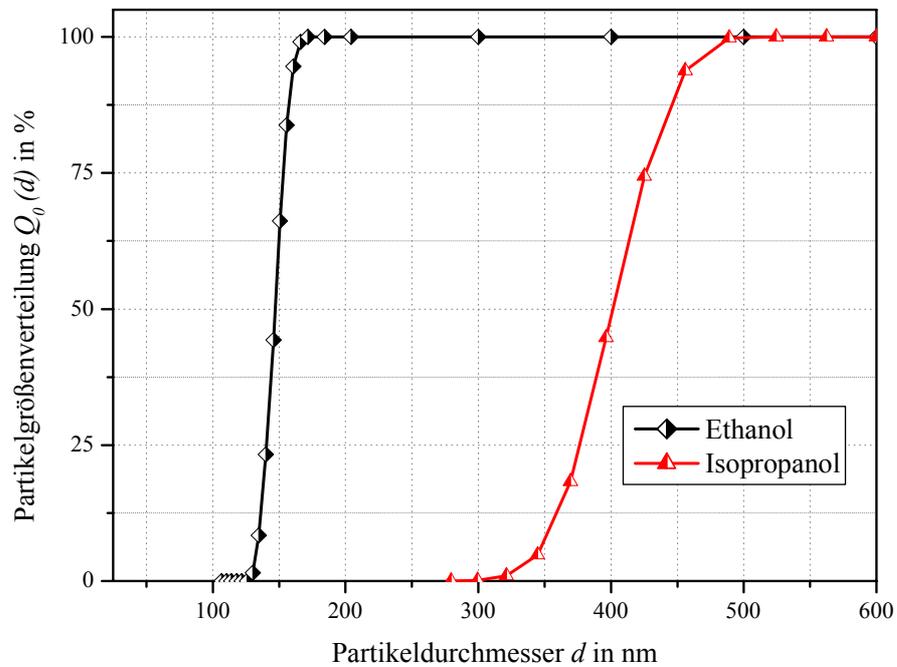


Abb. 51 : Partikelgrößenverteilung $Q_0(d)$ in verschiedenen Lösungsmitteln

In der Literatur (SADASIVAN, 1998, GIESCHE, 2000) wird ebenfalls beschrieben, dass der Partikeldurchmesser der erzeugten Partikel unter vergleichbaren Bedingungen mit der Zunahme der Alkoholkettenlänge (Methanol-Ethanol-Isopropanol) ansteigt (Abb. 52).

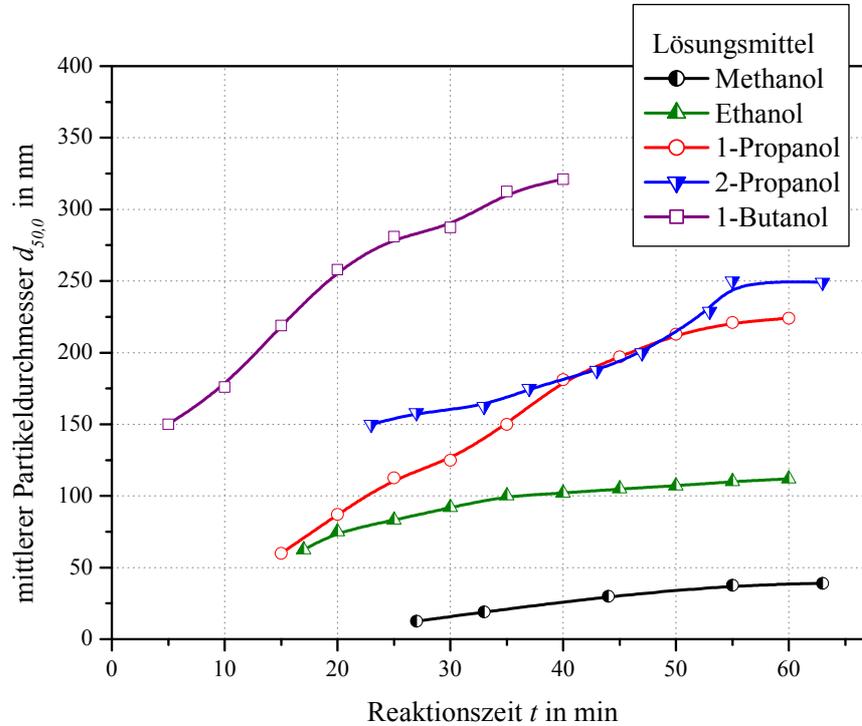


Abb. 52: Mittlerer Partikeldurchmesser $d_{50,0}$ von SiO₂-Partikeln in verschiedenen Lösungsmitteln (SADASIVAN, 1998)

Dieser Effekt ist ebenfalls in Abb. 52 zu erkennen, welche den Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel auf das Partikelwachstum der SiO₂-Partikel darstellt.

Mit Ethanol wurde in den Versuchen eine durchschnittliche Partikelgröße unter 150 nm erreicht, während die Partikel in Isopropanollösung 280 - 380 nm groß waren. Das bedeutet, dass die Lösungsmittel ein wichtiger Parameter zur Einstellung der gewünschten Partikelgröße sind.

Tabelle 13: Kennzahlen der Partikelgrößenverteilungen aus Abb. 51 nach 60 min

Lösungsmittel	Charakteristische Kennzahlen der Partikelgrößenverteilung						
	$d_{50,0}$ in nm	$d_{10,0}$ in nm	$d_{90,0}$ in nm	$d_{10,0}/d_{50,0}$	$d_{10,0}/d_{90,0}$	$d_{75,0}-d_{25,0}$ in nm	PI
Ethanol	140	59	82	0,84	0,72	10	0,0156
Isopropanol	401	354	450	0,88	0,79	50	0,0088

4.6 Einfluss des Dosiervolumenstromes des Tetraethylorthosilikates

Um den Einfluss des Dosiervolumenstromes des TEOS auf das Partikelwachstum und die Partikelgrößenverteilung zu erfassen, wurde dieser variiert. Dabei wurde der Ausgangsstoff TEOS über eine Präzisionskolbenpumpe mit einem Volumenstrom von $\dot{V}_{TEOS1} = 0,018$ ml/s und $\dot{V}_{TEOS2} = 0,41$ ml/s in die vorgelegte Reaktionsmischung jeweils eingebracht. Die Reaktionsparameter sind in der Tabelle 14 dargestellt. Die Induktionszeit t_i betrug im Fall des geringeren Volumenstromes \dot{V}_{TEOS1} 260 Sekunden und im Fall des größeren Volumenstromes \dot{V}_{TEOS2} 210 Sekunden. Die Hydrolysereaktion lief also aufgrund der durch den größeren Volumenstrom höheren TEOS Konzentration in der Lösung deutlich schneller ab.

Tabelle 14: Reaktionsparameter bei Veränderung der TEOS Dosierung

TEOS - Dosiervolumenstrom in ml/s	0,018	0,41
Konzentration NH ₄ OH in mol/l	0,6	0,6
Konzentration H ₂ O in mol/l	55,5	55,5
Konzentration TEOS in mol/l	0,26	0,26
Konzentration Lösungsmittel in mol/l	11,15	11,15
relative Übersättigung S	27	27
Reaktionstemperatur in °C	50	50

Wie die Abb. 53 zeigt, führte ein kleinerer Dosierungsvolumenstrom zu größeren Partikeln. Durch die kontinuierliche Zuführung des Ausgangsstoffes konnte das Partikelwachstum fortgeführt werden. Die geringe Anzahl der gebildeten Keime bei niedriger Ausgangsstoffdosierung und damit bei niedrigerer Anfangsübersättigung verursachte so vergleichsweise größere Partikel im Endprodukt.

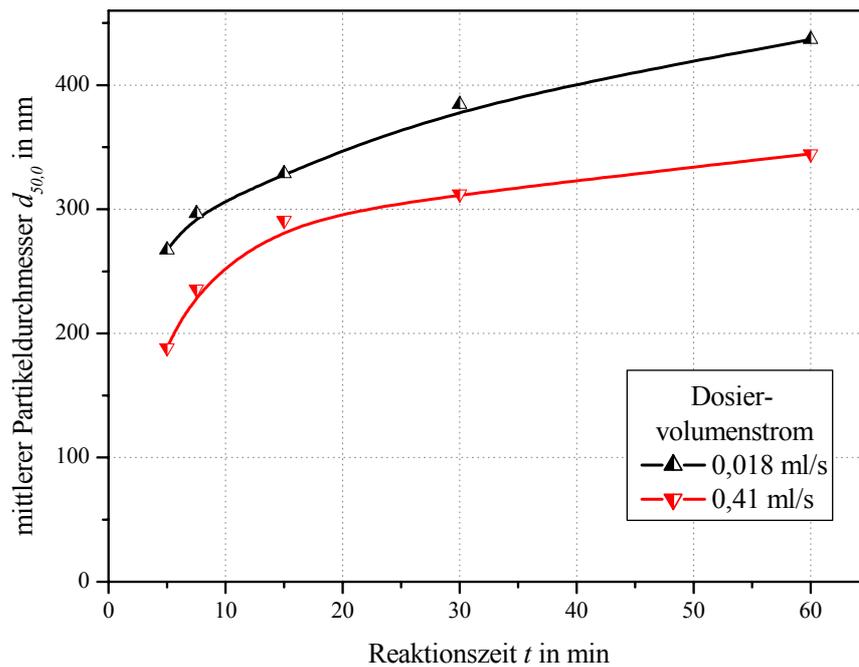


Abb. 53: Wachstum der SiO₂ - Partikel bei verschiedenen TEOS-Dosiervolumenströmen

Die durch langsameres Wachstum erzeugte Partikel wiesen eine engere Partikelgrößenverteilung auf, wie die Abb. 53 zeigt. Die größere Polydispersität der mit einem TEOS Volumenstrom von 0,41 ml/s gewonnenen Partikel resultiert aus den hohen Beiträgen der kleineren Partikelklassen, was auf die Bildung von Sekundärkeimen bei zu großer Dosiergeschwindigkeit schließen lässt. Wie schon bei den vorherigen Versuchen beobachtet, ergeben sich die gleichförmigsten Partikel unter kontrollierten, möglichst langsamen Wachstumsbedingungen. Diese Ergebnisse decken sich auch mit später durchgeführten Versuchen eines Saat-Wachstums-Prozesses (seeded growth) zur Erzeugung von Stöber-Partikeln im μm -Maßstab.

Die Tabelle 15 zeigt noch einmal die charakteristischen Kennwerte der erhaltenen Verteilungen. Die Differenz aus d_{75} und d_{25} beträgt bei $\dot{V} = 0,018$ ml/s: 55,7 nm und bei $\dot{V} = 0,41$ ml/s : 90 nm.

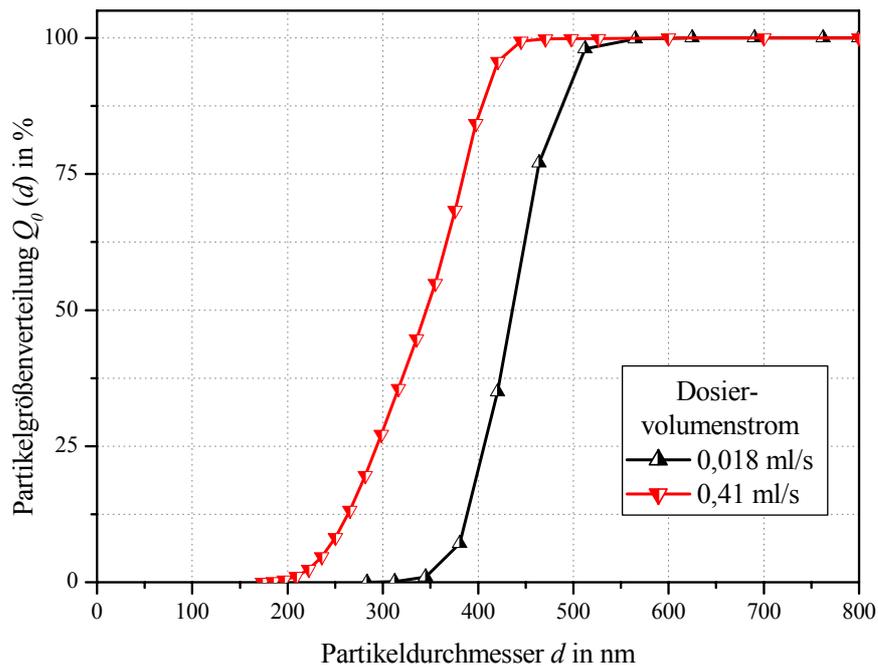
Abb. 54: Partikelgrößenverteilung $Q_0(d)$ bei verschiedenen Dosiervolumenströmen

Tabelle 15: Kennzahlen der Partikelgrößenverteilungen aus Abb. 55

Dosiervolumenstrom TEOS in ml/s	Charakteristische Kennzahlen der Partikelgrößenverteilung						
	$d_{50,0}$ in nm	$d_{10,0}$ in nm	$d_{90,0}$ in nm	$d_{10,0}/d_{50,0}$	$d_{10,0}/d_{90,0}$	$d_{75,0}-d_{25,0}$ in nm	PI
0,018	436	384	494	0,88	0,78	56	0,0112
0,41	345	257	410	0,74	0,63	90	0,0489

4.7 Einfluss des Zeta-Potentials auf die Stabilität

Messungen des Zeta-Potentials von VAN BLAADEREN u.a. (1993) zeigten, dass geringere Ammoniakkonzentrationen die Stabilität der Partikel in der Suspension erhöhen. Problematisch ist dabei jedoch, dass eine Erhöhung der Ammoniak- und Wasserkonzentration zwar die Dissoziation der äußeren Silanolgruppen unterstützt und so die Partikel elektrostatisch stabilisiert, jedoch ebenfalls die Konzentration der NH_4^+ - und OH^- -Ionen in der Suspension erhöht und dadurch die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht verringert. Eine optimale Stabilisierung der Partikel kann also nur bei einer genauen

Abstimmung dieser Parameter erreicht werden. Sind die gebildeten Partikel stabil, z.B. bei einer geringen Ammoniakkonzentration, stoppt der Agglomerationsprozess der fraktalen Polymerketten bei sehr kleinen Durchmessern und eine große Anzahl sehr kleiner Endpartikel wird gebildet. Diese Partikel weisen aufgrund der dünnen Schicht, die durch Monomeraddition aufgetragen wurde, keine ideale Kugelform auf. Bei hohen Ammoniakkonzentrationen lagern sich hingegen viele der aus fraktalen Polymerketten gebildeten Keime zu größeren Einheiten zusammen, was zu einer geringeren Partikelgesamtzahl führt. Die verfügbare Menge an Monomer, die nun die Oberfläche noch umhüllen kann, ist vergleichsweise groß, was zu nahezu ideal kugelförmigen Partikeln führt (VAN BLAADEREN, 1992).

Wie im Abschnitt 2.3 beschrieben, ist das Zeta-Potential geeignet, die Stabilität von Partikeln in der Suspension zu beschreiben. Das Zeta-Potential wird dabei von der Veränderung des pH-Werts und der Ionenmenge des Suspensionsmediums beeinflusst. Diese Einflussgrößen wurden während der Versuche zur Herstellung von SiO₂-Partikeln verändert. Das Zeta-Potential der Partikel in der Suspension liegt dabei in einer Verteilung vor. Erreichen alle oder zumindest eine ausreichende Anzahl der Partikel ein genügend großes negatives oder positives Zeta-Potential, so werden sich die gleichartig geladenen Partikel gegenseitig abstoßen und eine stabile Dispersion bilden. Damit ist das Zeta-Potential ein Maß für die Stabilität der Dispersion. Eine Klassifizierung der Stabilität von Suspensionen zeigt die Tabelle 16.

Tabelle 16: Zetapotential und Stabilität von Partikelsuspensionen (MÜLLER, 1996)

Zeta-Potential in mV	Stabilität der Suspension
+ 60 bis + 80	gute Stabilität
+ 3 bis + 5	obere Grenze der Ausflockung
- 5 bis + 3	maximale Ausflockung
- 10 bis - 15	untere Grenze der Ausflockung
- 30 bis - 60	mäßige bis mittlere Stabilität
- 61 bis - 80	sehr gute Stabilität

Um von einer stabilen Dispersion sprechen zu können, sollte das Zeta-Potential einen Wert von ± 30 mV erreichen oder besser jenseits davon liegen, da kleinere absolute Zeta-Potentiale keinen dauerhaften Schutz vor Agglomeration bieten können.

Da sich bei den Versuchen wesentliche Unterschiede in der Partikellangzeitstabilität gegenüber Agglomeration nur bei der Veränderung der Temperatur gezeigt hatten, wurden entsprechende Proben nur für Versuche bei niedriger und hoher Reaktionstemperatur im Lösungsmittel Ethanol untersucht. Dabei wurde das Zeta-Potential von jeweils drei Proben bestimmt. Die Tabelle 17 zeigt die jeweiligen Versuchsparameter.

Tabelle 17: Versuchsparameter zur Untersuchung der Langzeitstabilität der Partikelsuspensionen

Reaktionstemperatur in °C	25	50
Konzentration NH ₄ OH in mol/l	0,38	0,38
Konzentration H ₂ O in mol/l	22,3	22,3
Konzentration TEOS in mol/l	0,16	0,16
Lösungsmittel - Konzentration in mol/l	7,1	7,1
relative Übersättigung <i>S</i>	27	27

Die Versuche zeigten für die bei höheren Temperaturen durchgeführten Experimente eine deutliche Erhöhung des Zeta-Potentials der Partikel. So wiesen die bei 50°C hergestellten Partikel ($d_{50} = 260$ nm) ein Zetapotential von -45 ± 1 mV auf, die bei 25°C erzeugten Partikel ($d_{50} = 400$ nm) hingegen nur ein Zeta-Potential von -17 ± 1 mV. Ursache hierfür ist die bei höheren Temperaturen schneller ablaufende und damit weitergehende Hydrolysereaktion, die dazu führt, dass das Oberflächenpotential der SiO₂-Partikel bei höheren Reaktionstemperaturen negativer ist. Während die bei niedriger Temperatur synthetisierten Partikel schon nach wenigen Tagen agglomerierten und in der Folge sedimentierten, erwies sich die bei hoher Temperatur hergestellte Suspension über mehr als ein Jahr als stabil. Dies bestätigt die durchgeführte Zeta-Potential-Messung. Gleiches bestätigen Literaturdaten [MÜLLER, 1996] zur Stabilität der Partikel.

4.8 Fehlerbetrachtung

Bei der Durchführung der Versuche zur SiO₂-Partikelsynthese und dem Beenden der Wachstumsreaktion durch Verdünnung sowie der nachfolgenden Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels dynamischer Lichtstreuung kann es trotz ansonsten gleicher Versuchsbedingungen und sorgfältiger Versuchsdurchführung zu einer Reihe von Abweichungen kommen, die das Messergebnis beeinträchtigen. Beispiele dafür sind Abweichungen der Einwaage und der Ausgangsstoffdosierung, unterschiedliches Verhalten bei der Vermischung der Komponenten oder Unterschiede bei der Probenahme oder Abweichungen durch Probenzwischenlagerung.

Um das Maß dieser Einflüsse und ihre Schwankung zu bestimmen und die Reproduzierbarkeit der Messungen einschätzen zu können, wurden vier unter gleichen Bedingungen durchgeführte Versuche ausgewählt und die Standardabweichung des mittleren Partikeldurchmessers $d_{50,0}$ nach den jeweiligen Messintervallen bestimmt. Die Standardabweichung σ_x macht in diesem Fall eine Aussage darüber, wie weit die Messwerte von einem aus ihnen berechneten Mittelwert (Erwartungswert) nach oben und unten abweichen. Innerhalb dieser Standardabweichung σ_x sind dann 68,3 % aller Messwerte

zu erwarten. Fast alle zu erwartenden Messwerte (99,7%), also auch extreme Ausreißer, liegen dagegen erst in einem Intervall von $\pm 3 \cdot \sigma_x$ vor. Damit ist eine Einschätzung möglich, in welchem Abstand sich die Messungen der Partikelgrößenverteilungen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen signifikant unterscheiden und somit ein Einfluss des jeweiligen Reaktionsparameters gegeben ist.

Für die Fehlerbetrachtung wurden Messungen mit den folgenden Reaktionsparametern ausgewählt, da es sich um die größte Anzahl an Messungen unter gleichen Reaktionsparametern handelte (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18: Versuchsparameter der für die Fehlerbetrachtung verwendeten SiO₂-Partikel

Konz. H ₂ O in mol/l	Konz. TEOS in mol/l	Konz. Isopropanol in mol/l	Konz. NH ₄ OH in mol/l	rel. Übersätt. <i>S</i>	Temp. in °C	Rührer- umfangs- geschw. in m/s
22,3	0,16	7,1	0,38	27	50	0,3

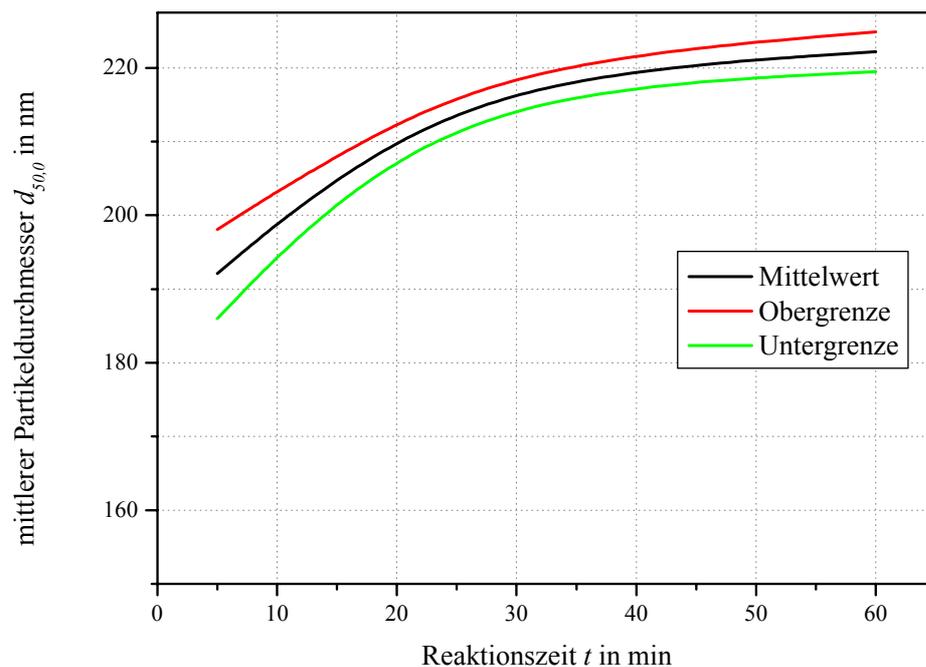


Abb. 55: Abweichung der Messwerte vom berechneten Mittelwert zu verschiedenen Reaktionszeiten

Die Abb. 55 zeigt die Lage der Messwerte sowie die berechneten Ober- und Untergrenzen für 68,3 % der zu erwartenden Messwerte. Wie die Tabelle 19 zeigt, liegt die Standardabweichung σ_x nach 60 Minuten bei $\pm 2,73$ nm. Im Bereich $\pm 3 \cdot \sigma_x$ liegen 99,7 % aller zu erwartenden Messwerte. Partikelgrößenunterschiede $> 8,2$ nm können also bei unterschiedlichen Reaktionsparametern als signifikanter Unterschied betrachtet werden.

Tabelle 19: Messwerte zur Fehlerbetrachtung

Reaktionszeit in min	Mittlere Partikelgröße $d_{50,0}$ in nm		
	Mittelwert des Partikel- durchmessers $\bar{d}_{50,0}$ in nm	Standardabweichung σ_x in nm	relativer Fehler Variationskoeffizient v in %
5	192	$\pm 6,02$	3,1
15	206	$\pm 2,76$	1,3
30	219	$\pm 1,83$	0,8
60	222	$\pm 2,73$	1,2

4.9 Keimpartikel-Wachstumsmethode (seeded growth)

Die im beschriebenen Stöber-Prozess hergestellten kugelförmigen SiO₂-Partikel können als Keimpartikel verwendet werden, um die gewonnenen Partikel unter Beibehaltung ihrer Sphärität und Monodispersität bis in den Mikrometerbereich zu vergrößern. Die erreichten Durchmesser reichen je nach verwendeter Technik von 1 μm (CHEN, 1996) bis zu 10 μm (UNGER, 1987), so dass die gewonnenen Partikel mit Lichtmikroskopen untersucht werden können. Vergleichbar mit anderen Stoffsystemen muss dabei einer geeigneten Prozessführung besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden (CZAPLA, 2007). In Abb. 56 sind solche in einem selbst durchgeführten Keimpartikel-Wachstumsprozess hergestellten SiO₂-Partikel dargestellt. Neben den bis auf 2 μm Durchmesser vergrößerten Partikeln haben sich deutlich kleinere Sekundärkeime gebildet, die ein weiteres Wachstum der großen Partikel verhindern.

Neben den bekannten Einflussparametern auf das Partikelwachstum wie Temperatur, Katalysatorkonzentration und Wahl des Lösungsmittels spielt bei diesem Prozess die Dosiergeschwindigkeit des Ausgangsstoffes TEOS und die vorhandene spezifische Oberfläche der Partikel in der Suspension eine wesentliche Rolle für den Wachstumsprozess und für das Gelingen des bis zu einer Woche andauernden, langsam ablaufenden Prozesses. Dabei ist die Konzentration des TEOS so gering zu halten, dass keine erneute Keimbildung eintritt, sondern dass die durch Hydrolyse gebildeten Monomere ausschließlich an der Oberfläche der vorhandenen Keimpartikel gebunden werden.

Für die Temperatur, die Ammoniakkonzentration (Katalysator) und das Lösungsmittel gilt der bereits beschriebene Einfluss, der verkürzt zusammengefasst besagt, dass größere Partikel durch geringere Reaktionstemperaturen, höhere Katalysatorkonzentrationen und längerkettige alkoholische Lösungsmittel gewonnen werden können.

Um den Einfluss der Konzentration des TEOS und der Dosiergeschwindigkeit des TEOS zu klären, wurden in jüngster Zeit einige Ergebnisse veröffentlicht. CHANG u.a.

(2005) konnten dabei zeigen, dass mit abnehmender Konzentration des TEOS in der Lösung die Partikelgrößen der gewonnenen Partikel vergrößert werden konnten.

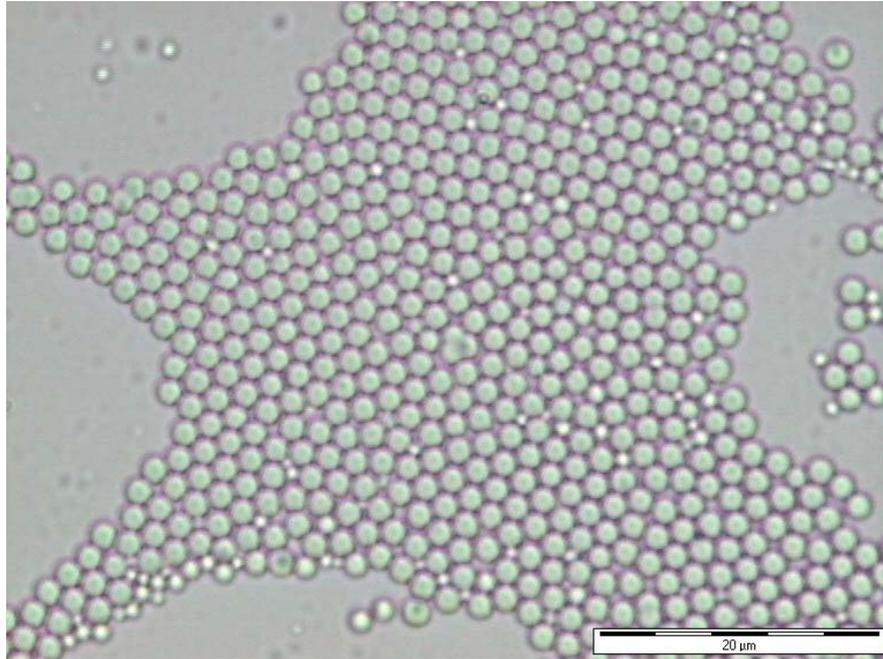


Abb. 56: Bimodal verteilte SiO₂-Partikel aus einem Keimpartikel-Wachstumsprozess, Erläuterungen siehe S. 127

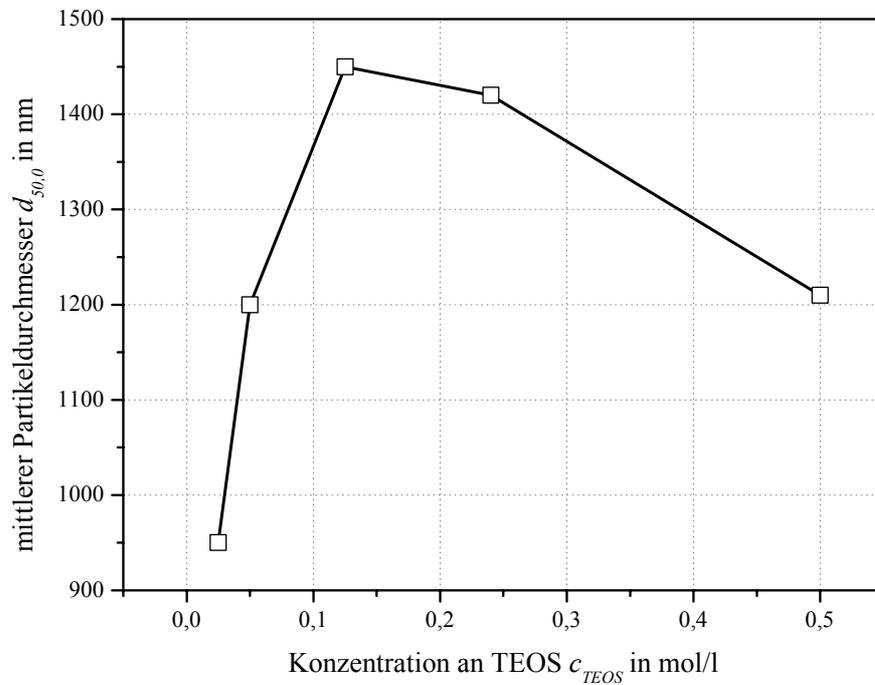
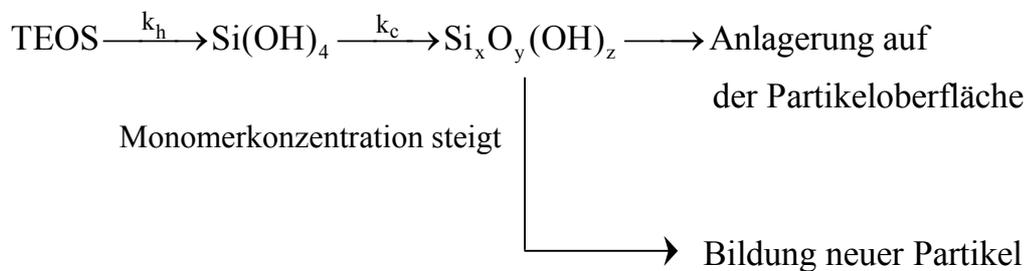


Abb. 57: Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Konzentration an TEOS in einem Keimpartikel-Wachstums-Prozess (CHANG, 2005)

Die Ursache hierfür ist, dass bei zu hohen Konzentrationen an TEOS und damit einer größeren relativen Übersättigung S , Sekundärkeime durch Überschreiten der kritischen Übersättigung gebildet werden. An diesen neu entstehenden Oberflächen (große spezifische Oberfläche) ist die benötigte freie Enthalpie in Bezug auf den Wachstumsprozess geringer. Das führt dazu, dass die großen Partikel nicht weiter wachsen und sich eine bimodale Verteilung ausbildet. Durch Reduktion der Konzentration des TEOS kann das Überschreiten der kritischen Übersättigung vermieden werden, die Partikel erreichen einen größeren Endpartikeldurchmesser (siehe Abb. 57).

Bei weiterer Verringerung der Konzentration an TEOS kommt es jedoch erneut zur Bildung von Sekundärkeimen. Die Konzentration an TEOS ist also nicht der einzige Faktor der zur Bildung von Sekundärkeimen führen kann. Mit geringerer Konzentration des TEOS steigt die elektrostatische Abstoßung der Partikel an, da die Ionenstärke der Lösung abnimmt und damit das Oberflächenpotential der Partikel größer wird (MINE, 2001). Da die Oberflächenladung der SiO₂-Partikel durch die Dissoziation der Hydroxylgruppen entsteht, führt die Zugabe von Tetraethylorthosilikat in Keimpartikel-Wachstums-Prozessen durch die Zuführung von Ethoxygruppen zu einer Reduzierung des Oberflächenpotentials (NAGAO, 2000).

Ein weiterer wichtiger Einflussparameter ist die spezifische Oberfläche der Partikel. Es konnte gezeigt werden, dass eine gewisse spezifische Oberfläche der vorhandenen Keimpartikel notwendig ist, um Sekundärkeimbildung zu vermeiden. CHEN (1996) bezeichnete diese Größe als kritische spezifische Oberfläche A_k . Der Reaktionsablauf kann danach wie folgt dargestellt werden:



Bei dazu durchgeführten Wachstumsversuchen in Suspensionen mit verschiedenen Konzentrationen der Keimpartikel konnte die kritische spezifische Oberfläche bestimmt werden (siehe Abb. 58).

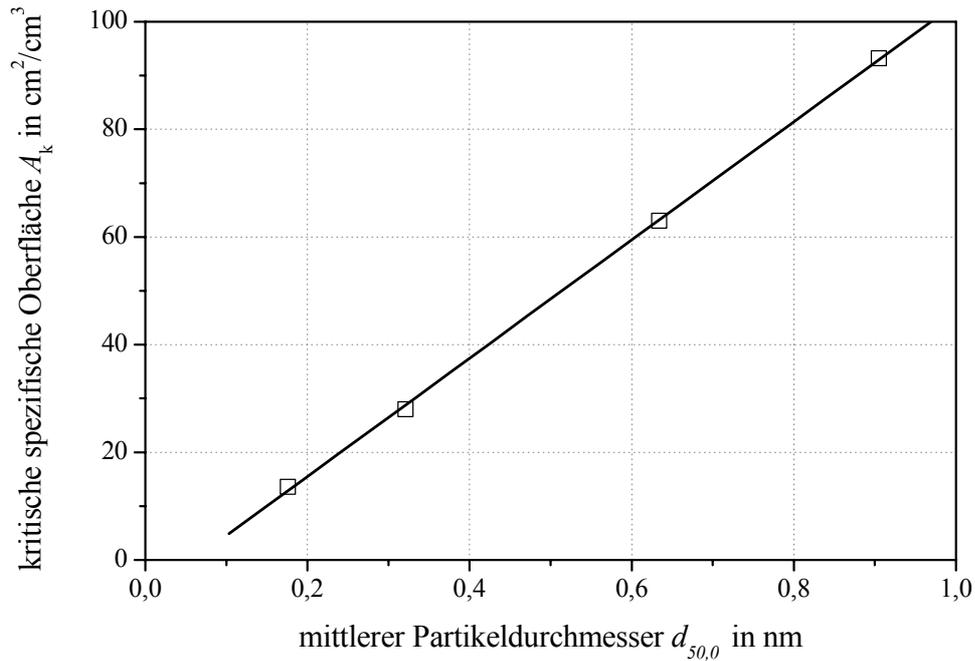


Abb. 58: Zusammenhang zwischen kritischer spezifischer Oberfläche A_k der Keime und mittlerer Partikelgröße $d_{50,0}$ der gewachsenen Partikel (CHEN, 1996)

Die Geschwindigkeit der Bildung neuer Monomere $r_1 = k_{\text{Bildung}} \cdot c_{\text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_z}$ ist in diesem Wachstumsprozess dabei gleich der Abbaugeschwindigkeit r_2 durch Anlagerung dieser Monomere auf der Partikeloberfläche $r_2 = k_{\text{Anlagerung}} \cdot c_{\text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_z}$.

$$k_{\text{Bildung}} \cdot c_{\text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_z} = k_{\text{Anlagerung}} \cdot c_{\text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_z} \quad (133)$$

Übersteigt die Bildungsgeschwindigkeit der Monomere r_1 die Anlagerungsgeschwindigkeit r_2 , kann es zu einer Überschreitung der kritischen Konzentration und damit zur Sekundärkeimbildung kommen. Dabei gilt:

$$r_1 = k_{\text{Bildung}} \cdot c_{\text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_z} = f(c_{\text{TEOS}}, k_h, k_c) \quad (134)$$

mit :

c_{TEOS}	Konzentration TEOS
k_h	Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysereaktion
k_c	Geschwindigkeitskonstante der Polykondensation (Oberflächenreaktion)

Da es sich bei dem Anlagerungsprozess der Monomere an die Partikel um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt, kann die Abbaugeschwindigkeit der Monomere wie folgt berechnet werden:

$$r_2 = k_{\text{Anlagerung}} \cdot c_{\text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_z} = 2D(c_S - c^*) \frac{A_k}{d} \quad (135)$$

wobei

D	der Diffusionskoeffizient,
d	der Partikeldurchmesser,

c_S die Übersättigungskonzentration in der Suspension,
 c^* die Sättigungskonzentration (Konzentration an Partikeloberfläche) und
 A_k die spezifische Oberfläche ist.

Damit kann die kritische spezifische Oberfläche A_k wie folgt beschrieben werden:

$$A_k = \frac{f(c_{TEOS}, k_h, k_c)}{2D(c_S - c^*)} d \quad (136)$$

Die kritische spezifische Oberfläche A_k ist also direkt proportional zum Partikeldurchmesser wie die Abb. 58 ebenfalls zeigt.

Dieser Zusammenhang deckt sich mit dem Einfluss der Dosiergeschwindigkeit des TEOS, der u.a. von NOZAWA, 2005 untersucht wurde. Danach führt eine geringe Dosiergeschwindigkeit des Tetraethylorthosilikates durch den langsamen Anstieg der Übersättigung und durch die geringe Monomerkonzentration in der Suspension zu einem langsamen, aber stetigen Wachstum der Keimpartikel. Die Sekundärkeimbildung wird hingegen unterdrückt.

Zur Herstellung monodisperser kugelförmiger Siliziumdioxidpartikel im μm - Bereich wurde eine Reihe von Aufwuchsreaktionen getestet. Dabei wurden das Lösungsmittel und die Dosiergeschwindigkeit des TEOS variiert. Vorrangiges Ziel dabei war es, SiO₂-Partikel von mindestens 2 μm Durchmesser und enger Partikelgrößenverteilung als Modellpartikel für die Messung von Haftkräften mittels Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope AFM) herzustellen. Diese Messungen sind wichtig zur Kalibrierung von DEM-Simulationen.

Zunächst wurden Versuche mit Ethanol durchgeführt. Die Tabelle 20 gibt die Versuchsbedingungen wieder :

Tabelle 20: Versuchsbedingungen für Keimpartikel-Wachstumsversuche in Ethanol, $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, Volumenstrom Wachstumslösung: 0,2ml/min

Synthese Keimpartikel	Konzentration c in mol/l
TEOS	0,19
Ethanol	12,45
NH ₄ OH (25 %)	10,97
Wachstumsversuch	Konzentration c in mol/l
TEOS	0,48
Ethanol	11,59
NH ₄ OH (25 %)	10,41

Die Abb. 59 und die Tabelle 21 zeigen den Verlauf einer dazugehörigen Wachstumsreaktion.

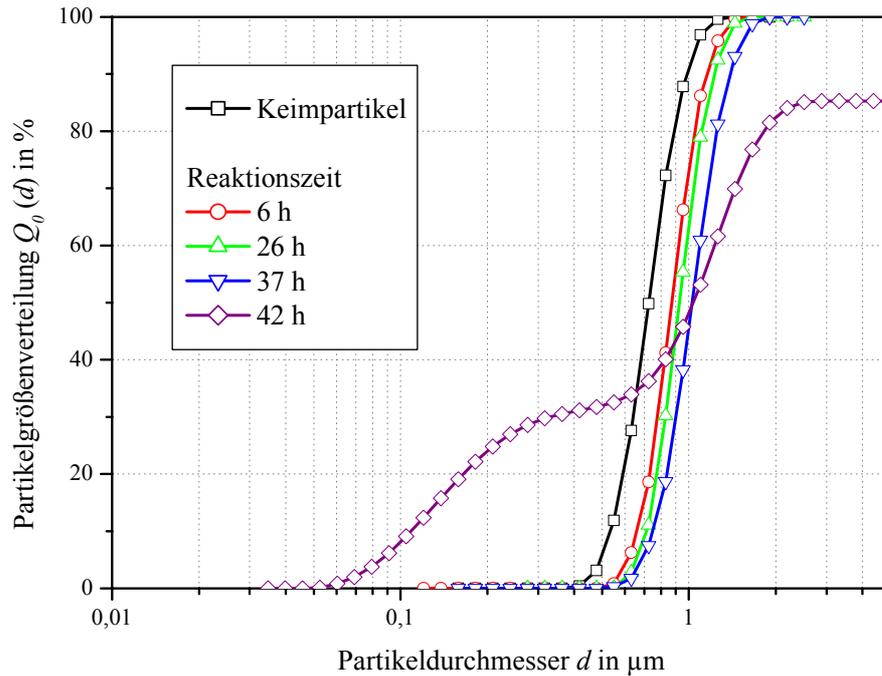


Abb. 59: Keimpartikelwachstum in Ethanol

Ausgehend von Saatpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 700 nm wuchsen die Partikel nach 26 Stunden auf 928 nm an. Dies entspricht einem Durchmesserzuwachs von 32,4 %. Die Partikel erreichten in Ethanol einen mittleren Enddurchmesser von $d_{50,0} = 1 \mu\text{m}$. Nach 37 Stunden setzte Sekundärkeimbildung und Agglomeration ein, wodurch die Breite der Verteilung stark zunahm wie die Werte für den Polydispersitätsindex in Tabelle 21 zeigen. Das eigentliche Partikelwachstum kam jedoch ab diesem Zeitpunkt nahezu zum Erliegen.

Tabelle 21: mittlerer Durchmesser $d_{50,0}$, Breite der Verteilung und Polydispersitätsindex bei der Keimpartikel-Wachstumreaktion in Ethanol

Reaktionszeit t in h	mittl. Partikel- durchmesser $d_{50,0}$ in nm	Verteilungsbreite $d_{10,0}/d_{50,0}$	Verteilungsbreite $d_{10,0}/d_{90,0}$	Polydisper- sitätsindex PI
0 (Keimpartikel)	701	0,637	0,44	0,0766
6	872	0,768	0,59	0,1679
26	928	0,771	0,59	0,1652
37	1026	0,735	0,54	0,1708
42	1038	0,672	0,06	0,8296

Um die erreichbare Partikelgröße zu erhöhen, wurde für die folgenden Versuche Isopropanol als Lösungsmittel benutzt und die Konzentration des TEOS in der Lösung

stark reduziert. Die Tabelle 22 zeigt für ein Beispiel die Versuchsbedingungen, die Abb. 60 und die Tabelle 23 zeigen das Ergebnis des dazugehörigen Versuches.

Tabelle 22: : Versuchsbedingungen für Keimpartikel-Wachstumsversuche in Isopropanol, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Volumenstrom Wachstumslösung: 0,1ml/min

Synthese Keimpartikel	Konzentration c in mol/l
TEOS	0,16
Ethanol	7,15
NH ₄ OH (25 %)	2,59
Wasser	20,19
Wachstumsversuch	Konzentration c in mol/l
TEOS	0,08
Ethanol	7,27
NH ₄ OH (25 %)	3,64
Wasser	20,56

Es zeigte sich, dass im Vergleich zur Verwendung von Ethanol und einer höheren Konzentration an TEOS die Partikel nun einen mittleren Durchmesser von $d_{50,0} = 2,13\text{ }\mu\text{m}$ nach einer Wachstumsreaktion von 72 Stunden erreichten. In den ersten 25 h der Wachstumsreaktion änderte sich der mittlere Durchmesser $d_{50,0}$ dabei von $0,344\text{ }\mu\text{m}$ auf $0,765\text{ }\mu\text{m}$, was einem Durchmesserzuwachs von 120 % entspricht. Das Wachstum lief also in Isopropanol trotz geringerer Konzentration an TEOS deutlich schneller ab. Die Abb. 60 zeigt jedoch auch die mit der Reaktionszeit zunehmende Breite der Partikelgrößenverteilung. Der maximale Partikeldurchmesser wurde nach 72 h mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $2,13\text{ }\mu\text{m}$ erreicht. Danach kam es zur Sekundärkeimbildung, wodurch der mittlere Partikeldurchmesser sehr stark abnahm (vgl. Tabelle 23). Ursache für dieses schnellere Wachstum in Isopropanol ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Hydrolysereaktion, da ein Lösungsmittel mit OH⁻-Ionen zur Solvatisierung der Anfangskomponenten führt.

Die Solvatisierung führt dazu, dass in einem Lösungsmittel existierende Ionen aufgrund ihrer elektrischen Ladung Kräfte auf die Lösungsmitteldipole ausüben. Der Einfluss der Lösungsmittelpolarität hängt dabei von der relativen Ladungsdichte der Anfangskomponente und des Übergangsstadiums (Monomer) ab. Die sehr kleinen Hydroxid-Ionen in der basischen Lösung sind nukleophil, d.h. sie weisen einen Elektronenüberschuss auf. Sie haben weiterhin eine höhere Ladungsdichte als die beim Abbau von TEOS auftretenden Zwischenstufen (Monomere, Dimere). Eine Reduzierung der Polarität des Lösungsmittels verstärkt in diesem Fall die Hydrolysegeschwindigkeit des TEOS, da mit abnehmender Polarität die Nukleophilie der Hydroxidgruppe zunimmt und so die Hydrolysereaktion gefördert wird (SADASIVAN, 1998).

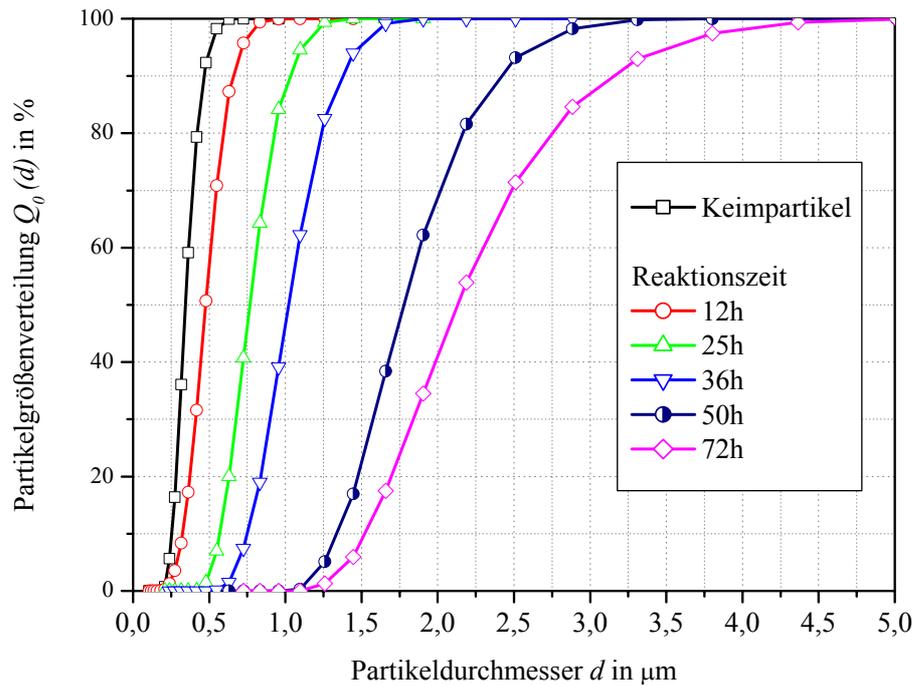


Abb. 60: Keimpartikelwachstumsversuch in Isopropanol

Während des Partikelwachstums kam es zu einer ständigen Zunahme des Betrages des Zeta-Potentials von etwa 60 mV auf 90 mV (vgl. Tabelle 23, Abb. 61). Neben der ständigen Abnahme der spezifischen Oberfläche der Partikel in der Suspension führt diese zunehmende Stabilisierung der Partikel schließlich zu einer Sekundärkeimbildung. Diese tritt dann ein, wenn über längere Zeit mehr Monomere gebildet werden als auf der vorhandenen Oberfläche der Wachstumspartikel in der Lösung abgelagert werden können, oder die elektrostatische Stabilisierung der Partikel so hoch ist, dass eine Ablagerung der gebildeten Monomere unmöglich wird.

Tabelle 23: charakteristische Kennzahlen der Partikelgrößenverteilung Q_0 und Zeta-Potential bei der Keimpartikel-Wachstumreaktion in Isopropanol

Reaktionszeit in h	mittl. Partikeldurchmesser $d_{50,0}$ in nm	Verteilungsbreite $d_{10,0}/d_{50,0}$	Verteilungsbreite $d_{10,0}/d_{90,0}$	Polydispersitätsindex PI	Zeta-Potential ζ in mV
0 (Keime)	344	0,744	0,55	0,0504	-58,9
12	476	0,686	0,50	0,0918	-62,8
25	765	0,749	0,56	0,0619	-72,4
36	1019	0,741	0,56	0,0546	-74,5
50	1773	0,757	0,56	0,0511	-82,4
72	2128	0,720	0,49	0,0925	-83,5
135	173	0,508	0,04	0,5751	-92,4

Diese Zunahme der elektrostatischen Stabilisierung, ausgedrückt durch das Zeta-Potential der Partikel, zeigt die Abb. 61. Die im Stöber-Prozess hergestellten SiO₂-Partikel wiesen einen mittleren Partikeldurchmesser von 344 nm und ein Zeta-Potential von -58,9 mV auf, was bereits einer sehr guten Stabilisierung der Partikel gegen Agglomeration entspricht (vgl. Tabelle 16).

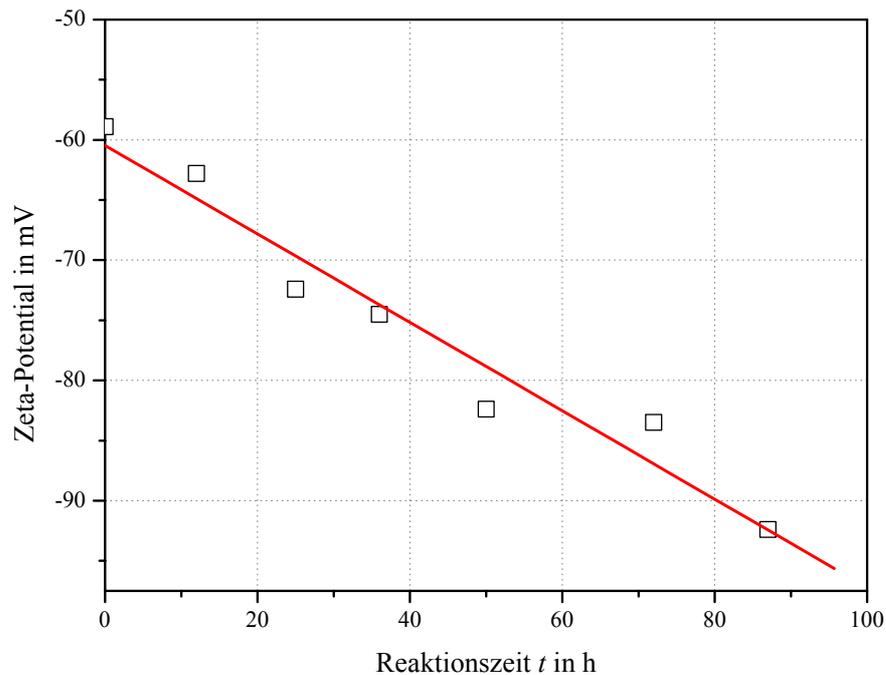


Abb. 61: Änderung des Zeta-Potentials während eines Keimpartikel-Wachstums-Prozesses in Isopropanol (vgl. Tabelle 22 und Abb. 60)

Während des Wachstumsprozesses nimmt der Betrag des Zeta-Potentials der Partikel zu, die Partikel stoßen sich damit immer stärker voneinander ab, die elektrostatische Stabilisierung verbessert sich weiter. Die spezifische Oberfläche der SiO₂-Partikel wurde aus den Messdaten der Laserbeugungsmessungen mit dem MALVERN Mastersizer 2000 mit Hilfe der Partikelgrößenverteilung berechnet. Die Abb. 62 zeigt die exponentielle Abnahme der spezifischen Oberfläche mit fortschreitender Reaktionszeit. Dies entspricht einem gleich bleibend anhaltenden Partikelwachstum während der gesamten Reaktionszeit (vgl. Abb. 111; Anhang). Dieses lineare Partikelwachstum hat seine Ursache in dem konstanten Dosiervolumenstrom des TEOS, der zu einer konstanten Konzentration an TEOS in der Suspension führt. Durch die fortschreitende Abnahme der spezifischen Oberfläche kommt es schließlich zum Unterschreiten der kritischen spezifischen Oberfläche. Die durch die Zufuhr an Tetraethylorthosilikat fortlaufend gebildeten Zwischenprodukte (Monomere) können so nicht mehr vollständig auf den großen

SiO₂-Partikeln abgelagert werden. Bei Überschreiten der kritischen Übersättigung c_k kommt es zu Sekundärkeimbildung. In Abb.62 ist dies nach einer Reaktionszeit $t > 120$ h deutlich zu erkennen. Da die spezifische Oberfläche eines Partikelkollektivs im wesentlichen durch die feinsten Partikelgrößenklassen bestimmt wird, steigt die spezifische Oberfläche A_s mit Bildung der Sekundärkeime stark an. Dabei haben die Sekundärkeime einen geringeren Partikeldurchmesser als die ursprünglich verwendeten Saatpartikel.

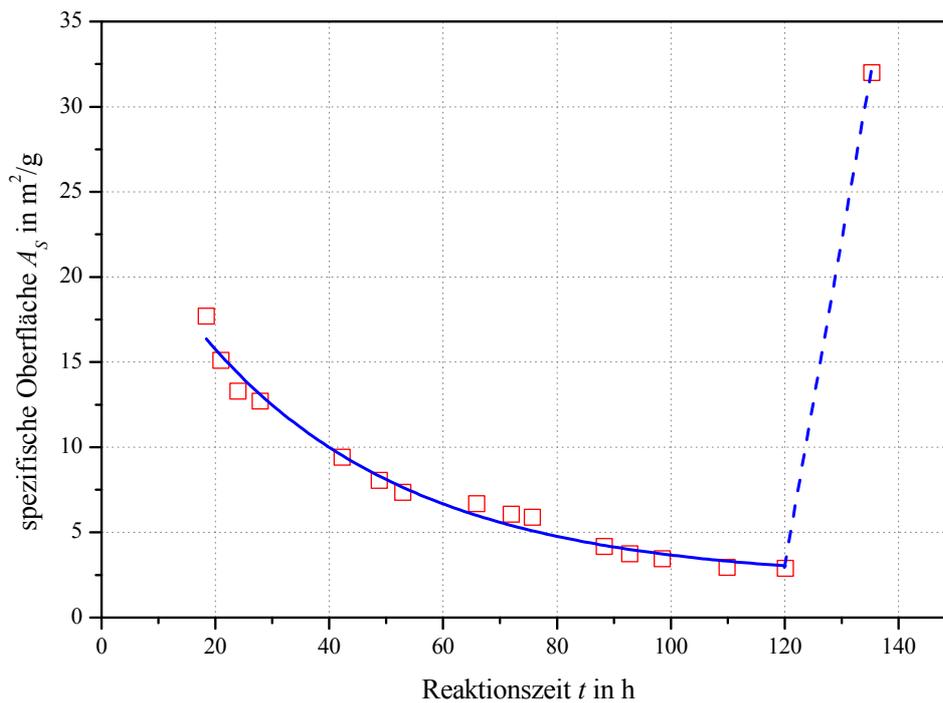


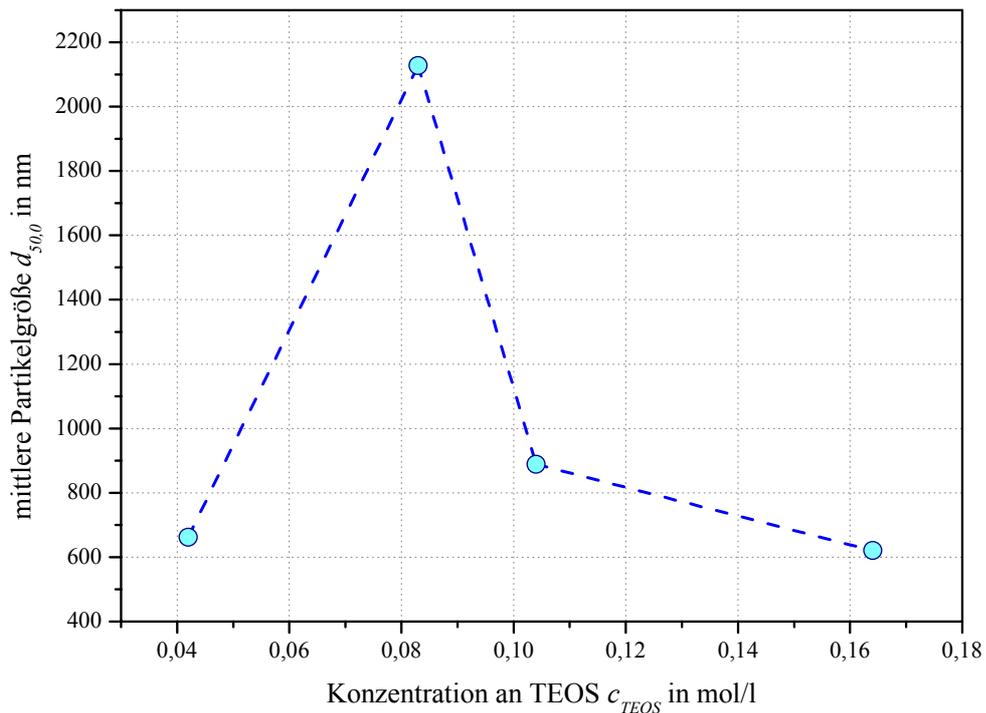
Abb. 62: Änderung der spezifischen Oberfläche A_s während eines Keimpartikel-Wachstumsprozesses in Isopropanol (vgl. Tabelle 22 und Abb. 60)

Die auf diese Weise hergestellten SiO₂-Partikel sind in der Abb. 56 zu sehen. Die Aufnahme mit dem Lichtmikroskop wurde dabei nach Abbruch der Wachstumsreaktion aufgrund der Sekundärkeimbildung nach einer Reaktionszeit $t > 120$ h durchgeführt. Neben den großen SiO₂-Partikeln mit enger Partikelgrößenverteilung sind deutlich einige Sekundärkeime zu erkennen.

Zusammenfassend sind die Reaktionsparameter für die Keimpartikel-Wachstumsversuche in Ethanol und Isopropanol in der Tabelle 24 dargestellt. Für den Einfluss der Konzentration an TEOS auf die Endpartikelgröße zeigte sich der bereits beschriebene Zusammenhang.

Tabelle 24: Reaktionsparameter für die Wachstumsreaktion in Ethanol und Isopropanol

Co-Lösungsmittel	Ethanol	Isopropanol
Konzentration Lösungsmittel in mol/l	11,59	7,27
Konzentration TEOS in mol/l	0,58	0,08
Konzentration NH ₄ OH in mol/l	10,41	2,64
Endpartikelgröße $d_{50,0}$ in μm	1,03	2,13

**Abb. 63: Zusammenhang zwischen TEOS-Konzentration und erreichter Endpartikelgröße im Keimpartikel-Wachstumsprozess in Isopropanol**

Bei geringerer Konzentration des TEOS kommt es zunächst zu einer Zunahme der Endpartikelgröße, da eine geringere Konzentration an Zwischenprodukten (Monomeren) in der Lösung vorliegt und so die kritische spezifische Oberfläche geringer ist.

Die Abb. 63 zeigt den Zusammenhang zwischen der vorliegenden Konzentration des TEOS und der erreichten Endpartikelgröße vor Einsetzen einer Sekundärkeimbildung.

Bei weiterer Reduzierung der Konzentration des TEOS geht die Endpartikelgröße jedoch sehr stark zurück, da erneute Sekundärkeimbildung einsetzt. Ursache dafür ist die geringere Absenkung des Oberflächenpotentials der Partikel bei geringeren Konzentrationen an TEOS. Auf diese Weise sind die Partikel in der Suspension so stark stabilisiert, dass ein weiterer Transport der Monomere an die Partikeloberfläche unterbunden wird. Dadurch steigt die Konzentration dieser Zwischenprodukte in der Lösung soweit

an, dass schließlich eine Sekundärkeimbildung eintritt und das gewünschte Partikelwachstum stoppt.

4.10 REM-Aufnahmen zur Überprüfung der Messergebnisse der dynamischen Lichtstreuung

Ziel der Aufnahmen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) war die Überprüfung der Richtigkeit der Messungen mit dynamischer Lichtstreuung sowie die Überprüfung der Morphologie der gewonnenen SiO₂-Partikel.

Die Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung wurden im flüssigen Medium, in einer stark verdünnten Reaktionslösung aus Isopropanol, Ethanol und Wasser, durchgeführt, wobei das Verhältnis zwischen dem Lösungsmittel und dem Wasser sowohl in der verdünnten wie unverdünnten Reaktionslösung konstant gehalten wurde. Die Viskosität der Reaktionslösung für die Auswertung der Messung mittels dynamischer Lichtstreuung war jeweils bekannt. Die Abb. 109 und Abb. 110 im Anhang zeigen dazu die entsprechenden Abhängigkeiten. Um die so erhaltenen Messergebnisse zu überprüfen, wurden zusätzlich Proben der verdünnten Suspension getrocknet und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die erhaltenen Bilder der Partikel wurden mittels Bildanalyse ausgewertet (siehe Beispiel in Abb. 64). Der berechnete Mittelwert wurde mit dem Mittelwert $d_{50,0}$ der Partikelgrößenverteilung der Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung verglichen.

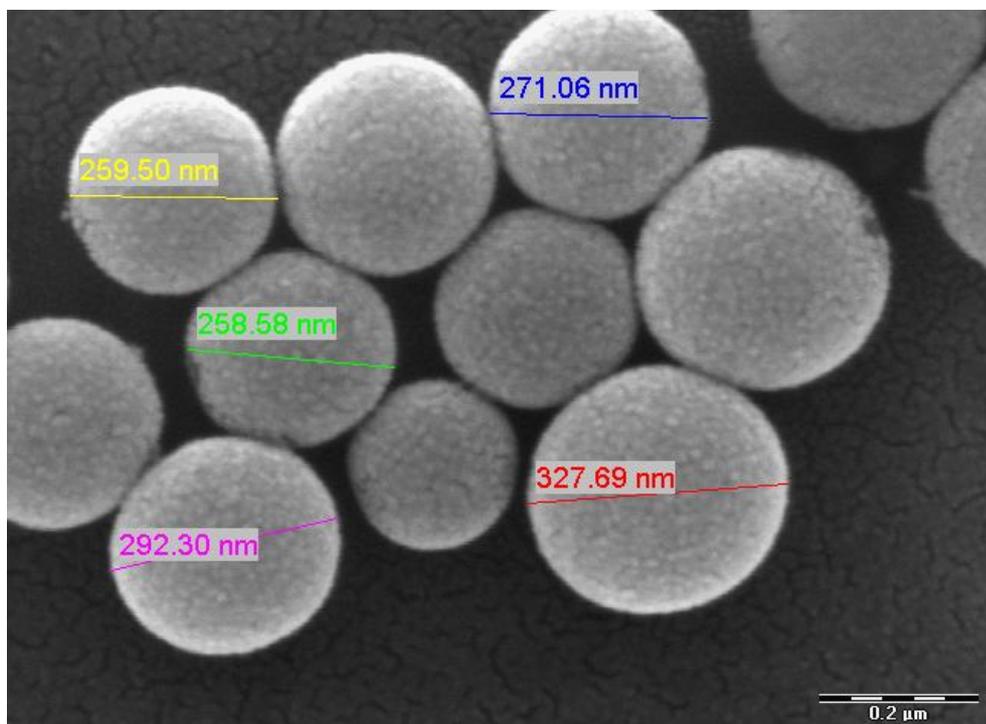


Abb. 64: Bildanalyse der Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen

Die REM-Aufnahmen bestätigten dabei die mit der Dynamischen Lichtstreuung gemessenen Partikelgrößen (siehe Abb. 65).

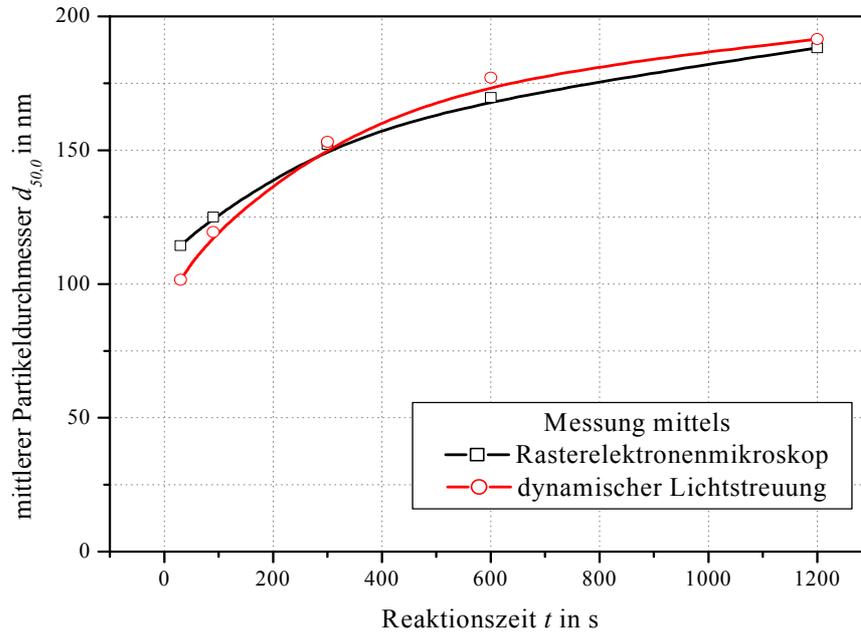


Abb. 65: Mittlere Partikeldurchmesser mit Rasterelektronenmikroskop und dynamischer Lichtstreuung gemessen

Die REM-Aufnahmen zeigten außerdem kugelförmige Partikel der gleichen Größenklasse. Die Oberfläche war stets glatt ausgebildet und wies keine Rauigkeiten oder erkennbare Porositäten auf (siehe Abb. 66). Feine Strukturen, wie sie in Abb. 65 der auf der Oberfläche zu erkennen sind, sind auf die Probenpräparation (Besputterung) für die REM-Aufnahmen zurückzuführen.

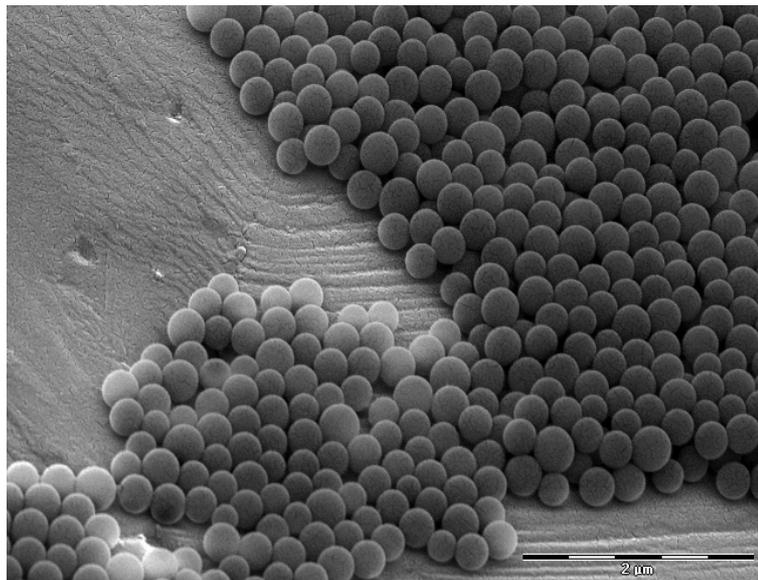


Abb. 66: Kugelförmige SiO₂-Partikel mit enger Partikelgrößenverteilung

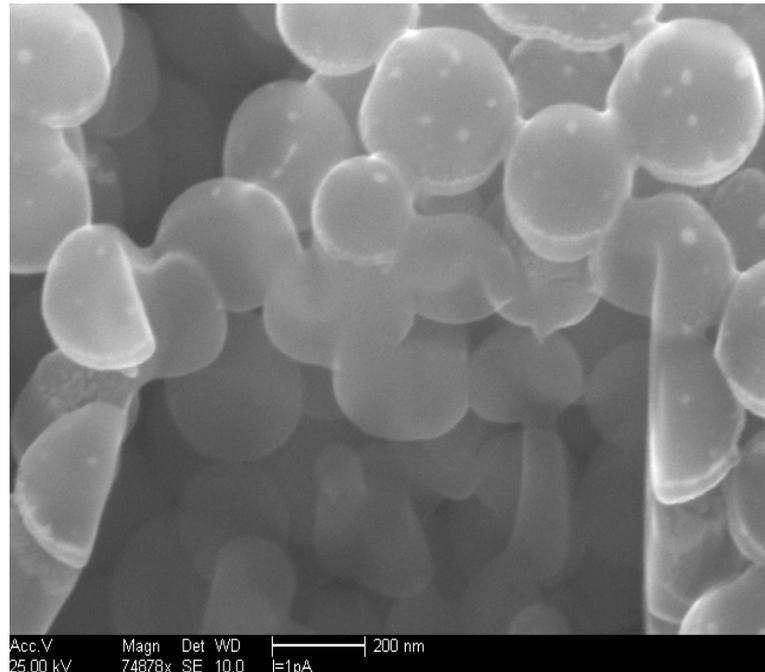


Abb. 67: Aufgeschnittene SiO₂-Partikel

Um das Innere der SiO₂-Partikel zu untersuchen, wurden diese am Institut für Werkstoff- und Fügetechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg mit einem speziellen Gallium-Ionen-Strahl behandelt, welcher zur Verdampfung des Siliziumdioxids führte. Das Innere eines auf solche Art aufgeschnittenen Partikels wies ebenfalls keine Porositäten auf (siehe Abb. 67).

Zusätzliche rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Dresden durchgeführt. Dafür wurden die Proben einer Trockenpräparation (Aufstäuben der SiO₂-Partikel auf einen kohlenstoffhaltigen Probenträger und Besputterung mit 5 nm Gold) bzw. einer Nasspräparation (Filterieren einer 2 ml SiO₂-Suspension über eine Kernspurmembraan und Besputterung mit 5 nm Gold) unterzogen. Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung der Strukturen bzw. Porenöffnungen auf der Partikeloberfläche. Die Abb. 68 zeigt isolierte Partikel der Keimpartikel-Wachstumsversuche. Während der Trocknung sind die nahezu monodispersen Partikel von 1 µm Partikeldurchmesser zu einem Agglomerat von etwa 20 µm Durchmesser zusammengewachsen (Mitte der Abb. 68). Die rechte Seite der Abb. 68 zeigt einen isolierten Einzelpartikel. Auch hier finden sich keine Hinweise auf eine poröse Oberfläche. Die in den Untersuchungen mittels Gasadsorption (BET) ermittelten sehr kleinen Porositäten von $\varepsilon = 6,7 \cdot 10^{-3}$ (siehe Abschnitt 4.11) sind wohl eher auf interpartikuläre Hohlräume, wie sie in Abb. 69 dargestellt sind, zurückzuführen. Diese entstehen während der Trocknung der SiO₂-Suspension und können zusammen mit der Kapillarität an den Partikelkontakten zu einer scheinbaren Porosität der getrockneten Probe beitragen. Weitere elektronenmikroskopische Aufnahmen befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

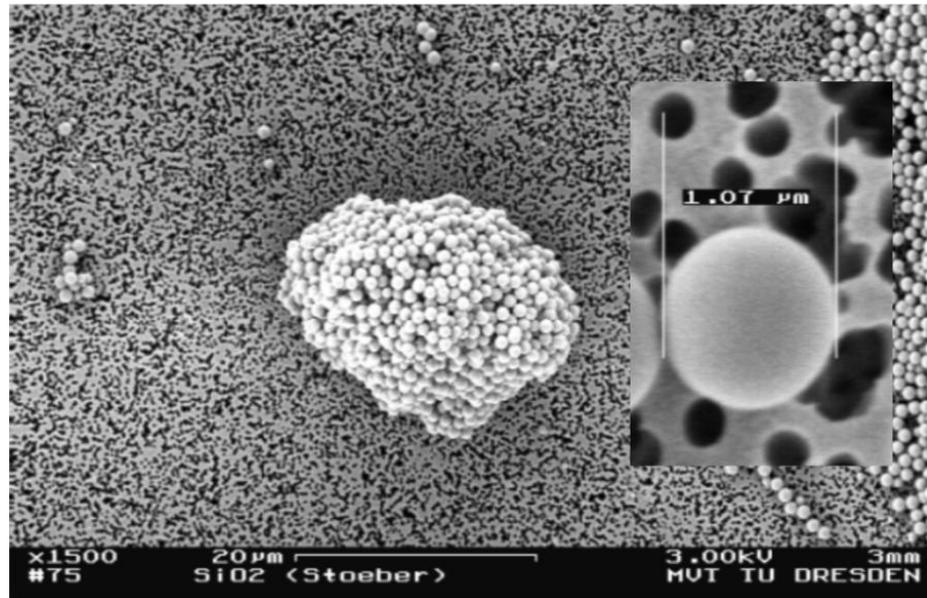


Abb. 68: Einzelpartikel und durch Trocknung entstandenes Agglomerat der Keimpartikel-Wachstumsversuche mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1 μm

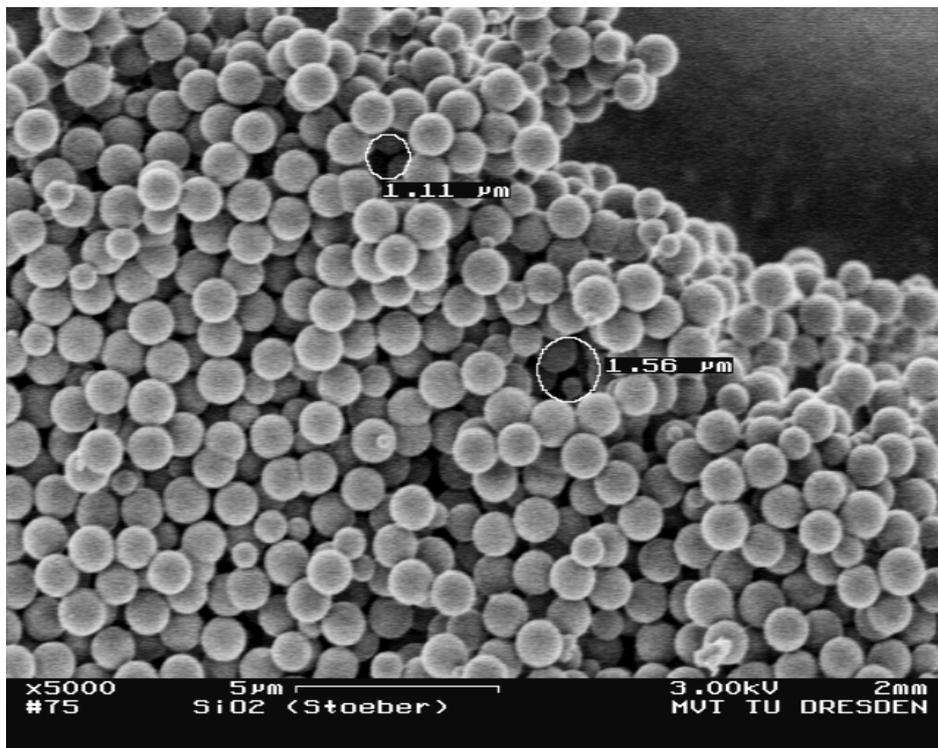


Abb. 69: Interpartikuläre Hohlräume in einer getrockneten Probe von SiO₂-Partikeln

4.11 Ergebnisse der Gasadsorptionsanalyse

Um die Porosität der hergestellten SiO₂-Partikel zu ermitteln, wurden BET-Adsorptionsanalysen mit den durch Keimpartikel-Wachstumsmethode hergestellten Partikeln durchgeführt. Dazu wurde die in Abschnitt 3.3.7 beschriebene Vorgehensweise gewählt. Die Abb. 73 zeigt eine ermittelte Adsorptionsisotherme.

Das Volumen der Mikro- und Mesoporen kann daraus wie folgt ermittelt werden:

$$V_l = \frac{V_{STD} \cdot M_{N_2}}{\rho_{l,N_2} \cdot V_M} \quad (129)$$

Man kann davon ausgehen, dass das bei einem sehr kleinem Verhältnis p/p_0 adsorbierte Gas als Flüssigkeit in eventuell vorhandenen Mikro- und Mesoporen vorliegt. Dieses Volumen V_l beträgt in unserem Fall 2,12 cm³/g. V_{liq} beträgt damit 3,09 cm²/g. Das Gesamtvolumen berechnet sich zu:

$$V_{ges} = V_{Probe} + V_{p,ges} \quad (126)$$

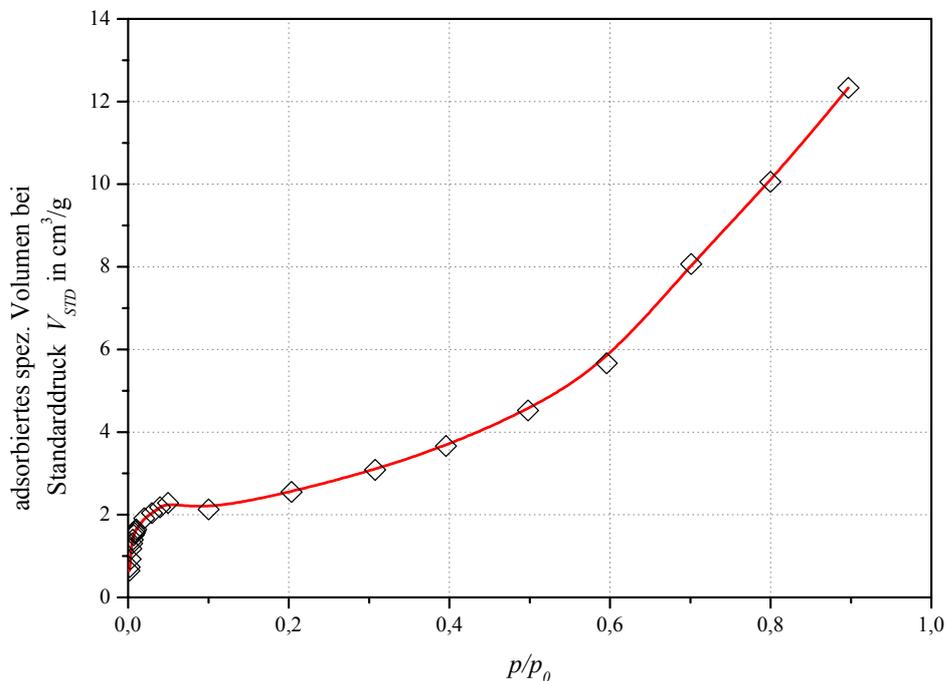


Abb. 70: BET-Adsorptionsisotherme

Die Einwaage an SiO₂-Partikeln m_{SiO_2} betrug 0,2411 g. Die Feststoffdichte des Probenmaterials war zuvor mittels Helium-Pyknometrie bestimmt worden. Dabei ergab sich eine Feststoffdichte $\rho_{SiO_2} = 2,183$ g/cm³.

Die Porosität ε kann damit wie folgt berechnet werden:

$$\varepsilon = \frac{V_{p,ges}}{V_{ges}} = 0,0067 \quad (137)$$

Damit können die Partikel als nicht porös bezeichnet werden. Wie in Abschnitt 4.10 beschrieben, bestätigen mehrere Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop dieses Ergebnis.

5 Modellierung der Kinetik der Partikelbildung der SiO₂ - Partikel

Die Modellierung des Partikelbildungs- und Wachstumsprozesses hat das Ziel, anhand der gewonnenen Versuchsergebnisse Geschwindigkeitskonstanten zu gewinnen mit denen es möglich ist, im nächsten Schritt den Partikelbildungsprozess mittels Populationsbilanzen zu simulieren.

5.1 Kinetik des TEOS-Abbaus beim Wachstum der SiO₂-Partikel

Um die Kinetik der Partikelbildung und des Partikelwachstums zu beschreiben, ist es notwendig, die Kinetik des Abbaus des Tetraethylorthosilikates in der Lösung zu kennen. Die Messung der Konzentration des TEOS in der Reaktionslösung ist relativ kompliziert. Eine Bestimmung der Konzentration durch UV-VIS-Spektroskopie ist beispielsweise durch die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren des TEOS zu denen des Ethanols und Isopropanols nicht möglich. NAGAO u.a. untersuchten deshalb die TEOS-Konzentration in der Reaktionslösung mittels Gaschromatographie (NAGAO, 2004). Die Abb. 26 im Abschnitt 2 zeigt ein entsprechendes Beispiel für den Abbau des TEOS. Die im folgenden Abschnitt ermittelten Reaktionskinetiken wurden für die im Abschnitt 4 behandelten Reaktionsbedingungen ermittelt.

5.1.1 Umsetzung des TEOS bei Veränderung der relativen Übersättigung

Die Abbaugeschwindigkeit des TEOS spiegelt die Wachstumsgeschwindigkeit der SiO₂-Partikel wieder. Dabei wurde davon ausgegangen, dass alle gebildeten Partikel ideal kugelförmig und nahezu monodispers sind. Aufgrund der durchgeführten Versuche war diese Annahme zulässig.

Es gilt die folgende Massenbilanz:

$$m_{SiO_2}^0 = m_{SiO_2,\dot{U}} + m_{SiO_2}^* - m_{SiO_2,P} \quad (138)$$

Danach ist die Gesamtmasse Siliziumdioxid in der flüssigen Phase $m_{SiO_2}^0$ während der Reaktion die Summe aus dem gelösten SiO₂ im Gleichgewicht und der Masse des nicht-löslichen $m_{SiO_2,\dot{U}}$. Bei Partikelbildung wird die Konzentration an gelöstem SiO₂ durch das Wachstum der Partikel geringer, die Masse des Siliziumdioxid in den Partikeln $m_{SiO_2,P}$ nimmt zu. Zur Berechnung des Abbaus des TEOS wurde zunächst die relative Übersättigung der Reaktionslösung bestimmt.

$$S = \frac{c_{SiO_2}}{c^*} \approx \frac{m_{SiO_2}}{m_{SiO_2}^*} \quad (139)$$

mit:

$c_{SiO_2}^*$ tatsächliche Konzentration des Siliziumdioxides
 c Gleichgewichtskonzentration des Siliziumdioxides

Der Überschuss an SiO₂ in der Lösung $m_{SiO_2, \dot{U}}$ vor Beginn der Reaktion (vgl. absolute Übersättigung) kann dabei wie folgt berechnet werden:

$$m_{SiO_2, \dot{U}} = m_{SiO_2, ges} - m_{SiO_2}^* \quad (140)$$

Unter Annahme einer idealen Kugelform kann für die gebildeten Partikel das mittlere Volumen $V_{50,0}$ der SiO₂-Partikel aus der mittleren Partikelgröße $d_{50,0}$ angenähert werden:

$$V_{50,0} = \frac{\pi}{6} d_{50,0}^3 \quad (141)$$

Amorphes Siliziumdioxid hat eine Dichte von 2,18 g/cm³. Damit kann die Masse einer gebildeten Partikel mit dem Durchmesser $d_{50,0}$ berechnet werden.

$$m_{50,0} = V_{50,0} \cdot \rho_s \quad (142)$$

Geht man nun davon aus, dass nach Abschluss der Reaktion das gesamte SiO₂ in den Partikeln gebunden ist und die Partikel monodispers verteilt vorliegen, so kann aus der Massenbilanz der Partikel zu Beginn der Reaktion und zum Zeitpunkt der Messung der prozentuale Abbau des TEOS bei der jeweiligen Reaktionszeit berechnet werden.

Die Abb. 71 zeigt die aus den Messwerten berechneten Abbaugeschwindigkeiten des TEOS unter den bereits im Abschnitt 4.2 - 4.6 beschriebenen Versuchsbedingungen.

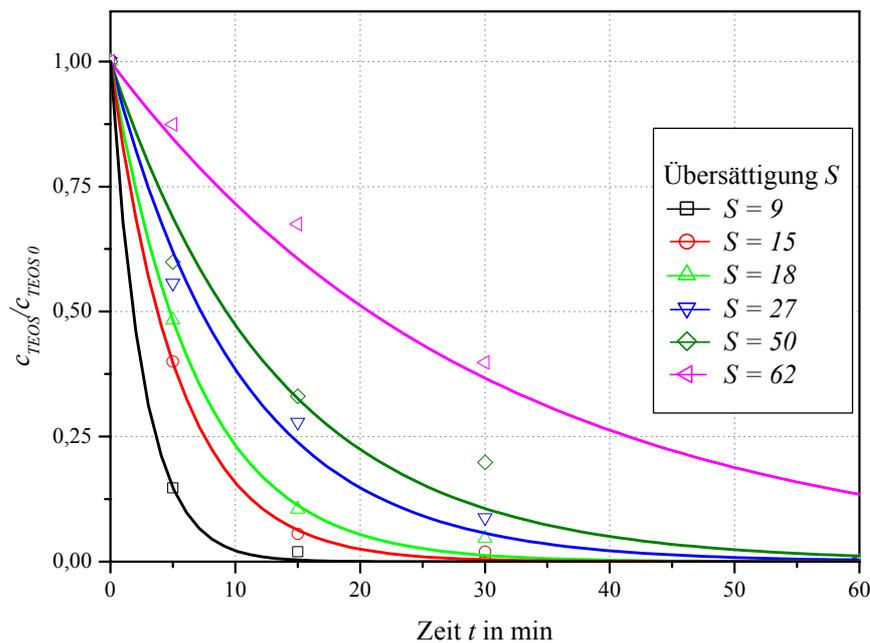
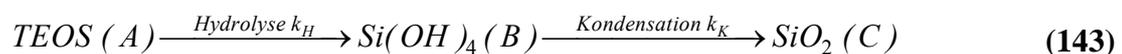


Abb. 71: TEOS-Abbau bei Veränderung der Übersättigung S

Bei der Abbaureaktion des TEOS zu Siliziumdioxid handelt es sich, wie bereits beschrieben, um eine Folgereaktion von Hydrolyse und Kondensation.



In der Literatur wird dabei häufig die Reaktionslimitierung durch die Hydrolyse beschrieben, da die folgende Kondensationsreaktion erheblich schneller abläuft. Aus diesem Grund wird die Gesamtreaktion sehr häufig wie eine Reaktion erster Ordnung behandelt (MATSOUKAS, 1988; NAGAO, 2004).



Eine Abbaureaktion erster Ordnung in einem diskontinuierlichen Rührreaktor kann mit der folgenden kinetischen Gleichung beschrieben werden:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (145)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion darstellt. Integriert man diese Gl. (146) so ergibt sich:

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -kt \quad (147)$$

Für den betrachteten Fall kann die Änderung der Konzentration des TEOS damit wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{c_{TEOS}}{c_{TEOS,0}} = \exp(-k \cdot t) \quad (148)$$

In der Abb. 71 sind neben den aus den Messpunkten errechneten TEOS-Konzentrationen die daraus resultierenden Abbaufunktionen (Verringerung der Übersättigung) dargestellt. Tabelle 25 und Abb. 72 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten k für die verschiedenen Übersättigungen. Mit steigender Übersättigung nehmen die Geschwindigkeitskonstanten ab, der Abbau des TEOS und damit das Partikelwachstum verläuft langsamer. Dabei kann der Verlauf der Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten von der Übersättigung jedoch nur annähernd durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. Die Ursache dafür ist die limitierende Wirkung der Hydrolysereaktion. Wie bereits bei der Induktionszeit beobachtet, kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion nur bis zu einem gewissen Maß durch Erhöhung der Übersättigung gesteigert werden (siehe Abb. 38).

Tabelle 25:

Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Übersättigungen

Übersättigung S	Geschwindigkeitskonstante k in 1/min
9	0,382
15	0,184
18	0,146
27	0,096
50	0,075
62	0,033

Danach nimmt die Induktionszeit nicht mehr weiter ab. Für die Gesamtreaktion bedeutet dies, dass die Geschwindigkeitskonstante mit steigender Übersättigung kleiner wird,

die Wachstumsreaktion der Partikel dauert länger an. Die Geschwindigkeitskonstante zeigt damit ein entgegengesetztes Verhalten zur Induktionszeit. Während diese mit steigender Übersättigung abnimmt, was auf eine schnellere Keimbildungsreaktion hinweist, bedeutet die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante für den TEOS-Abbau bei steigender Übersättigung, dass die Wachstumsreaktion durch die Keimbildungsreaktion, die Hydrolyse, limitiert sein muss, da bei höherem Vorrat an Ausgangsstoff (höhere Übersättigung) und kürzerer Induktionszeit (schnellere Keimbildungsreaktion) das Partikelwachstum dennoch deutlich länger vonstatten geht als bei geringem Ausgangsstoffvorrat (kleinere Übersättigung). Eine Überprüfung des Einflusses der tatsächlichen Monomerkonzentration in der Lösung auf die Geschwindigkeitskonstante könnte hier weiteren Aufschluss geben.

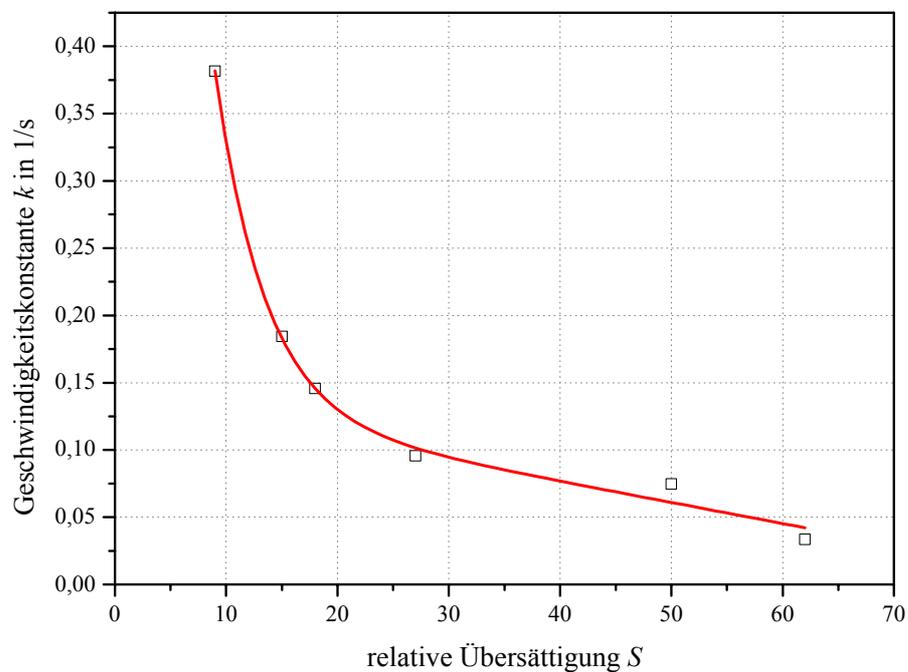


Abb. 72: Zusammenhang zwischen relativer Übersättigung und der Geschwindigkeitskonstante k aus Gl. (145)

5.1.2 Umsetzung des TEOS bei Veränderung der Temperatur

Wie im Fall des Einflusses der Übersättigung lassen sich die Abbaureaktionen des TEOS auch bei Veränderung der Temperatur gut durch Exponentialfunktionen beschreiben. Die Abb. 73 zeigt die Abnahme der relativen TEOS-Konzentration mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur wie zu erwarten ab, die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion wird kleiner. Die Tabelle 26 zeigt die Werte für die verschiedenen untersuchten Reaktionstemperaturen. Die nahezu gleichen Geschwindigkeitskonstanten bei niedrigen Reaktionstemperaturen von 25 °C und 30 °C sind wahrscheinlich die Folge von Messungenauigkeit.

Tabelle 26: Geschwindigkeitskonstanten k bei Veränderung der Temperatur

Reaktionstemperatur in °C	Geschwindigkeitskonstante k in 1/min
60 °C	0,215
40 °C	0,156
30 °C	0,088
25 °C	0,083

Aus den Geschwindigkeitskonstanten k kann mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden.

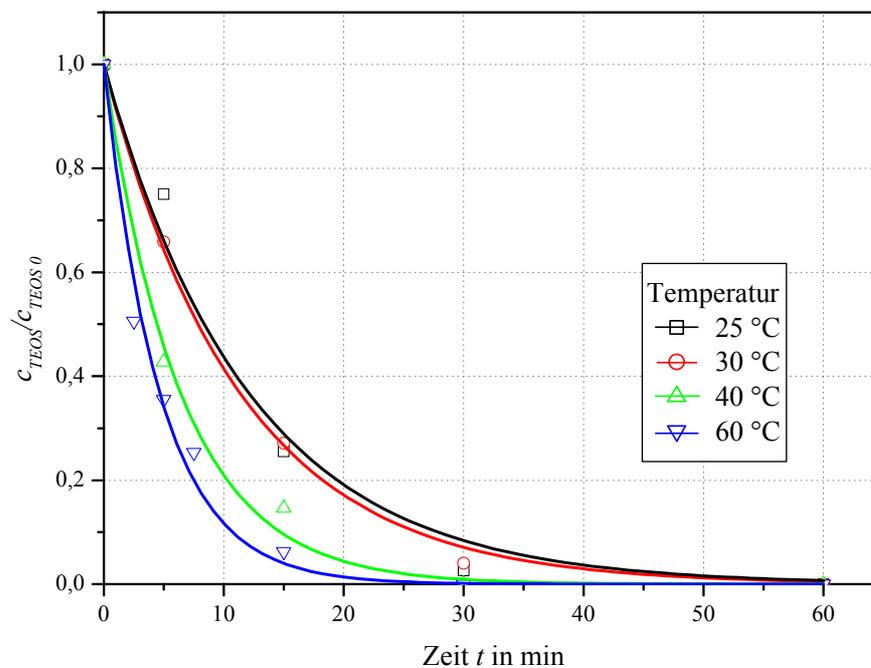


Abb. 73: TEOS-Abbau bei Veränderung der Reaktionstemperatur ϑ

Die Arrhenius-Gleichung lautet:

$$k = k_{\infty} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (146)$$

Gleichung (146) ist linear für $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Dabei sind der Häufigkeitsfaktor k_{∞} und die Aktivierungsenergie E_A die kinetischen Parameter, die auf Basis der experimentell ermittelten k -Werte gewonnen werden können. Durch Linearisierung der Gleichung (146) können die Aktivierungsenergie E_A und der Häufigkeitsfaktor k_{∞} wie folgt ermittelt werden (BUDDE, 1985, Abb. 74).

$$E_A = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (149)$$

$$k_{\infty} = k_1 e^{E_A/RT} \quad (150)$$

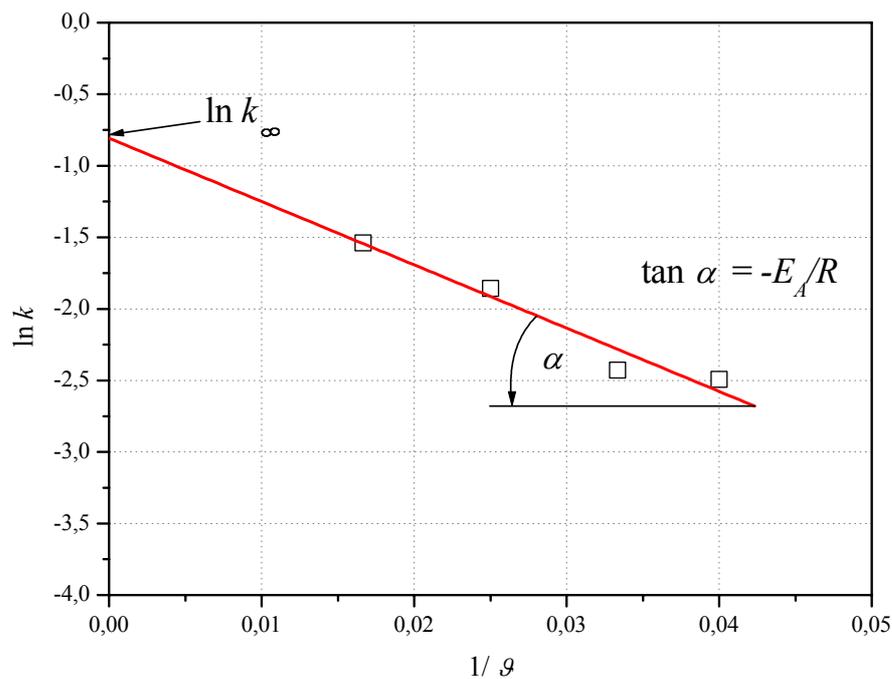


Abb. 74: Grafische Ermittlung der kinetischen Parameter

Für die untersuchte Reaktion beträgt der Häufigkeitsfaktor $k_{\infty} = 0,472$ und die Aktivierungsenergie $E_A = 13,732$ kJ/mol.

5.1.3 Umsetzung des TEOS bei Veränderung der Katalysatorkonzentration

Der Verlauf der Abbaureaktionen des TEOS ist auch für die Veränderung der Katalysatorkonzentration in der Reaktionslösung gut durch die bereits beschriebenen Exponentialfunktionen zu beschreiben. Die Abb. 76 zeigt die Abnahme der relativen TEOS-Konzentration bei Veränderung der Katalysatorkonzentration in Isopropanol, Abb. 77 zeigt die Abnahme in Ethanol. In beiden Fällen stieg die Geschwindigkeitskonstante mit steigender Katalysatorkonzentration an, das Partikelwachstum wurde dadurch beschleunigt und die Endpartikelgröße erhöhte sich (vgl. Abb. 46 - Abb. 49 in Abschnitt 4). Die Tabelle 27 zeigt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in Isopropanol und Ethanol und im Vergleich dazu die Literaturwerte (NAGAO, 2004), die das Wachstum der Siliziumdioxidpartikel in Pufferlösungen beschreiben.

Tabelle 27: Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Lösungsmitteln

experimentelle Daten				Literaturwerte (NAGAO, 2004)	
Isopropanol, $S = 27$		Ethanol, $S = 40$		Ethanol	
Kat.-konz. in mol/l NH ₃	Geschw.- konstante k in 1/min	Kat.-konz. in mol/l NH ₃	Geschw.- konstante k in 1/min	Kat.-konz. in mol/l NH ₃	Geschw.- konstante k in 1/min
0,235	0,057	0,34	0,107	0,2	0,021
0,38	0,127	0,52	0,141	1	0,107
1,31	0,393	0,79	0,421	1,5	0,207

Wie die Abb. 75 zeigt, stiegen die Geschwindigkeitskonstanten in Ethanol trotz der höheren Übersättigung mit steigender Katalysatorkonzentration stärker an als in Isopropanol. Der Grund dafür liegt in der schneller abgeschlossenen Wachstumsreaktion, die in Ethanol in der Tendenz auch zu kleineren Partikelgrößen führt. Im Vergleich dazu ist die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration in einer Pufferlösung dargestellt. Diese Kurve verdeutlicht den Einfluss des pH-Wertes auf die ablaufenden Hydrolyse- und Polykondensationsvorgänge.

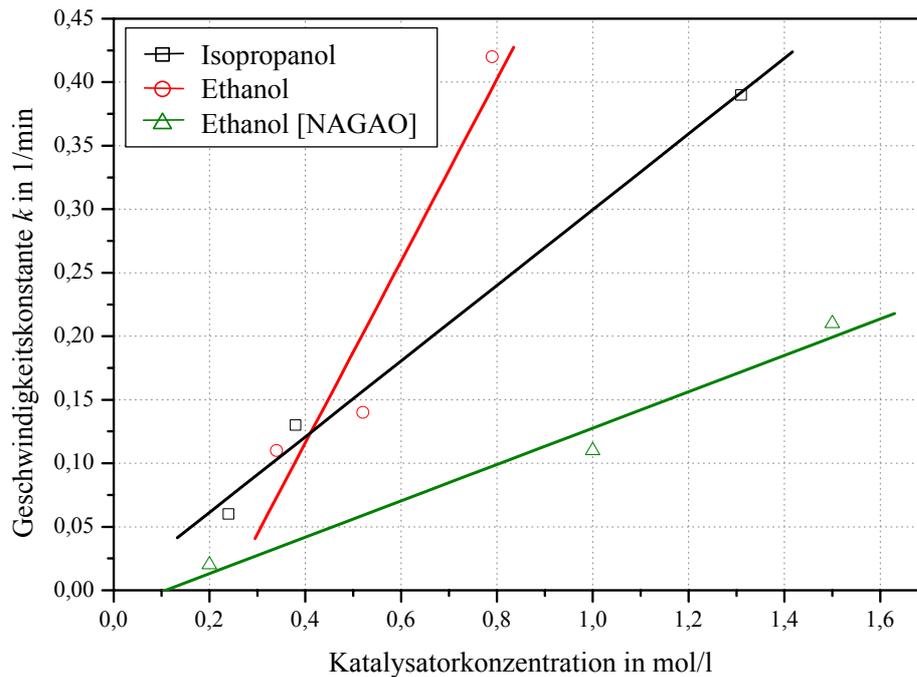


Abb. 75: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen mit Literaturwerten NAGAO (2004)

Trotz höherer Katalysatorkonzentration bleibt die Geschwindigkeitskonstante der TEOS - Abbaureaktion hier kleiner als in den anderen Beispielen, da durch die Pufferwirkung der Lösung die Änderung des pH-Wertes durch die Ammoniakzugabe wesentlich geringer ist.

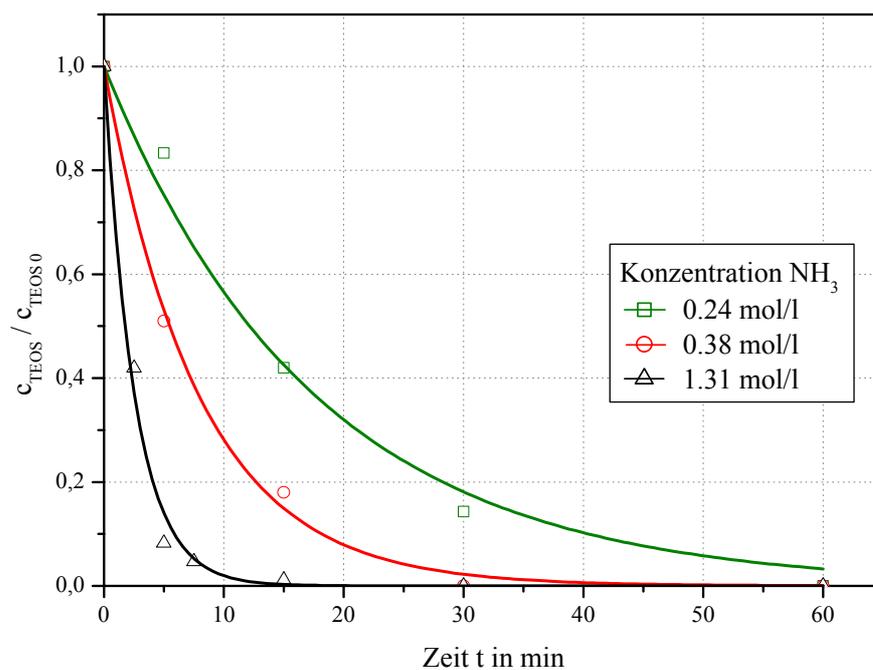


Abb. 76: TEOS-Abbau bei Veränderung der Katalysatorkonzentration in Isopropanol

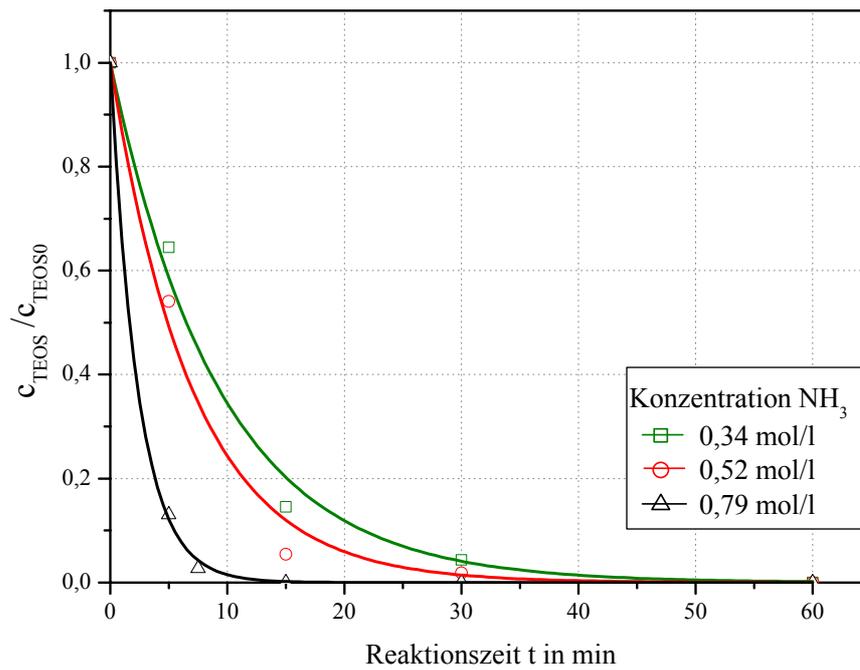


Abb. 77: Abbau des TEOS bei Veränderung der Katalysatorkonzentration NH₃ in Ethanol

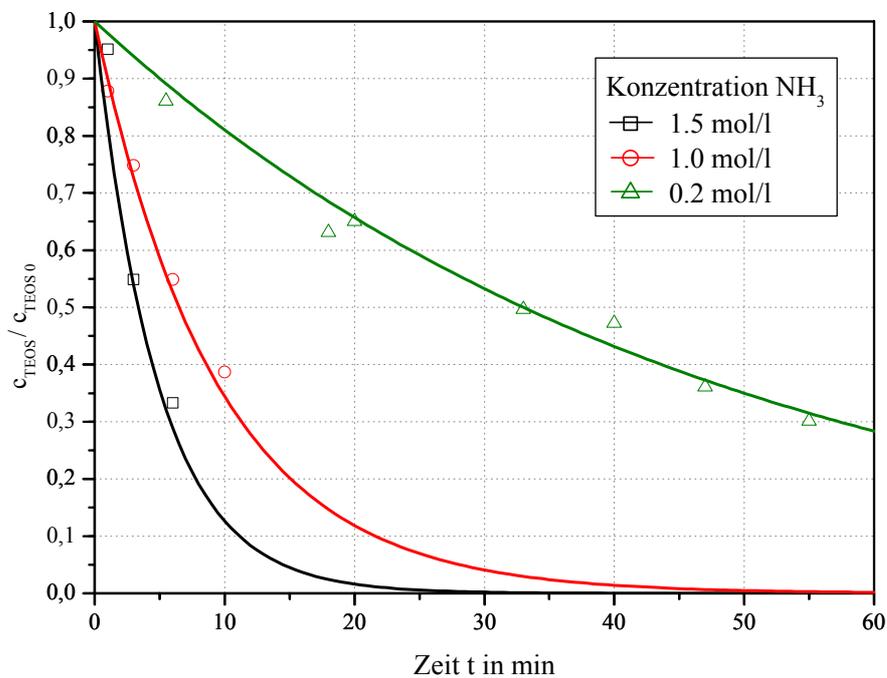


Abb. 78: Vergleich TEOS-Abbau in Ethanol bei Veränderung der Katalysatorkonzentration nach NAGAO, 2004

Besonders deutlich wird dies für besonders kleine Katalysatormengen in der Pufferlösung. Der Verlauf des Abbaus des TEOS und folglich des Partikelwachstums ist wesentlich langsamer (siehe 0,2 mol/l in Abb. 78) als in ungepufferter Lösung. Der pH-Wert der Lösung ist damit ein sehr wesentlicher Parameter für den TEOS-Abbau und das Partikelwachstum.

5.1.4 Umsetzung des TEOS bei Veränderung des Co-Lösungsmittels

Bei Veränderung des Lösungsmittels bestätigt **Tabelle 28:**

sich die Beobachtung (Abb. 75), dass die Abbaureaktion des TEOS mit Ethanol als Lösungsmittel schneller abläuft als mit Isopropanol, wobei die Geschwindigkeit des Abbaus des Tetraethylorthosilikates und des Partikelwachstums mehr als doppelt so hoch ist als in Isopropanol (siehe Tabelle 28).

Geschwindigkeitskonstanten aus Abb. 79

Lösungsmittel	Geschwindigkeitskonstante k in 1/min
Ethanol	0,364
Isopropanol	0,166

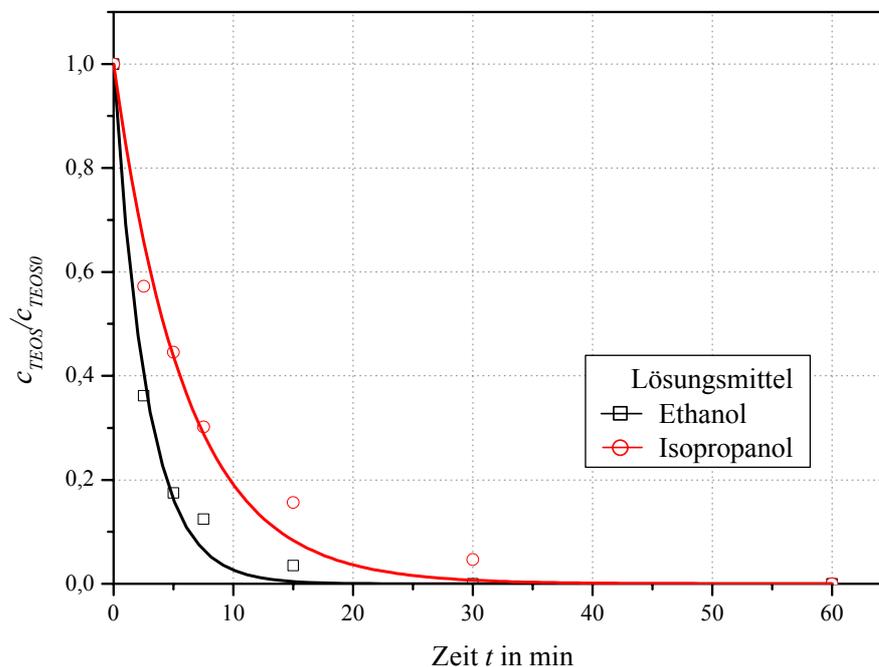


Abb. 79: Abbau des TEOS in verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, Isopropanol)

5.1.5 Umsetzung des TEOS bei Veränderung des Dosiervolumenstromes TEOS

Bei Veränderung des Dosiervolumenstromes von TEOS unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus des Tetraethylorthosilikates nur geringfügig (siehe Tabelle 29).

Die Wachstumsreaktionen laufen mit nahezu der gleichen Geschwindigkeit ab, nachdem bei Beginn der Reaktion zunächst das Wachstum bei höherem Dosiervolumenstroms an TEOS schneller vorangeschritten war (siehe Abb. 80). Dennoch entstehen bei nahezu gleicher Wachstumsgeschwindigkeit mit geringerem Dosiervolumenstrom größere Partikel (vgl. Abb.53 in Abschnitt 4).

Tabelle 29: Geschwindigkeitskonstanten aus Abb. 80

TEOS Dosiervolumenstrom in ml/s	Geschwindigkeitskonstante k in 1/min
0,018	0,052
0,41	0,043

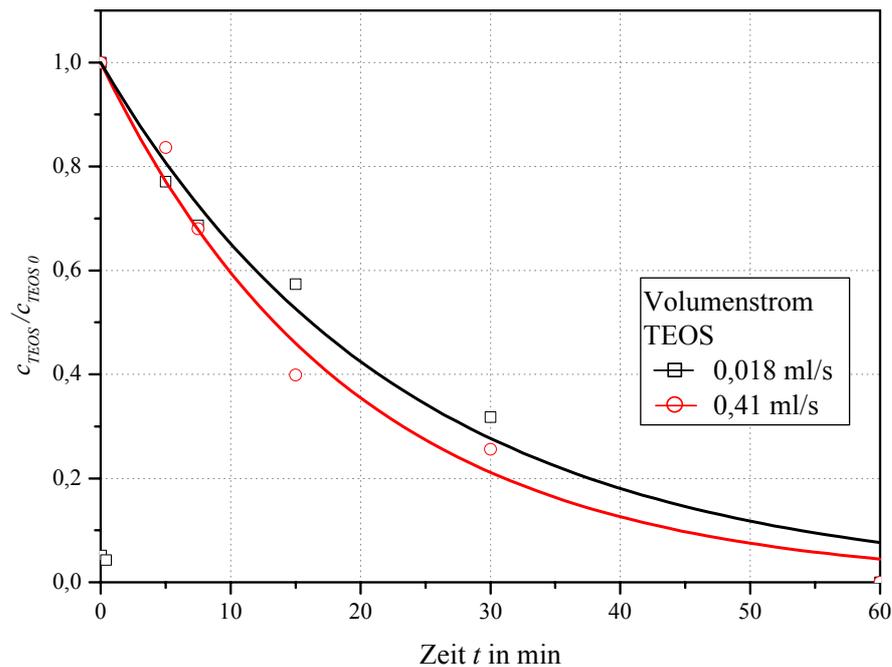


Abb. 80: Abbau des TEOS bei verschiedenen Dosiervolumenströmen TEOS

5.2 Kinetik der Keimbildung

Eine Möglichkeit zur Berechnung der Änderung der Keimanzahl während der Reaktion ist der Ansatz in Gl. (151), der von NAGAO u.a. in ihrem Populationsbilanzmodell benutzt wurde (NAGAO, 2000). Danach kann die Keimbildungsgeschwindigkeit $B_0(t)$ aus der Hydrolyse-Geschwindigkeit des TEOS als Reaktion erster Ordnung mit der folgenden Formel bestimmt werden.

$$B_0(t) = \frac{V_M}{V_{min}} \cdot k_h \cdot c_{TEOS,0} \cdot \exp(-k_h t) \quad (151)$$

wobei:

V_M	das molare Volumen des festen Siliziumdioxids m^3/kmol
V_{min}	das Volumen eines Primärpartikels in m^3
$c_{TEOS,0}$	die Anfangskonzentration an TEOS in kmol/m^3
k_h	die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysereaktion des TEOS in s^{-1}

ist. Dabei wird die Hydrolysekonstante k_h aus der Abbaureaktion des TEOS bestimmt. Das molare Volumen, oder auch Molvolumen V_M , gibt an, welches Volumen ein Mol des festen Siliziumdioxid einnimmt. Das molare Volumen V_M ist der Quotient der molaren Masse M und der Feststoffdichte ρ_s .

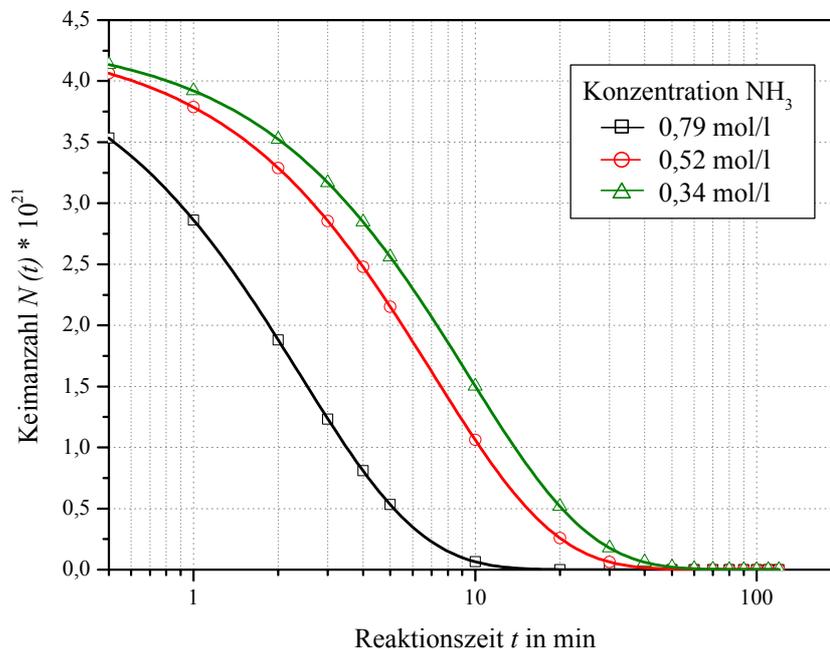


Abb. 81: berechnete Primärpartikelanzahl für verschiedene Katalysatorkonzentrationen

Für SiO₂ geben NAGAO u.a. ein molares Volumen V_M von $3,21 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ an. Für die in den Experimenten bestimmte Konzentration an Partikeln (siehe Abschnitt 4.11) ergibt sich ein molares Volumen von $2,76 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Das Volumen eines Primärpartikels wird dabei als Volumen einer Kugel mit einem Durchmesser von 10 nm berechnet. Dieser Durchmesser wurde von BOUKARI u.a. mittels Kleinwinkel-Röntgenbeugung als Primärpartikeldurchmesser bei der Synthese von SiO₂ im Stöber-Prozess ermittelt (BOUKARI, 1997). Demnach ergibt sich ein Primärpartikelvolumen V_{min} von $5,236 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$.

Die Abb. 81 zeigt den Verlauf der Primärpartikelanzahl in Zusammenhang mit der Zeit für die durchgeführten Versuche mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen.

5.3 Kinetik der Partikelwachstumsreaktion

Das Wachstum der Partikel wurde mittels dynamischer Lichtstreuung überprüft. Demnach folgt das Partikelwachstum der SiO₂-Partikel einer logarithmischen Funktion. Die Gleichungen zur Beschreibung der mittleren Partikeldurchmesser in Abhängigkeit der Zeit sind in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Wachstumsfunktionen für den mittleren Partikeldurchmesser $d_{50,0}$ bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (t in min; $d_{50,0}$ in nm)

Katalysatorkonzentration c_{NH_3} in mol /l	Gleichung der angepassten Wachstumsfunktion	Korrelationskoeffizient R
0,34	$d_{50,0} = 18,696 \ln(t) + 65,548$	0,986
0,52	$d_{50,0} = 21,969 \ln(t) + 90,151$	0,995
0,79	$d_{50,0} = 46,484 \ln(t) + 231,99$	0,987

Die Abb. 82 illustriert die nach Ende der Induktionszeit sehr schnell ablaufenden Keimbildungs- und Partikelwachstumsprozesse bei den erwähnten Versuchen mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen. Die Bereiche der logarithmischen Wachstumsfunktion der Partikel sind im Diagramm als Abschnitt I gekennzeichnet. Die Gleichungen der dargestellten Ausgleichsfunktionen sind in Tabelle 30 dargestellt und geben im Bereich des ablaufenden Partikelwachstums sehr gut die Messwerte des mittleren Partikeldurchmessers $d_{50,0}$ wieder. Im Bereich II findet kein Partikelwachstum mehr statt, da der vorgelegte Ausgangsstoff TEOS aufgebraucht ist.

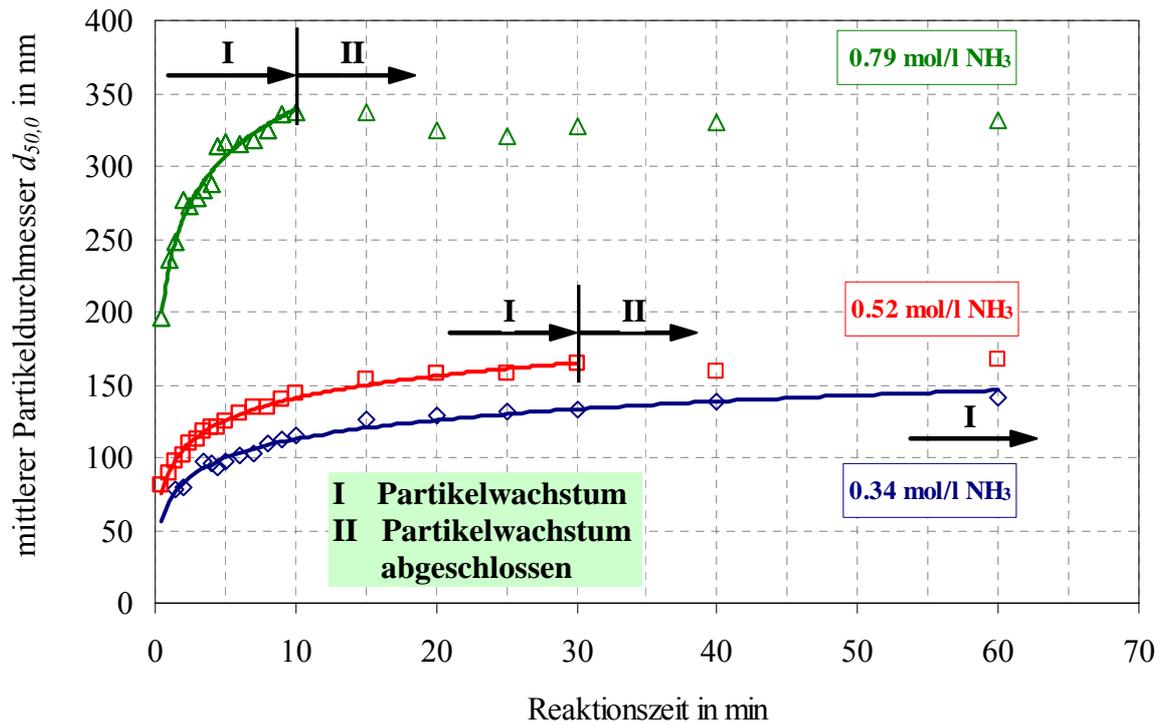


Abb. 82: Partikelwachstumsreaktion bei verschiedenen NH_3 -Konzentrationen

Aus Abb. 83 und 84 geht ebenfalls der Einfluss des aufgebrauchten TEOS hervor. Abb. 83 zeigt die experimentellen Daten für die mittlere Partikelgröße $d_{50,0}$ im Versuch mit einer Katalysatorkonzentration von 0,79 mol/l (Abschnitt 4.4). In der logarithmischen Darstellung des Diagramms und bei der sehr hohen Wachstumsgeschwindigkeit, die in diesem Versuch vorhanden war, ist deutlich der Bereich des Partikelwachstums (Bereich I) von dem Bereich ohne Partikelwachstum (Bereich II) zu unterscheiden. Das Partikelwachstum stellt eine Reaktion erster Ordnung dar. Die Messdaten für die mittlere Partikelgröße $d_{50,0}$ liefern im logarithmierten Diagramm eine Gerade. Das Wachstum der Partikel wird also im Wesentlichen von der Hydrolysereaktion des Ausgangsstoffes TEOS kontrolliert (Reaktion erster Ordnung). Diese Annahme wurde auch in der Literatur diskutiert. Danach läuft die Kondensationsreaktion an der Partikeloberfläche etwa zehnmal schneller als die Hydrolyse des TEOS ab. Die Hydrolysereaktion ist damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Gesamtreaktion und kontrolliert dadurch die Vorgänge des Partikelwachstums.

Das Partikelwachstum der SiO₂-Partikel war bei $c_{\text{NH}_3} = 0,76 \text{ mol/l}$ nach etwa 10 Minuten abgeschlossen.

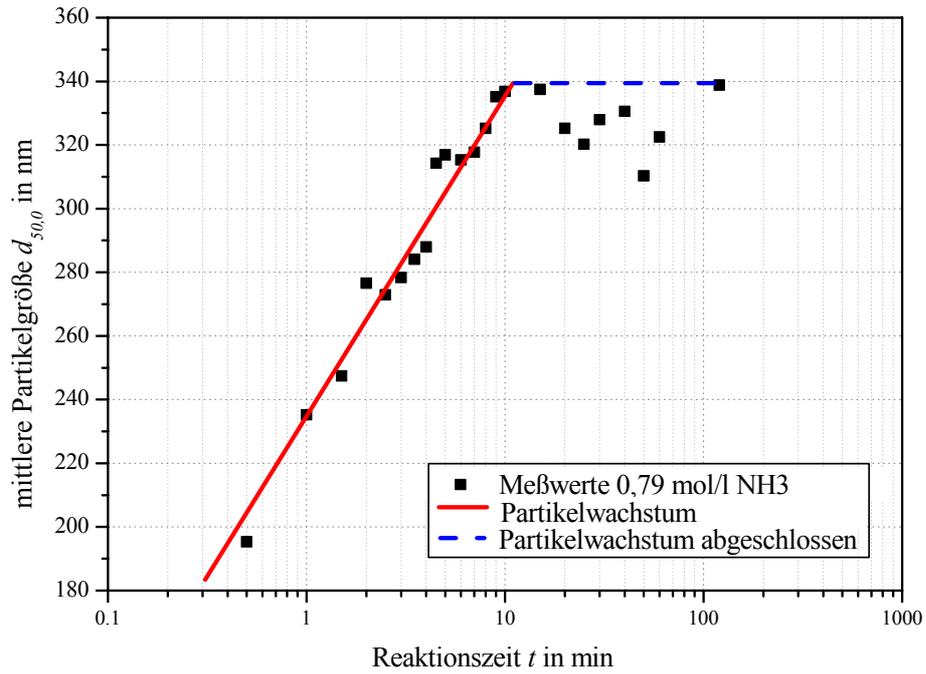


Abb. 83: Messwerte für das Partikelwachstum mit 0,79 mol/l NH₃

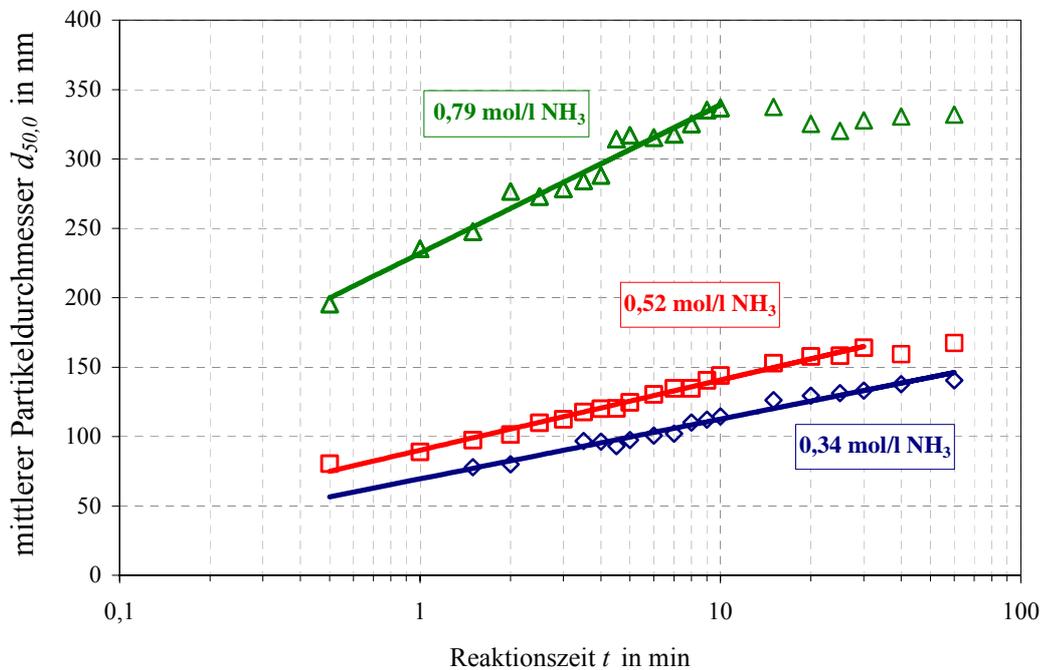


Abb. 84: Partikelwachstumsreaktion bei verschiedenen NH₃-Konzentrationen im logarithmischen Netz

Vergleicht man in Abb. 84 den Versuch bei 0,76 mol/l NH₃ mit Experimenten bei geringerer NH₃-Konzentration, so ist ebenfalls der Einfluss des Katalysators deutlich zu erkennen.

Die logarithmierten Geraden zeigen, dass die Wachstumsreaktionen über weite Bereiche als Reaktion erster Ordnung, bestimmt von der Hydrolysereaktion des Ausgangsstoffes TEOS, ablaufen. Wenn nach einer gewissen Zeit der Ausgangsstoff aufgebraucht ist, endet die Wachstumsfunktion und die Partikelgröße bleibt konstant. Dieser Endpunkt des Wachstums in Folge des aufgebrauchten Ausgangsstoffes ist im einfach logarithmierten Diagramm deutlich zu erkennen, wobei die Reaktion mit höherer Katalysatorkonzentration schneller abläuft und das Partikelwachstum aufgrund der begrenzten Menge an TEOS früher beendet ist. Bei der geringsten Katalysatorkonzentration von 0,34 mol/l dauerte das Partikelwachstum nach einer Stunde noch an.

5.4 Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit der Suspension und Partikelbildung

Während der Partikelbildung der Siliziumdioxidpartikeln im Sol-Gel-Prozess kann eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes der Lösung beobachtet werden. Die Abb. 85, S. 150 zeigt dazu beispielhaft den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Reaktion. Der Versuch wurde mit 21,7 mol/l Wasser; 0,24 mol/l TEOS; 9,2 mol/l Ethanol und 0,79 mol/l NH₃ bei 25 °C durchgeführt.

Die vor Beginn der Reaktion gemessene, sehr geringe Leitfähigkeit der Lösung ohne TEOS beruht im wesentlichen auf der Dissoziation des Ammoniumhydroxids. Mit Zugabe des Ausgangsstoffes TEOS in die Reaktionslösung beginnt im Bereich 1 die Leitfähigkeit zu steigen.

Der Anstieg der Leitfähigkeit ist auf die sofortige Bildung von hydrolysierten Monomeren (Q_0^1) zurück zu führen. Die Bildung dieser Monomere und die gleichzeitig entstehenden H₃O⁺-Ionen werden von der Leitfähigkeitssonde als ein Ansteigen der Leitfähigkeit detektiert. Die H₃O⁺-Ionen verursachen einen Abfall des pH-Wertes und bewirken aufgrund des speziellen Leitungsmechanismus' infolge der Wasserstoffbrückenbindungen einen besonders starken Leitfähigkeitsanstieg in der Suspension.

Der Abschnitt 1 wird durch die Hydrolysereaktion dominiert und beschreibt damit den Anstieg der Konzentration der Q_0^1 -Spezies, die das Vorprodukt der unlöslichen Q_0^2 -Keime darstellen (GREEN, 2000). Das Partikelwachstum entsteht durch das Anhaften und die Polymerisationsreaktion (Polykondensation) der entstehenden Q_0^2 -Keime auf gleichartigen Keimen oder bereits gebildeten Clustern dieser Keime. Die Bildung dieser größeren Cluster wird durch die Induktionszeit t_i beschrieben.

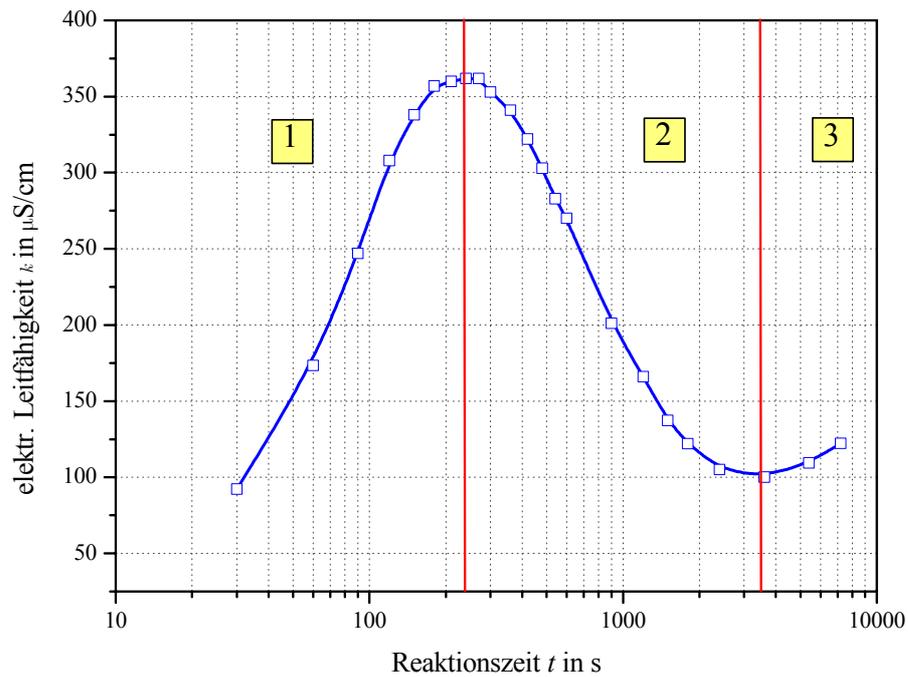


Abb. 85 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Partikelbildung

Der Verlauf der Leitfähigkeit erreicht dann ein charakteristisches Maximum in Abhängigkeit der Reaktionsparameter nach ca. 100 s - 300 s des Reaktionsfortschrittes. Das zeitliche Maximum der elektrischen Leitfähigkeit korreliert dabei mit der Induktionszeit t_i des Prozesses. Die Abb. 86 zeigt dazu beispielhaft die Linearisierung der steigenden Leitfähigkeit bis zur Induktionszeit.

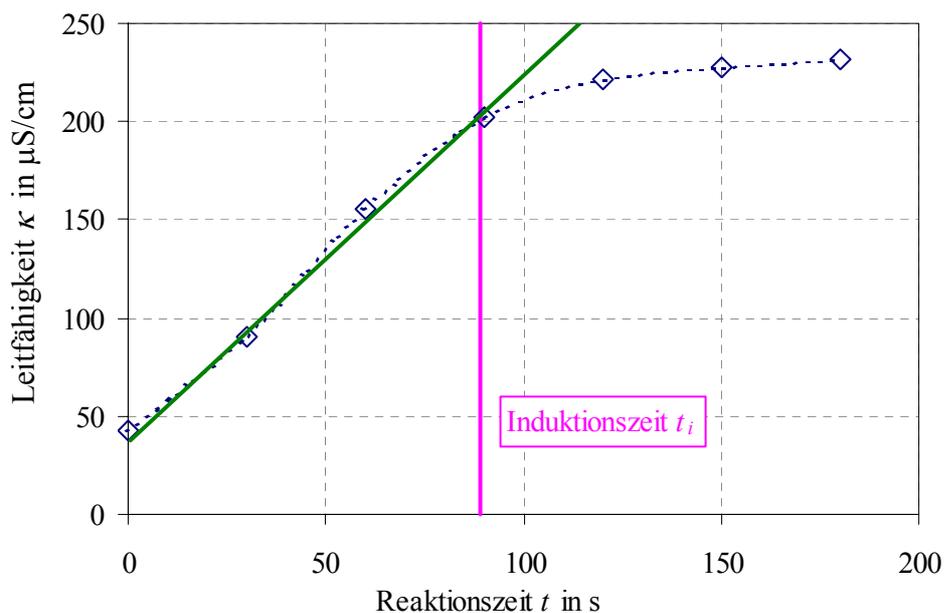


Abb. 86: Linearer Anstieg der Leitfähigkeit κ bis zur Induktionszeit t_i

Dieser linearisierte Anstieg der Leitfähigkeit ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse. Mit zunehmendem Anstieg der Leitfähigkeit nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit zu und dementsprechend die Induktionszeit ab (siehe Abb. 87).

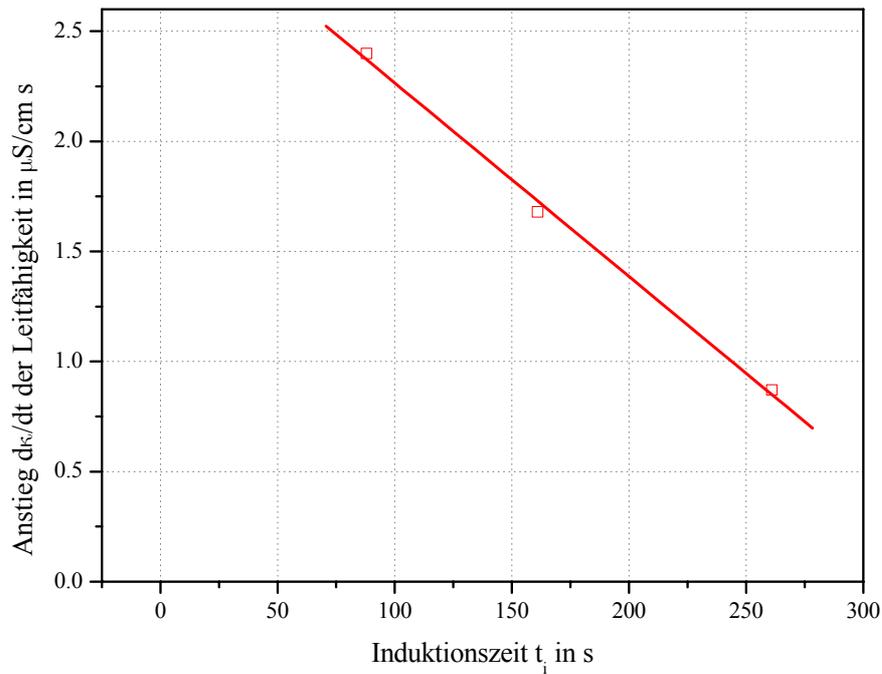


Abb. 87: Zusammenhang zwischen der Induktionszeit t_i und dem Anstieg der Leitfähigkeit κ

Im Bereich 2 der Abb. 85 geht die Leitfähigkeit wieder auf ihren Ausgangswert zurück. Die Ursache hierfür ist das Partikelwachstum (Entfernung der hydrolysierten Monomere aus der Lösung bei gleichzeitiger Bildung von Hydroxidionen, vgl. Gleichungen (43) - (48), S. 51ff. Die entstehenden ionisierten Monomere sind nur kurze Zeit als Ionen in der Lösung stabil. Sie kondensieren mit anderen Ionen gleicher Art zu Dimeren, die dann weiter zu Partikeln polymerisieren und deshalb aus der Lösung ausfallen. Die gebildeten Partikel wachsen aufgrund der dann noch in der Reaktionslösung vorhandenen Monomere zu größeren Partikeln heran, bis alle aus der Hydrolyse entstandenen Monomere aus der Lösung verschwunden sind. Der ausgefallte Feststoff hat keinen Einfluss mehr auf die Leitfähigkeit. Diese nimmt damit ab, sodass erneut nur noch die Ionen des dissoziierten Wassers und die Ammoniumionen in der Lösung vorliegen.

Der Abschnitt 2 wird vom Partikelwachstum dominiert, d. h. die durch weitere Hydrolyse bereitgestellten unlöslichen Monomere Q_0^2 reagieren mit den entstandenen größeren Clustern zu kugelförmigen Partikeln. Die Keimbildung geht aufgrund des Abbaus von TEOS zurück und kommt schließlich entsprechend der Abbaureaktion völlig zum

Erliegen. In der Lösung vorliegende ionisierte Monomere werden durch Partikelwachstum an der Oberfläche der Partikel gebunden und verschwinden somit aus der Lösung. Dadurch kommt es zum Abfall der Leitfähigkeit.

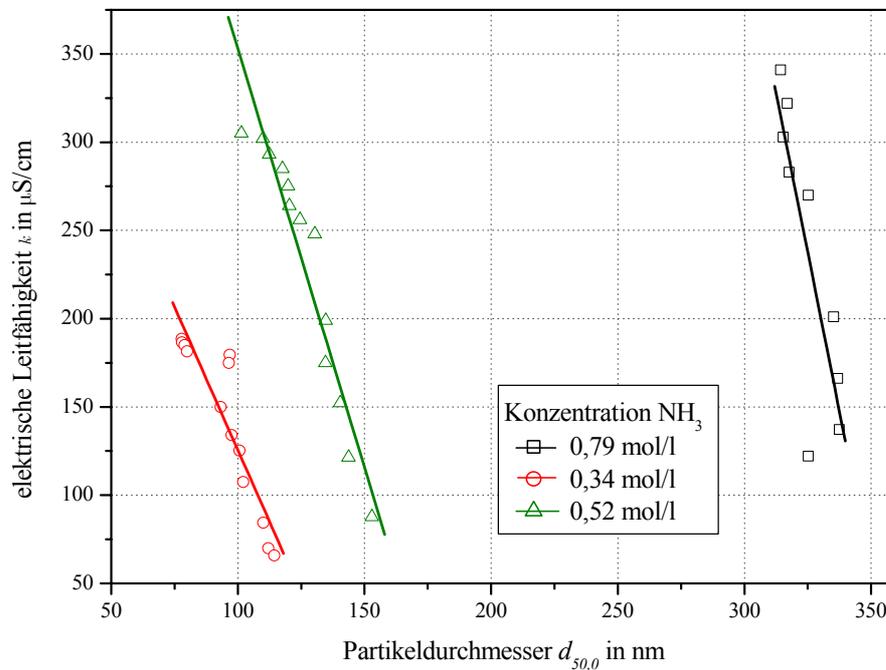


Abb. 88: Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser $d_{50,0}$ und Leitfähigkeit im Abschnitt 2 (Abb. 85) bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (siehe Abschnitt 4.4)

Die Abb. 88 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit bei zunehmender Partikelgröße für die Versuche bei verschiedener Katalysatorkonzentration (siehe Tabelle 10). Dabei nimmt die Leitfähigkeit bis zum Erreichen des Minimums linear mit der zunehmenden Partikelgröße ab. Die Partikelgröße verhält sich damit in diesem Abschnitt der Messkurve proportional zur Leitfähigkeit. Die Tabelle 31 zeigt die Funktionen für die bei den drei Versuchen vorliegenden Gleichungen und die jeweiligen Katalysatorkonzentration.

Tabelle 31: Katalysatorkonzentration und Funktion zur Beschreibung der Veränderung der Leitfähigkeit in Abb. 88 (κ in $\mu\text{S/cm}$; d_{50} in nm)

Katalysatorkonzentration c_{NH_3} in mol/l	linearisierte Funktion im Reaktionsabschnitt 2	Korrelationskoeffizient R
0,79	$\kappa = -7,211 d_{50,0} + 2581,3$	0,829
0,52	$\kappa = -4,744 d_{50,0} + 827,4$	0,957
0,34	$\kappa = -3,245 d_{50,0} + 450,1$	0,913

Entsprechend dieser Gleichungen nimmt die Leitfähigkeit der Lösung während der Reaktion mit steigenden Katalysatorkonzentrationen immer schneller ab, die Partikelwachstumsgeschwindigkeit nimmt also bei einem stärker negativen Anstieg zu. Dies korreliert mit dem in den Abschnitten 4.4 und 5.1.3 beschriebenen Einfluss der Katalysatormenge auf den Wachstumsprozess bzw. den Abbau / Umsatzes des Ausgangsstoffes

TEOS. Dies zeigt erneut, dass die das Partikelwachstum bestimmende Reaktion die Hydrolysereaktion darstellt. Diese liefert das für die Erhöhung der Leitfähigkeit im wesentlichen verantwortliche Monomer Q_0^1 , was zunächst zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit der Suspension führt. Reagiert dieses Monomer nachfolgend zu dem nicht mehr löslichen Monomer Q_0^2 und im Anschluss dazu zu größeren Clustern und Partikeln, nimmt die Leitfähigkeit der Suspension wieder ab, wenn durch den fortschreitenden Abbau des TEOS keine neuen Q_0^1 -Monomere bereitgestellt werden. Die aus der Linearisierung der Leitfähigkeit in den Reaktionsabschnitten 1 und 2 ermittelten Kennwerte sind damit geeignet den Partikelbildungsvorgang bei der Sol-Gel-Synthese von Siliziumdioxidpartikeln zu beschreiben.

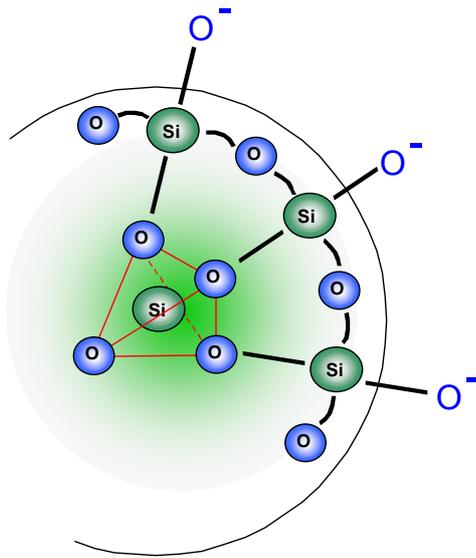


Abb. 89: Stabilisierung der SiO₂-Partikel

Im Abschnitt 3, Abb. 85 schließlich kommt es zu einer Deprotonierung der äußeren Hydroxylgruppen an den gebildeten Partikeloberflächen in basischer Umgebung. Es entsteht eine negative Ladung der Partikeloberfläche, wodurch eine elektrostatische Stabilisierung der Partikel durch gleichsinnige Ladungen eintritt (siehe Abb. 89). Dadurch kommt es zu einem erneuten, wenn auch nur geringem Anstieg der Leitfähigkeit, der jedoch nicht mehr im Zusammenhang mit der Partikelbildung der SiO₂-Partikeln steht.

6 Simulation der Dynamik des Partikelbildungsprozesses

6.1 Populationsbilanz mit einfachem Keimbildungs- und Wachstumskern

Partikuläre Produkte treten nur sehr selten mit einer einzigen Partikelgröße auf. In der Mehrzahl der Fälle liegen sie als polydisperse Partikelgrößenverteilungen vor. Zwei Arten von Partikelgrößenverteilungen werden üblicherweise zur Beschreibung der Eigenschaften der Verteilung benutzt: die Partikelgrößenverteilungsdichte $q_r(d)$ und die Partikelgrößenverteilung $Q_r(d)$.

Die Partikelgrößenverteilung $Q_r(d)$ beschreibt die Mengenanteile der Art r der Partikel, die kleiner als die vorgegebenen Partikelgrößen $d_1, d_2 \dots d_i$ sind. Die Partikelgrößenverteilung $Q_r(d)$ ist dabei die Summe der einzelnen Mengenanteile $\mu_{i,r}$. Weiterhin gelten die Normierungsbedingungen:

$$Q_r(d) = 0 \text{ für } d \leq d_u$$

$$Q_r(d) = 1 \text{ für } d \geq d_o$$

Dabei beschreibt d_u die kleinste (untere) und d_o die größte (obere) Partikelgröße. Weiterhin ist die Funktion stetig und monoton steigend (TOMAS, 2005).

Die Partikelgrößenverteilungsdichte $q_r(d)$ berechnet sich damit durch Differentiation der Partikelgrößenverteilung $Q_r(d)$.

$$q_r(d) = \frac{dQ_r(d)}{d(d)} \tag{152}$$

Die jeweils betrachtete Mengenart wird dabei durch den Index r gekennzeichnet. Von praktischer Bedeutung sind die beiden Mengenarten Masse oder Volumen ($r = 3$) und Anzahl ($r = 0$).

Während der Bildung der SiO₂-Partikel und des sich anschließenden Wachstums sind die Partikelgrößenverteilungen in der Suspension einer stetigen Veränderung unterworfen. Durch die Keimbildung nehmen die Mengenanteile zunächst in den unteren Partikelklassen stark zu. Durch das anschließende Partikelwachstum verschieben sich die Mengenanteile dann zunehmend zu den höheren Klassen. Dabei ist von sehr großem Interesse, wie diese zeitliche Änderung der Partikelgrößenverteilung vonstatten geht. Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit oder der Partikelstabilität vom Partikeldurchmesser spielt eine entscheidende Rolle beim Verhalten der Partikel während des Wachstumsprozesses.

Um diese zeitlichen Veränderungen der Partikelpopulation infolge der Wachstumsreaktion im Stöber-Prozess beschreiben zu können, wurde die Methode der Populationsbilanzierung ausgewählt. Die in der Kristallisationstechnik auch als Kornzahlbilanz bezeichnete Methode greift das Konzept von Massen- oder Energiebilanzen auf und ver-

wendet es zur Beschreibung der Änderung der Partikelanzahl und der Partikelgröße in einer Anzahl von Partikelklassen und in einem bestimmten Reaktionsvolumen.

Die Formulierung der Anzahlbilanz basiert dabei auf einer auf die Konzentration normierten Partikelgrößenverteilungsdichte q_n , die wie folgt definiert ist:

$$q_n(d) = q_0(d) \cdot C_n = \underbrace{\frac{\Delta(n/n_{ges})}{\Delta d}}_{q_0(d)} \cdot \underbrace{\frac{n_{ges}}{V}}_{C_n} \quad (153)$$

mit:

$q_0(d)$ Partikelgrößenverteilungsdichte der Mengenart Anzahl $r = 0$

C_n Anzahlkonzentration je Volumeneinheit V

n Partikelanzahl je Partikelklasse

n_{ges} Gesamtpartikelanzahl

Die auf die Konzentration normierte Partikelgrößenverteilungsdichte $q_n(d)$ gibt somit die Zahl der Partikel je Klassenbreite in einem Kubikmeter Suspension an (MERSMANN, 2005). Die Einheit lautet:

$$C_{n,i}(d) = \frac{\text{Anzahl der Partikel}}{m^3 \text{ Suspension} \cdot m \text{ Klassenbreite}} \quad (154)$$

Für einen Rührreaktor, wie er für die Wachstumsversuche der SiO₂-Partikel genutzt wurde, gilt damit der folgende allgemeine Erhaltungssatz für die Partikelpopulation:

$$\frac{\partial [C_{n,i}(d)]}{\partial t} = - \frac{\partial [W \cdot C_{n,i}(d)]}{\partial d} - C_{n,i}(d) \cdot \frac{\partial V}{V \partial t} - D(d) + B(d) - \sum_i \frac{C_n(i) \cdot \dot{V}(i)}{V} = 0 \quad (155)$$

Entsprechend der Stoffbilanz für einen diskontinuierlichen Rührreaktor (DSTR) mit konstantem Volumen (BUDDE, 1985) beschreibt der Ausdruck $\partial q_0(d) / \partial t$ die zeitliche Änderung der Partikelgrößenverteilungsdichte. Der Ausdruck $\partial (W \cdot C_{n,i}(d)) / \partial d$ beschreibt das Inkrement der Partikel, die aufgrund der Wachstumsgeschwindigkeit W in den Bereich der Partikelklasse $d(d)$ hineinwachsen oder ihn verlassen. Die Wachstumsgeschwindigkeit W ist dabei wie folgt definiert:

$$W = \frac{d(d)}{dt} \quad (156)$$

Zeitliche Änderungen des Reaktorvolumens werden durch den Ausdruck:

$$C_{n,i}(d) \cdot \frac{\partial V}{V \partial t} \quad (157)$$

berücksichtigt. Im vorliegenden Fall findet dieser Ausdruck keine Berücksichtigung, da während der Reaktion von einem konstanten Volumen ausgegangen werden kann. Die Größen $B(d)$ und $D(d)$ bezeichnen Entstehungs- („Birth“) und Abbau- („Death“) Geschwindigkeiten, wie sie u.a. durch Partikelbildung, Agglomerations- und Bruch- bzw. Abriebvorgänge entstehen können. Für das einfache Wachstumsmodell wurde auf Abbaubegriffe, wie z.B. Abrieb oder Bruch verzichtet, da während der Versuche kein Partikelabrieb oder Partikelbruch beobachtet werden konnte.

Die Summe aller in den Reaktor ein- und austretenden Partikelströme wird schließlich durch den Ausdruck $\sum_i C_n(i) \cdot \dot{V}(i) / V$ beschrieben. Dieser Term ist insbesondere für kontinuierliche Reaktionsapparate interessant, wird jedoch in dem betrachteten Fall eines diskontinuierlichen Prozesses ohne die Zuführung von Keimpartikeln ebenfalls gleich Null gesetzt.

Damit verkürzt sich das Bilanzmodell für die Populationsbilanz mit einfachem Keimbildungs- und Wachstumsterm folgendermaßen:

$$\frac{\partial C_{n,i}(d)}{\partial t} = \frac{\partial (W \cdot C_{n,i}(d))}{\partial d} + B_0 \quad (158)$$

mit:

$C_{n,i}(d)$	Anzahlkonzentration je Volumeneinheit in $1/\text{m}^4$
W	Wachstumsgeschwindigkeit in $\mu\text{m}/\text{s}$
∂d	Klassenbreite in μm
B_0	Keimbildungsgeschwindigkeit einer inkrementellen Größenklasse ∂d bezogen auf ein Reaktionsvolumen in $\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$

Als Bildungsterm wird dabei zunächst nur die Keimbildung berücksichtigt, durch die Partikel für die unteren Partikelklassen bereitgestellt werden. Das sich anschließende Partikelwachstum vollzieht sich in diesem Wachstumsmodell nur infolge der Wachstumsgeschwindigkeit W , welche die zeitliche Zunahme des Partikeldurchmessers beschreibt. Agglomeration wird ausgeschlossen.

Die Wachstumsgeschwindigkeit W ist als eine Längenänderung des Partikels über einen bestimmten Zeitintervall definiert, wobei für das untersuchte System der Partikeldurchmesser gewählt wurde. Die Wachstumsgeschwindigkeit W kann dabei aus der Partikelgrößenverteilung bestimmt werden. Diese Methode (Cumulative Crystal Size Distribution Method) wurde von MISRA und WHITE (1971) benutzt, um die Kristallisationskinetik von Aluminiumhydroxid in einem diskontinuierlichen Rührreaktor mit Keimpartikeln zu bestimmen.

Da die gemessenen Partikelgrößenverteilungen mit fortlaufender Wachstumsreaktion nahezu parallel verschoben auftraten, gingen MISRA und WHITE von einem partikelgrößenunabhängigen Wachstum aus, was bedeutet, dass die kleineren Partikel genauso schnell wachsen wie die größeren (siehe Abb. 90).

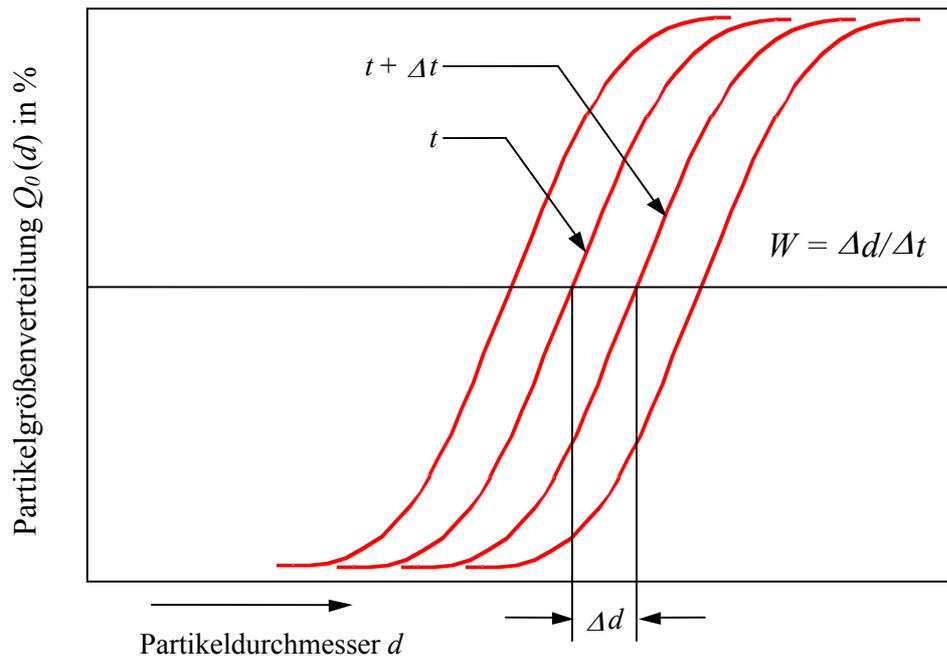


Abb. 90: Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit W aus Messwerten der Partikelgrößenverteilung (MYERSON, 1993)

Der Partikelwachstumsterm kann bei einem solchen Verhalten als der Wachstumsterm einer charakteristischen Partikelgröße ausgedrückt werden, wobei insbesondere der mittlere Partikeldurchmesser $d_{50,0}$ verwendet wird. Die Wachstumsgeschwindigkeit W wird damit:

$$W = \frac{d(d_{50,0})}{dt} \quad (159)$$

Eine weitere Möglichkeit, die Kinetik der Keimbildung und des Partikelwachstums zu beschreiben, ist die Anwendung von empirischen Potenzgesetzen wie sie aus der Reaktionstechnik bekannt sind. Danach kann nach Randolph und Larson (MYERSON, 1993) das Partikelwachstum wie folgt beschrieben werden:

$$W = k_G \Delta c^g \quad (160)$$

Dabei ist Δc die absolute Übersättigung der Lösung, also die Differenz zwischen der Sättigungskonzentration c^* und der tatsächlichen Konzentration c . Die kinetische Ordnung der Wachstumsreaktion g liegt gewöhnlich im Bereich von 1-2.

Die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_G ist abhängig von der Temperatur. Für den Wachstumsprozess der SiO_2 -Partikel wurde zunächst von einer vom Partikeldurchmesser unabhängiger Wachstumsgeschwindigkeit ausgegangen.

Obwohl diese Wachstumsgeschwindigkeit nur eine erste Näherung an den tatsächlichen Wachstumsprozess darstellt, kann sie im Falle der SiO_2 -Partikel verwendet werden, da diese häufig mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilung vorliegen und das Wachstum der gesamten Partikelgrößenverteilung entsprechend der Messungen mit dynamischer

Lichtstreuung auch nahezu gleich schnell für alle Partikelklassen abläuft. Das ergibt näherungsweise eine parallele Verschiebung der Größenverteilung ohne wesentliche Änderung der Steilheit (siehe Abb. 91).

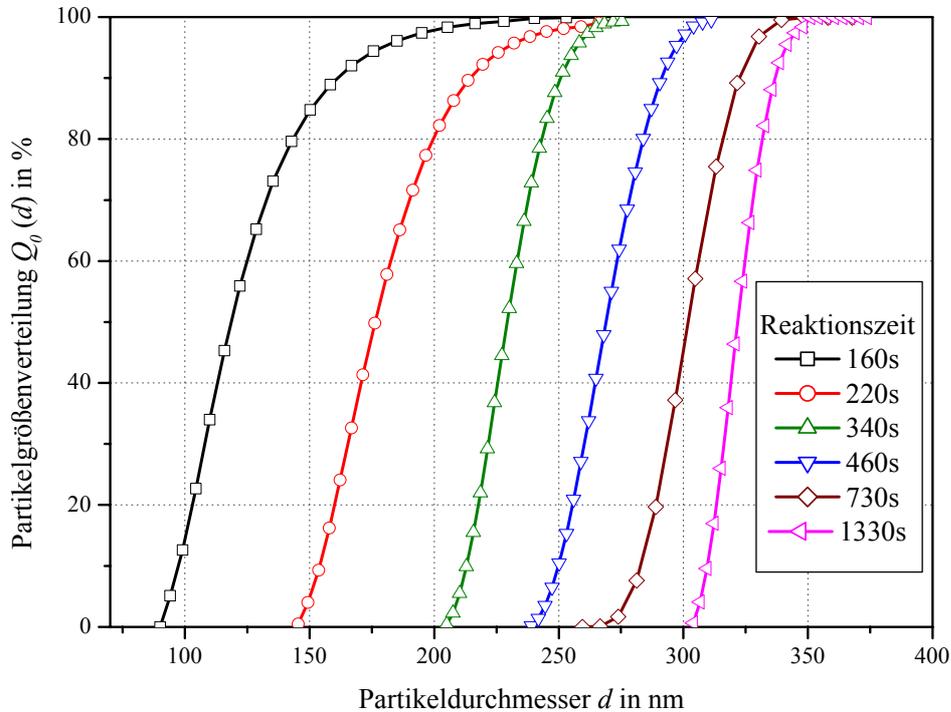


Abb. 91: Messwerte für die Veränderung der Partikelgrößenverteilung $Q_0(d)$ beim Wachstumsprozess der SiO_2 -Partikel bei $0,79 \text{ mol/l NH}_3$ (vgl. Abschnitt 4.4)

Die Wachstumsgeschwindigkeit W wurde in diesem Keimbildungs- und Wachstumsmodell aus der Änderung des mittleren Partikeldurchmessers $d_{50,0}$ als empirischer Ansatz bestimmt:

Die experimentellen Daten der mittleren Partikelgröße $d_{50,0}$ über die Zeit wurden dazu in dem Bereich des Partikelwachstums mit einer logarithmischen Funktion angepasst. Diese logarithmische Wachstumsfunktion ist die Folge der Abbaureaktion des Ausgangsstoffes TEOS, die als Abhängigkeit erster Ordnung abläuft. Wie Abb. 92 zeigt, liegt dabei eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten und der angepassten logarithmischen Funktion vor. Das Bestimmtheitsmaß R^2 zwischen der angepassten Funktion und den Messwerten Abb. 92 beträgt 0,9846.

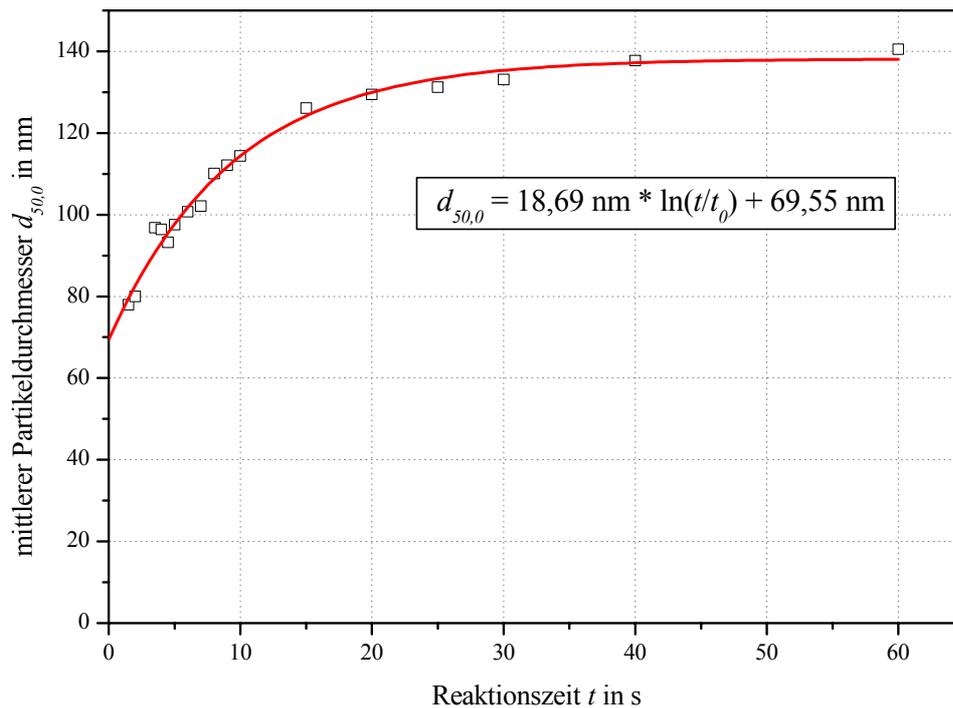


Abb. 92: Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit W am Beispiel eines Versuches mit einer Katalysatorkonzentration NH_3 von $0,52 \text{ mol/l}$

Die mittlere Partikelgröße zur Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit mit der Zeit kann damit für den gesamten Reaktionsverlauf empirisch wie folgt bestimmt werden:

$$d_{50,0} = A \cdot \ln(t/t_0) + B \quad (161)$$

mit:

A reaktionsparameterabhängige Konstante in nm

B reaktionsparameterabhängige Konstante in nm

t Reaktionszeit in s

t_0 Bezugszeit in s

$d_{50,0}$ mittlere Partikelgröße der Anzahlverteilung in nm

Die Wachstumsgeschwindigkeit W wird damit wie folgt berechnet:

$$W = \frac{d[A \cdot \ln(t/t_0) + B]}{dt} \quad (162)$$

Die Tabelle 32 zeigt die von den Reaktionsparametern abhängigen Konstanten und die ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten W für die untersuchten Reaktionsbedingungen und modellierten Experimente. Für diese Untersuchungen und die Modellierung der Partikelbildung wurden zum Vergleich nur Experimente mit Veränderung der Katalysatormenge und dessen Einfluss auf die Veränderungen der Reaktionsbedingungen und

die Partikelbildung berücksichtigt. Die anderen Versuchparameter wie Temperatur, Übersättigung, Lösungsmittel usw. können sinngemäß untersucht werden.

Tabelle 32: Reaktionsparameter, logarithmische Funktionsgleichung des Partikelwachstums der mittleren Partikelgröße d_{50} und dazugehörige Wachstumsgeschwindigkeit W

Parameter	Katalysatorkonzentration NH_4OH in mol/l		
	0,79	0,52	0,34
Konzentration H_2O in mol/l	21,73	21,78	19,16
Konzentration TEOS in mol/l	0,24	0,24	0,24
Konzentration Lösungsmittel in mol/l	9,18	9,38	10,95
relative Übersättigung S	40	40	40
Reaktionstemperatur in °C	25	25	25
Reaktionsparameter A in nm	46,48	21,97	18,69
Reaktionsparameter B in nm	231,99	90,15	69,55
Gültigkeitsbereich	$\leq t = 10$ min	$\leq t = 30$ min	$\leq t = 60$ min
Hydrolysegeschwindigkeit k_H in 1/min	0,421	0,141	0,107
Wachstumsgeschwindigkeits- funktion $W(t) =$	$46,48 \text{ nm} \cdot \frac{1}{t}$	$21,97 \text{ nm} \cdot \frac{1}{t}$	$18,69 \text{ nm} \cdot \frac{1}{t}$

Der Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit W ist in der Abb. 93 dargestellt. Entsprechend der gemessenen Partikeldurchmesser nimmt W in den ersten Minuten sehr schnell ab. Bei den Katalysatorkonzentrationen NH_3 von 0,79 mol/l und von 0,52 mol/l ist zu beachten, dass das Partikelwachstum bereits nach 10 bzw. 30 Minuten endete, da der gesamte Ausgangsstoff durch die hohe Ammoniakmenge und der damit verbundenen schnellen Wachstumsreaktion sowie des großen Partikeldurchmessers bereits aufgebraucht war.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit B_0 wurde entsprechend des Ansatzes aus Abschnitt 5.2 (Abb. 81, S.144) bestimmt (NAGAO, 2000). Danach bilden sich bis zum Ende der Reaktion (0,79 mol/l NH_3 : 10 min, 0,52 mol/l NH_3 : 30 min) Partikelkeime in der Lösung. Diese lange Keimbildungsperiode war bereits zuvor von BOGUSH und ZUKOSKI beschrieben worden (BOGUSH, 1991).

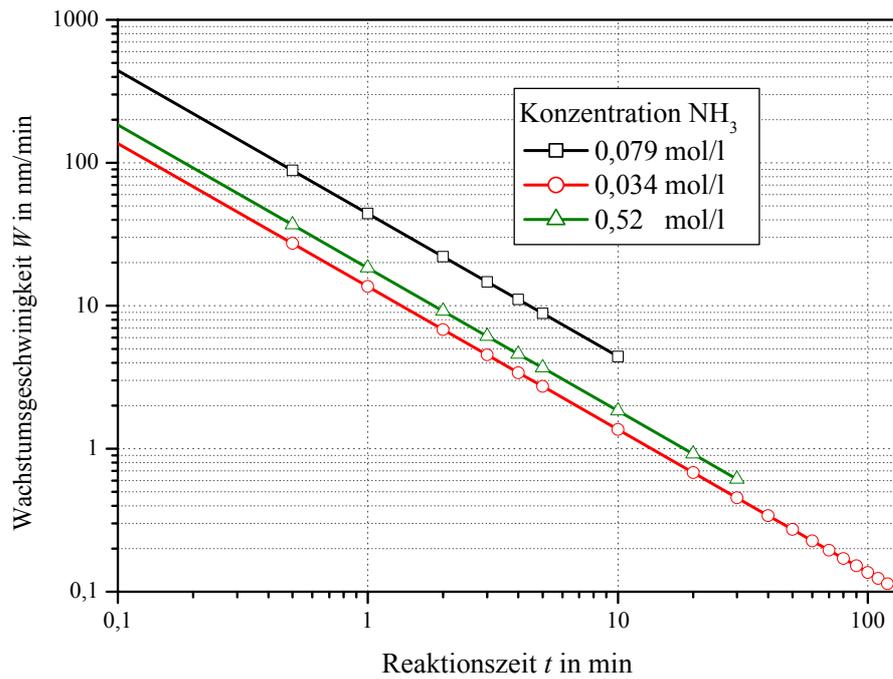


Abb. 93: Verlauf der vom Durchmesser unabhängigen Wachstumsgeschwindigkeit W während der Reaktionszeit

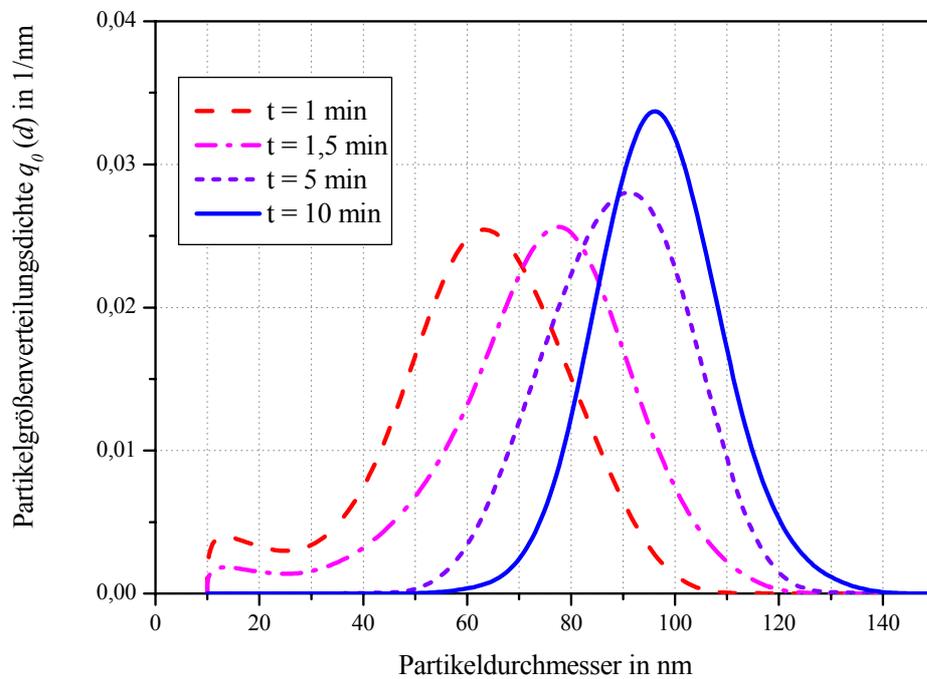


Abb. 94: Beispiel für die Berechnung der Veränderung der Partikelgrößenverteilungsdichte $q_0(d)$ mit MATLAB (Modell mit Agglomerationskern für Katalysatorkonzentration von NH_3 0,34 mol/l, vgl. 6.2)

Zur Modellierung der dynamischen Partikelbildungs- und -wachstumsprozesse wurde das Programm MATLAB verwendet. Die zugehörigen Berechnungsroutinen sind im Anhang dargestellt. Abb. 94 zeigt beispielhaft den Verlauf der Partikelgrößenverteilungsdichte als Ergebnis einer Modellierung mit der Katalysatorkonzentration NH_3 von 0,34 mol/l.

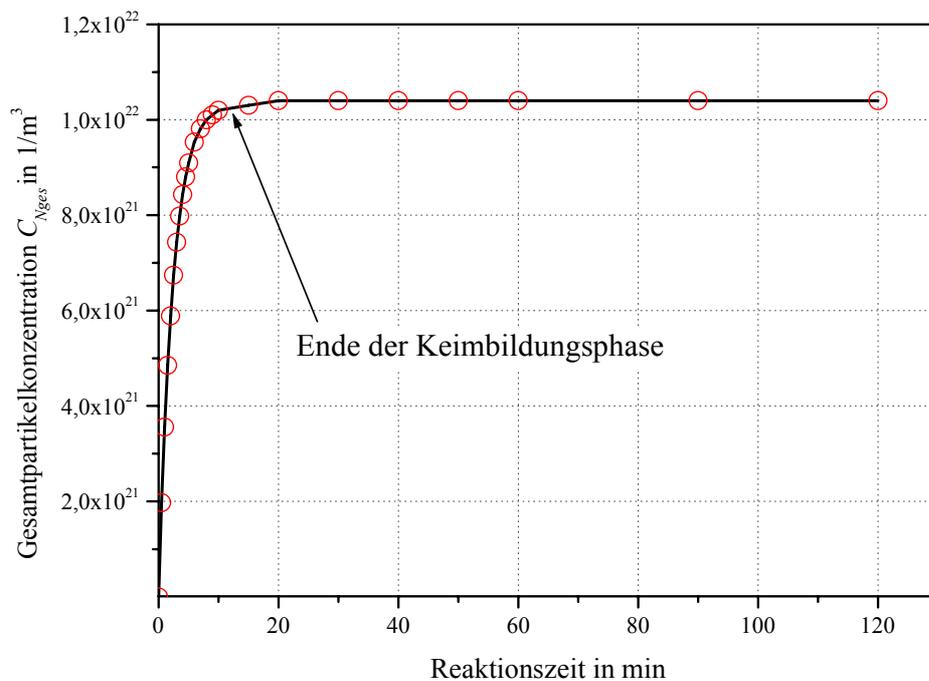


Abb. 95: Gesamtpartikelanzahl bei der Modellierung mit Keimbildungs- und Partikelwachstums-term

Wie die Abb. 95 zeigt, steigt die Gesamtpartikelkonzentration $C_{N_{ges}}$ in der Berechnung durch die einsetzende Keimbildung zunächst sehr schnell an. Mit Ende der Keimbildungsphase bleibt die Gesamtpartikelanzahl der Modellierung dann konstant, da keine Agglomeration stattfindet.

Den Vergleich der Messwerte des Wachstumsexperiments bei 0,39 mol/l NH_3 (vgl. Abschnitt 4.4), mit den Werten die nach dem einfachen Keimbildungs- und Wachstumsmodell berechnet wurden, zeigt die Abb. 96. Die Darstellung zeigt dabei jeweils eine Partikelgrößenverteilung zu Beginn der Reaktion ($90s = 1,5$ min), im mittleren Bereich der Wachstumsphase ($1200s = 20$ min) und nach Abschluss des Wachstumsprozesses bei $7200s = 120$ min). Wie die Abb. 96 zeigt, ist die Übereinstimmung der Messwerte und der berechneten Daten relativ gering. Dies hat seine Ursache zunächst in der Modellannahme eines Keimbildungs- und Wachstumsprozesses, wie er von LA MER und Dinegar postuliert wurde (LAMER, 1950). Dieses Modell geht von einer sehr kurzen Keimbildungsphase aus, welche idealerweise gleich einem Dirac-Impuls zu einem Zeitpunkt eine Anzahl identischer Keime produziert. Ist dies der Fall und wird eine Agglo-

meration ausgeschlossen, liegt im weiteren Verlauf des Wachstums für alle Partikel der gleiche Ausgangszustand vor, so dass eine enge Partikelgrößenverteilung, wie sie die experimentellen Daten in Abb. 96 zeigen, erhalten bleibt.

Wie die Untersuchungen von BOGUSH (1991), BOUKARI (1997) und GREEN (2003) jedoch gezeigt haben, liegt häufig auch 60 min nach Reaktionsbeginn eine TEOS-Konzentration in der Lösung vor, welche die kritische Übersättigung überschreitet, so dass auch zu diesem Zeitpunkt der Reaktion noch von Keimbildung ausgegangen werden muss. Dieser lange Keimbildungsprozess führt jedoch bei Verwendung eines vom Partikeldurchmesser unabhängigen Partikelwachstumstermes zu einer starken Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung, da die zu einem späteren Zeitpunkt entstandenen Partikelkeime nicht die gleiche Zeit für das Partikelwachstums haben wie die zu einem frühen Zeitpunkt der Reaktion gebildeten Partikel. Dies wird in der Abb. 96 veranschaulicht. Die Breite der berechneten Verteilungen ist im Vergleich zu den experimentellen Daten deutlich größer. Die mittleren Partikeldurchmesser $d_{50,0}$ und damit die daraus bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit W erreichen zwar in etwa die Lage der experimentellen Daten. Größere und kleinere Partikeldurchmesser weichen jedoch erheblich von diesem Mittelwert ab.

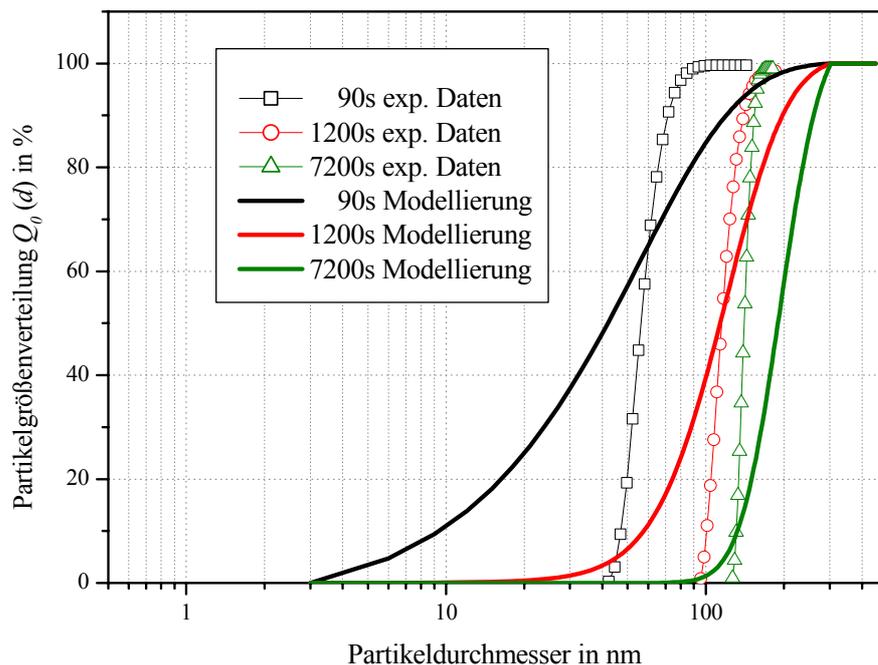


Abb. 96: Vergleich der Modellierung der Partikelgrößenverteilung $Q_0(d)$ mit den experimentellen Daten für eine Katalysatorkonzentration $c_{NH_3} = 0,34 \text{ mol/l}$ (Populationsbilanz mit Keimbildungs- und Wachstumsterm)

Eine Möglichkeit, das Modell mit Keimbildungs- und Partikelwachstumsterm auf diese realistischeren Prozessbedingungen anzupassen, ist die Verwendung eines partikelgrö-

Benabhängigen Wachstumsterms. Dabei wird berücksichtigt, dass größere Partikel langsamer wachsen als kleine Partikel und das gilt insbesondere für sehr kleine Partikelkerne. Eine solche Modellvorstellung stützen Zeta-Potential-Messungen aus durchgeführten Experimenten (Abb. 61) und aus der Literatur (NAGAO, 2004). Sie zeigen, dass das Zeta-Potential der Partikel mit steigendem Partikeldurchmesser zunimmt und so eine zunehmende Partikelstabilisierung mit wachsendem Durchmesser eintritt. Diese Stabilisierung vermindert jedoch das Partikelwachstum, so dass von einer Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit W mit zunehmendem Partikeldurchmesser ausgegangen werden kann. Deshalb wurde die Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit wie folgt modifiziert:

$$W_i = A \cdot \frac{1}{t} \cdot A_d \cdot \frac{1}{d_i} \quad (163)$$

wobei:

- W_i die Wachstumsgeschwindigkeit für die Partikelklasse i in m/s,
 A der Wachstumsfaktor (1. Ableitung der angepassten $d_{50,0}$ -Funktion in m)
 t die Reaktionszeit in s,
 A_d ein Anpassungsfaktor mittl. Partikelgröße $A_d = 55$ nm und
 d_i der Partikeldurchmesser der Klasse i in m ist.

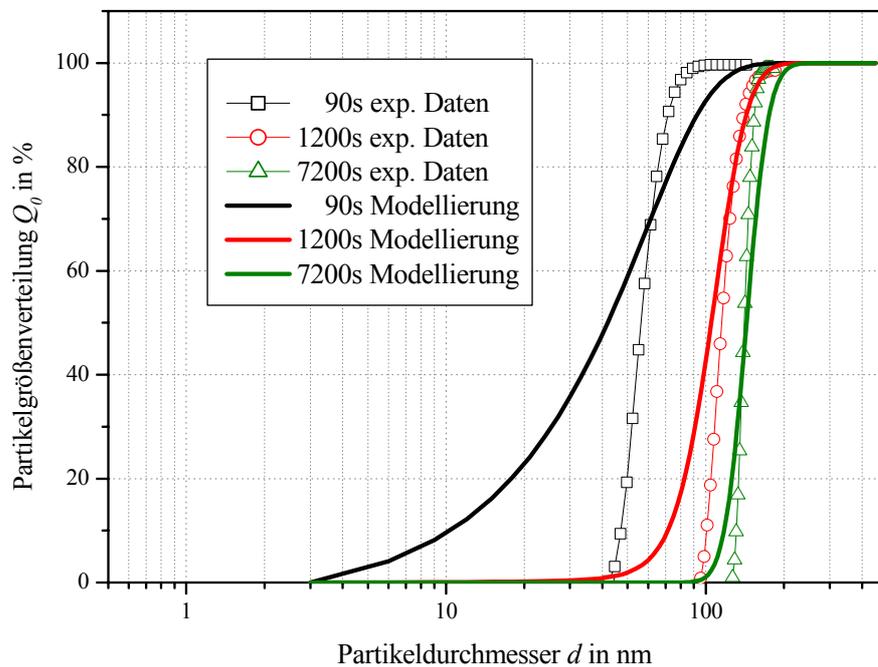


Abb. 97: Vergleich der Modellierung der Partikelgrößenverteilung $Q_0(d)$ mit Messergebnissen für eine Katalysatorkonzentration $c_{NH_3} = 0,34$ mol/l (Populationsbilanz mit modifiziertem Wachstumsterm)

Wie die Abb. 97 zeigt, kann durch geeignete Wahl des Anpassungsfaktors A_d die Übereinstimmung zwischen Modell- und Messwerten erheblich verbessert werden. Insbe-

sondere bei längerer Reaktionszeit und bei der Endpartikelgrößenverteilung ist nun eine gute Übereinstimmung vorhanden. Weiterhin ist zu beachten, dass bei den experimentellen Untersuchungen eventuell vorhandene sehr kleine Partikel im Bereich von 10 nm - 30 nm bei Vorhandensein größerer Partikel nicht erfasst werden, da die Intensität ihrer Streuspektren zu gering ist, so dass sich hier in der Realität durchaus eine Abweichung von den dargestellten Messwerten ergeben kann.

6.2 Populationsbilanz mit Agglomerationskern

Neben dem beschriebenen empirischen Ansatz zur Beschreibung des Partikelwachstums ist es auch möglich, den Partikelbildungs- und -wachstumsprozess durch einen physikalisch zu beschreibenden Agglomerationsprozess zu modellieren.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle oder Partikel hängt dabei in der Realität von den folgenden Faktoren ab:

- 1.) Vorhandene Ausgangskonzentration (Monomere, Übersättigung),
- 2.) Diffusionsgeschwindigkeit der Monomere oder Ionen in der Lösung,
- 3.) Mechanismus des Monomereinbaus in das feste Gitter oder auf die Oberfläche des Partikels (Partikelwachstum, Agglomeration),
- 4.) hemmende Wirkung von Verunreinigungen, die an der Partikeloberfläche adsorbiert werden können oder stabilisierende Einflüsse auf den Partikel (elektrostatische oder sterische Abstoßung).

Um diese Einflüsse besser bei der Simulation der dynamischen Partikelbildungs- und -wachstumsprozesse berücksichtigen und widerspiegeln zu können, wurden die vorhandenen Partikelwachstums- und Agglomerationsmodelle auf ihre Anwendbarkeit untersucht und ein Modell von NAGAO ausgewählt (NAGAO, 2000). Die aufgestellten Populationsbilanzgleichungen und die Berechnung der Keimbildungs- und Agglomerationskerne wurde mit der numerischen Berechnungssoftware MATLAB durchgeführt.

Dieses Agglomerationsmodell wurde bereits zusammenfassend in den Gleichung (99) ff. dargestellt und soll hier noch einmal ausführlicher erläutert werden.

Bei Verwendung einer kontinuierlichen Form der Partikelgrößenverteilung kann die Populationsbilanzgleichung folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{\partial C_{n,i}(V)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_{V_{min}}^V K(V', V - V') C_{n,i}(V') C_{n,i}(V - V') dV' - C_{n,i}(V) \int_{V_{min}}^V K(V, V') C_{n,i}(V') dV' + \delta \cdot B_0(t) \quad (99)$$

mit:

$C_{n,i}(V)$	Anzahlkonzentration je Klasse i der Partikel mit dem Volumen V
$K(V, V')$	Agglomerationskonstante der Partikel des Volumens V und V'
V_{min}	Volumen der kleinsten möglichen Partikel

δ Kronecker-Symbol $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = j \\ 0 & \text{falls } i \neq j \end{cases}$

$B_0(t)$ Bildungsgeschwindigkeit der Primärpartikel

Da beim Agglomerationsprozess das Volumen des Agglomerates die Summe der Volumina der Primärpartikel darstellt, bezieht sich die Populationsbilanz (Gl.(99)) auf das Partikelvolumen. Bei Verwendung von Partikelradien hat die Populationsbilanzgleichung die folgende Form:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_n(r_i)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_{r_{min}}^{r_i} K(r_j, \sqrt[3]{r_i^3 - r_j^3}) C_n(r_j) C_n(\sqrt[3]{r_i^3 - r_j^3}) dr_j \\ & - C_n(r_i) \int_{r_{min}}^{r_{max}} K(r_i, r_j) C_n(r_j) dr_j + \delta_{i,j_{min}} \cdot B_0(t) \end{aligned} \quad (164)$$

Die Partikel werden als kugelförmig angenommen. Entsprechend der NMR-Messungen von BOUKARI, LEE und GREEN (BOUKARI, 1997; LEE, 1997; GREEN, 2003) kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass Primärpartikel mit einem minimalen Durchmesser von ca. 10 nm durch den Hydrolyseprozess des Tetraethylorthosilikates bereitgestellt werden. Damit ist die Hydrolysegeschwindigkeit des TEOS maßgeblich für die Entstehungsgeschwindigkeit der Primärpartikel verantwortlich. Die Hydrolysegeschwindigkeit wird als Reaktion erster Ordnung dabei folgendermaßen beschrieben:

$$c_{TEOS}(t) = c_{TEOS,0} \exp(-k_h t) \quad (165)$$

Aus der zeitlich veränderlichen Konzentration an TEOS kann mit Hilfe des molaren Volumens die Anzahlkonzentration der Primärpartikel $B_0(t)$ berechnet werden.

$$B_0(t) = \frac{c_{TEOS}(t) V_M}{V_{min}} \quad (166)$$

wobei:

V_M das molare Volumen festen Siliziumdioxids m^3/mol ,
 V_{min} das Volumen eines Primärpartikels in m^3 ,
 $c_{TEOS,0}$ die Anfangskonzentration TEOS in mol/l ist.

Die Diffusion der Partikel im Gleichgewichtszustand in der Suspension wird durch die Diffusionsflussdichte J , der Abstand der Partikel in der Suspension durch den Abstand der Partikelzentren R beschrieben.

Für Partikel der Radien r_i und r_j , die bei Kontakt miteinander agglomerieren, wird das Zentrum des Partikel r_i als Ausgangspunkt der weiteren Partikelaggregation angenommen.

$$\frac{dC_n}{dt} = J = 4\pi R^2 \left(D_{i,j} \frac{\partial C_{n,j}(R)}{\partial R} + \frac{D_{i,j}}{k_B T} \frac{\partial U_T(R)}{\partial R} C_{n,j}(R) \right) \quad (167)$$

mit:

$D_{i,j}$	Diffusionskoeffizient der Partikel
$U_T(h)$	Wechselwirkungspotential zwischen den Partikeln bei einem Abstand von R
$C_n(r_j)$	Anzahlkonzentration der Partikel mit dem Radius r_j
k_B	Boltzmann-Konstante ($1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)
R	Abstand der Zentren der Partikel
T	absolute Temperatur

Einem Oberflächenwachstum entsprechend ist die Diffusionsflussdichte J gleich der Häufigkeit der Kollisionen der Partikel des Radius r_j auf der Oberfläche eines Partikels des Radius r_i .

$$J = K_R C_n(r_i + r_j) \quad (168)$$

mit:

K_R	Reaktionskoeffizient
$C_n(r_i + r_j)$	Anzahlkonzentration der Partikel des Radius r_i in Kontakt mit Partikeln des Radius r_j

aus den Gleichungen (167) und (168) leitet NAGAO (2000) die Agglomerationskonstante K entsprechend dem Quotienten der Diffusionsstromdichte J mit der Anzahldichteverteilung q der Partikel des Radius r_j beim Abstand ∞ ab ($J/C_{n,j(\infty)}$):

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_R \exp\left(-\frac{U_T(r_i + r_j + s)}{k_B T}\right)} \quad (169)$$

$$K_D = \frac{4\pi D_{ij}}{\int_{r_i+r_j}^{\infty} \exp\left(\frac{U_T(h)}{k_B T}\right) \frac{dR}{R^2}} \quad (170)$$

Dabei ist $U_T(r_i + r_j + s)$ das Kontaktpotential zwischen den Partikeln r_i und r_j unter Berücksichtigung des repulsiven Born-Potentials U_{Born} . Dieses tritt auf, wenn sich der Abstand zwischen zwei Atomkernen bis auf wenige Bruchteile eines nm verringert. Diese starke jedoch nur auf kurzer Reichweite wirksame Abstoßung wird auf die beginnende Durchdringung der Elektronenhüllen zurückgeführt (MÖLLER, 2000). Es existieren dazu eine Reihe vereinfachter analytischer Ausdrücke (z.B. ISRAELACHVILI, 1992).

Der Wert für den Stoßparameter s , der den minimalen Abstand zwischen den Partikeln beschreibt, beträgt 0,4 - 0,5 nm (NAGAO, 2000, MÖLLER, 2000). Der Diffusionskoeffizient kann entsprechend der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. (169)) folgendermaßen berechnet werden:

$$D_{ij} = \frac{k_B T}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) \quad (171)$$

wobei

η die dynamische Viskosität der Flüssigkeit darstellt.

Da kleine Partikel schneller diffundieren als größere kann die Agglomeration kleiner Partikel nach NAGAO als oberflächenreaktionslimitiert angesehen werden. Dabei wird in dem verwendeten Modell folgende Gleichung zur Berechnung des Reaktionskoeffizienten K_R der Oberflächenreaktion benutzt:

$$K_R = k_S (r_i + r_j)^2 \quad (172)$$

mit:

k_S Geschwindigkeitskonstante der Kondensationsreaktion

Für eine Reaktion, bei der $r_j \gg r_i$ gilt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Oberfläche eines Partikels der Größe r_j .

Die für die Berechnung der Diffusionsflussdichte J notwendige potentielle Energie zwischen den Partikeln $U_T(h)$ kann als Summe des repulsiven elektrostatischen Potentials $U_R(h)$ und der attraktiven van-der-Waals-Kräfte $U_A(h)$ beschrieben werden (vgl. Abb. 10, Kap. 2; SADLER, 1995):

$$U_T(h) = -U_A(h) + U_R(h) \quad (173)$$

Zur Abschätzung des elektrostatischen Potentials $U_R(h)$ für mittlere bis konzentrierte Partikellösungen wird die folgende Gleichung (174) verwendet (VACASSY, 2000):

$$U_R(h) = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \frac{r_i r_j}{R} \psi^2 \ln \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{1}{\lambda_D} (R - r_i - r_j)\right) \right\} \quad (174)$$

mit:

ϵ_r relative elektrische Permittivität des Lösungsmittels

ϵ_0 dielektrische Permittivität im Vakuum

ψ Oberflächenpotential der Partikel

λ_D Debye-Länge

$h=L-r_i-r_j$ Oberflächenabstand der Partikel

Das van-der-Waals-Potential $U_A(h)$ zwischen den kugelförmigen Partikeln kann mit der Gleichung (175) ermittelt werden (HAMAKER, 1937):

$$U_A(h) = \frac{A_H}{6} \left\{ \frac{2r_i r_j}{R^2 - (r_i + r_j)^2} + \frac{2r_i r_j}{R^2 - (r_i - r_j)^2} + \ln \frac{R^2 - (r_i + r_j)^2}{R^2 - (r_i - r_j)^2} \right\} \quad (175)$$

mit:

A_H Hamaker-Konstante

Zur Berechnung der Agglomerationskonstante K wurden diese Ansätze in einem MATLAB-Unterprogramm zusammengefasst, welches die Gesamtkonstante K aus dem elektrostatischen Potential $U_R(h)$, dem van-der-Waals-Potential $U_A(h)$, der Oberflächenreaktionskonstante K_R und dem Diffusionskoeffizienten D_{ij} für die jeweils im Populationsbilanzmodell berechneten Partikelradien r_i und r_j bestimmt. Die dazu verwendeten MATLAB-Programme `[K_main.m]` und `[K_matrix.m]` berücksichtigen die Gleichungen (167) bis (176) und sind im Anhang dargestellt.

Dabei wurde eine Anpassung der Agglomerationskonstante im Vergleich zum Modell von NAGAO (2000) vorgenommen (siehe Gleichung (176)).

$$K_{A(i,j)} = \frac{K_{(i,j)}}{10^{(F \cdot i + F \cdot j - 2 \cdot F)}} \quad (176)$$

Diese Anpassung sorgt dafür, dass die Agglomerationskonstante für die Agglomeration großer Partikel ($> 20\text{nm}$) erheblich kleiner ist als für die Partikelkeime und kleinere Partikel (siehe Abb. 98). Dies geschieht dadurch, dass die Agglomerationskonstante K mit steigendem Partikeldurchmesser für gleich große Partikel abnimmt, für unterschiedlich große Partikel ansteigt und zwar umso mehr, je größer die Differenz der Partikeldurchmesser ist. Dadurch wird das Wachstum der SiO_2 -Partikel durch Keimbildung und anschließende Anlagerung weiterhin gebildeter Monomereinheiten an bereits bestehenden Wachstumszentren nachgestellt. Die Anpassungsvariable F bestimmt dabei das Maß, mit dem sich die Agglomerationskonstante mit steigendem Partikeldurchmesser ändert. Grund für diese Modifizierung ist die Tatsache, dass mit zunehmendem Partikeldurchmesser die Stabilität der SiO_2 -Partikel größer wird. Mit der Modifizierung der Agglomerationskonstante findet der Agglomerationsprozess auch im Modell hauptsächlich zwischen den kleinen Monomeren und Subpartikeln oder zwischen Subpartikeln und großen Partikeln statt. Dies entspricht der zunehmenden Stabilisierung der SiO_2 -Partikel im realen Prozess. Die Agglomerationskonstante für die Agglomeration zweier größerer Partikel ist jedoch im Vergleich dazu erheblich kleiner (Abb. 98), was dazu führt, dass größere Partikel praktisch nicht mehr agglomerieren und sich eine mit fortschreitendem Wachstumsprozess enger werdende Partikelgrößenverteilung ausbildet. Auch dieser Effekt liegt in dem realen Wachstumsprozess vor und konnte durch Untersuchungen bestätigt werden (vgl. 4.9; BOGUSH, 1991; NAGAO, 2004).

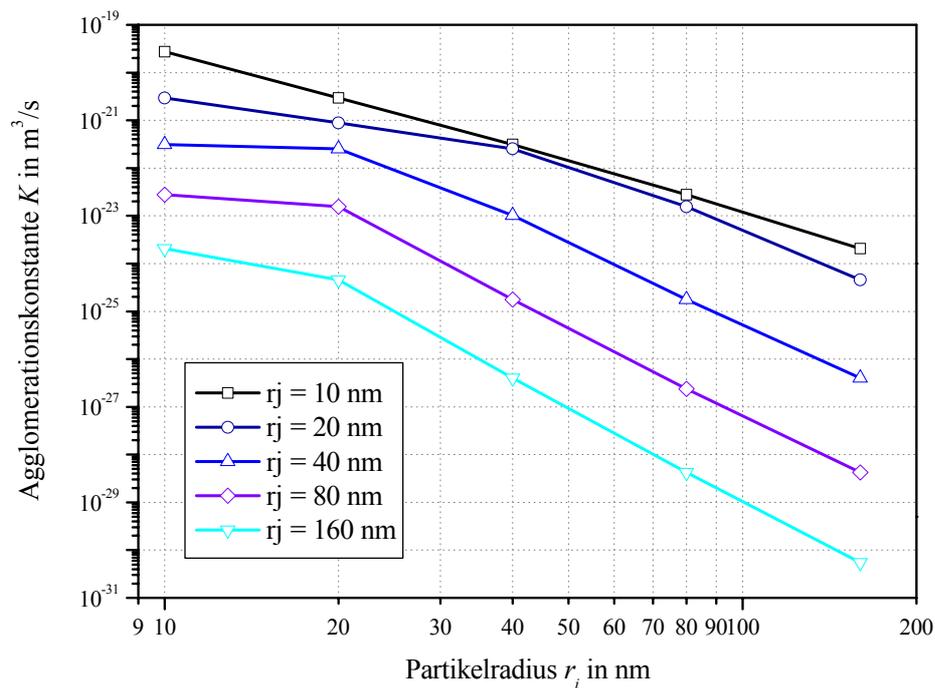


Abb. 98: Agglomerationskonstante K in Abhängigkeit vom Partikelradius der Agglomerationspartner

Zusätzlich beeinflusst ein solcher Mechanismus im realen Prozess auch die Morphologie der gebildeten Partikel, da eine Agglomeration von Monomeren und kleinen Subpartikeln untereinander und auf der Oberfläche großer Partikel eine kugelförmige, amorphe Struktur entstehen lässt, wie sie die SiO_2 -Partikel aufweisen. Würde auch eine Agglomeration großer Partikel auftreten, wäre die kugelförmige Morphologie der SiO_2 -Partikel ausgeschlossen.

Um die Differentialgleichung der Populationsbilanz numerisch lösen zu können wurde zunächst eine Diskretisierung der Verteilungsfunktion durchgeführt. Dabei wurde eine lineare Diskretisierung nach da Costa (DA COSTA, 1988) und eine geometrische Diskretisierung nach HOUNSLOW (1988) gewählt.

Da beide Methoden einige Vor- und Nachteile aufweisen, wurde untersucht, welche der Diskretisierungsmethoden im Falle der Stöber SiO_2 -Partikelsynthese besser geeignet ist, um die Veränderung der Partikelgrößenverteilung mit fortlaufender Reaktion zu modellieren.

Bei der Diskretisierung wird zunächst der kontinuierlichen Verteilung der Partikel in jedem Partikelgrößenintervall ein Klassenmittelwert („Pivot“) zugewiesen (siehe Abb. 99).

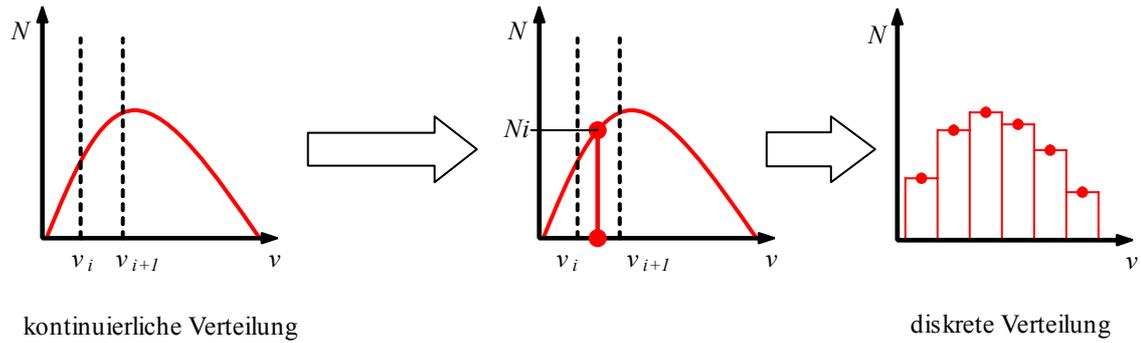


Abb. 99: Diskretisierung der Verteilungsfunktion (PEGLOW, 2006)

Bei der linearen Diskretisierung, bei der das Volumen der Agglomerate ein Vielfaches des Volumens der Primärpartikel V_0 darstellt, findet eine binäre Agglomeration unter Einhaltung des Gesamtvolumens statt. Dabei hat das kleinste Primärpartikel das Volumen V_0 , die Agglomerate sind ganzzahlige Vielfache des Primärpartikelvolumens. Jedes neu entstehende Partikel ist direkt einer neuen Partikelvolumenklasse zuzuordnen. Auf diese Weise bleibt das 0. Moment (Anzahl) und das 1. Moment (Masse) exakt erhalten, da durch die Diskretisierung keine Fehler entstehen. Die agglomerierten Partikelvolumen V_i sind ein Vielfaches des Primärpartikelvolumens V_0 .

$$V_i = i \cdot V_0 \quad (177)$$

Die Integrale der kontinuierlichen Populationsbilanzgleichung werden bei der linearen Diskretisierung durch Summen ersetzt. Damit ergibt sich die folgende diskrete Populationsbilanz für Agglomeration und Keimbildung:

$$\frac{dC_{n,i}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{j,i-1} \cdot C_{n,j} \cdot C_{n,i-j} - C_{n,i} \sum_{j=i}^{j_{max}} K_{j,i} \cdot C_{n,j} + \delta_{i,j_{min}} \cdot B_0(t) \quad (178)$$

mit:

C_n Anzahlkonzentration

j_{max} maximale Anzahl der Klassen

δ_{ij} Kronecker-Symbol $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = j \\ 0 & \text{falls } i \neq j \end{cases}$

Die Anzahl der zur Berechnung notwendigen Klassen j_{max} ist damit der Quotient des größten zu erwartenden Partikelvolumens und des Volumens der Primärpartikel (siehe Gleichung (177)). In unserem Fall (Stöber-Prozess in Ethanol) beträgt der maximal zu erwartende Durchmesser ≈ 350 nm, der Primärpartikeldurchmesser beträgt ≈ 10 nm (BOUKARI, 1997).

$$j_{max} = \frac{V_{max}}{V_0} \sim \frac{(350 \text{ nm})^3}{(10 \text{ nm})^3} = 42.875 \quad (179)$$

Da die Partikelradien in das Partikelvolumen in der dritten Potenz eingehen, ergibt sich eine Klassenanzahl von 42.875 Klassen um die gesamte Verteilung beschreiben zu können. Obwohl die lineare Diskretisierung die beste Approximation der Populationsbilanzgleichung für die Agglomeration darstellt, ist aufgrund des erheblichen numerischen Aufwandes eine deutliche Reduktion der Klassenanzahl notwendig.

Aus diesem Grund wurde von HOUNSLOW u.a. die geometrische Diskretisierung vorgeschlagen. Dabei wird die Breite des Intervalls i doppelt so groß wie die Breite des Intervalls $i-1$ gewählt. Die Primärpartikel haben wiederum das Volumen V_0 . Die Berechnung der diskretisierten Mittelwerte der Partikelklassen erfolgt nach den folgenden Gleichungen.

$$V_{i+1} = 2 \cdot V_i \quad \text{oder} \quad V_i = 2^i \cdot V_0 \quad (180)$$

Während bei der linearen Diskretisierung jedes neu entstehende Agglomerat direkt einem diskretisierten Mittelwert zuzuordnen ist, können bei der geometrischen Diskretisierung neu entstehende Partikel nicht direkt zugeordnet werden, da die entsprechende Partikelklasse in dem diskretisierten Modell nicht existiert (siehe Abb. 100).

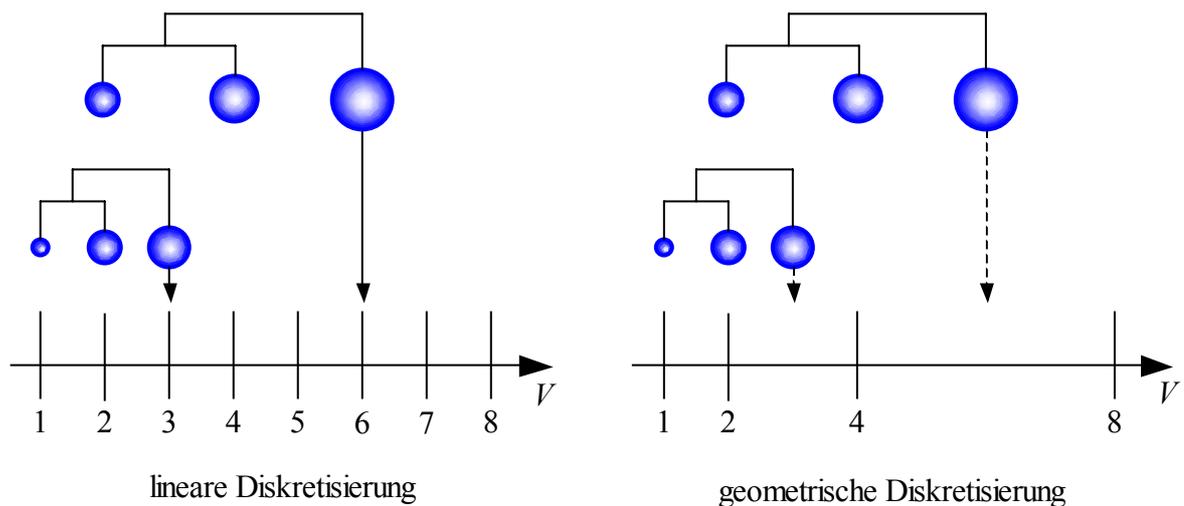


Abb. 100: Schema der linearen und der geometrischen Diskretisierung (PEGLOW, 2006)

Eine wesentliche Annahme dieses Modells ist deshalb eine konstante Partikelanzahldichte innerhalb einer Partikelvolumenklasse, wie sie beispielsweise in einem Histogramm verwendet wird (PEGLOW, 2005).

Die Diskretisierung nach HOUNSLOW berücksichtigt zwei Entstehungs- und zwei Abbaubauern, und beinhaltet den Erhalt des Anzahl- und Massemomentes (PEGLOW, 2005):

Entstehungsterm 1: Bildung eines Agglomerates aus Partikel der Größenklasse $(i-1)$ und Partikel aus den Größenklassen 1, $(i-2)$

Da einige der möglichen Agglomerationen in der Größenklasse i entstehen, andere jedoch in einer Klasse kleiner i wird ein Volu-

menkorrekturfaktor $k_v = 2/3$ eingeführt. Der Entstehungsterm 1 lautet damit:

$$B_i^{(1)} = \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} K_{i-1,j} \cdot C_{n,j} \cdot C_{n,i-1} \quad (181)$$

Entstehungsterm 2: Bildung eines Agglomerates in der Größenklasse i durch Agglomeration zweier Partikel aus der Klasse $(i - 1)$. Jedes Agglomerat muss dabei aufgrund der geometrischen Diskretisierung in der Klasse i entstehen. Der Entstehungsterm 2 lautet :

$$B_i^{(2)} = \frac{1}{2} K_{i-1,i-1} \cdot C_{n,i-1}^2 \quad (182)$$

Abbauterm 1: Abbau von Partikeln in der Klasse i durch Agglomeration eines Partikels aus der Klasse i mit einem Partikel aus der Klasse 1, $(i - 1)$. Da auch hier Kombinationen möglich sind, bei denen kein echter Abbau in der Klasse i eintritt, wird ebenfalls ein Volumenkorrekturfaktor $k_v = 2/3$ berücksichtigt. Der Abbauterm 1 lautet:

$$D_i^{(1)} = C_{n,i} \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \cdot K_{i,j} \cdot C_{n,j} \quad (183)$$

Abbauterm 2: Abbau in der Klasse i durch Agglomeration eines Partikels der Klasse i mit einem Partikel aus der Klasse i, j_{max} . Dabei führt jedes Agglomerationsereignis zum Abbau von Partikeln in i . Der Abbauterm 2 hierfür lautet:

$$D_i^{(2)} = C_{n,i} \cdot \sum_{j=i}^{j_{max}} K_{i,j} C_{n,j} \quad (184)$$

Die Berechnung der Partikelklassen folgt dem Schema:

$$V_i = 2^i \cdot V_0 \quad (185)$$

Die gesamte diskretisierte Populationbilanz lautet: (HOUNSLOW, 1988)

$$\frac{dC_{n,i}}{dt} = \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} K_{i-1,j} \cdot C_{n,j} \cdot C_{n,i-1} + \frac{1}{2} K_{i-1,i-1} \cdot C_{n,i-1}^2 - C_{n,i} \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \cdot K_{i,j} \cdot C_{n,j} - C_{n,i} \cdot \sum_{j=i}^{j_{max}} K_{i,j} C_{n,j} \quad (183)$$

Nachteil dieser Diskretisierung ist eine ungenaue Beschreibung der Partikelgrößenverteilung für größere Partikel, da die Klassenbreite mit fortlaufender Diskretisierung geometrisch anwächst. Die zur numerischen Berechnung notwendigen Stoffwerte wurden experimentell ermittelt oder Literaturangaben entnommen (siehe Tabelle 4, Kap. 2). Im folgenden sind Populationsbilanzen mit Agglomerations- und Keimbildungskern für die

SiO₂-Synthese im Stöber-Prozess mit linearer und geometrischer Diskretisierung gegenübergestellt.

Die folgenden Abbildungen zeigen zunächst den Vergleich der experimentellen Werte mit den modellierten Werten für eine geometrische Diskretisierung. Dazu wurde der interessante Partikelgrößenbereich von 0 - 350 nm in fünf Klassen geometrisch eingeteilt. Diese Anzahl resultiert aus der geometrischen Aufteilung des Größenbereiches. Aufgrund dieser geringen Klassenzahl war der Rechenaufwand relativ niedrig (Rechenzeit ca. 10 min), jedoch wie die Abb. 101 bis Abb. 104 zeigen, war das Ergebnis auch entsprechend ungenau. Eine geometrische Diskretisierung ist für einen relativ schmalen Partikelgrößenbereich von 0 - 400 nm, wie er unter diesen Reaktionsbedingungen auftritt, nicht geeignet. Zwar bilden die modellierten Kurven einen Wachstumsvorgang ab, insgesamt ist die Klassenaufteilung jedoch viel zu grob um die wahren Abläufe zeigen zu können.

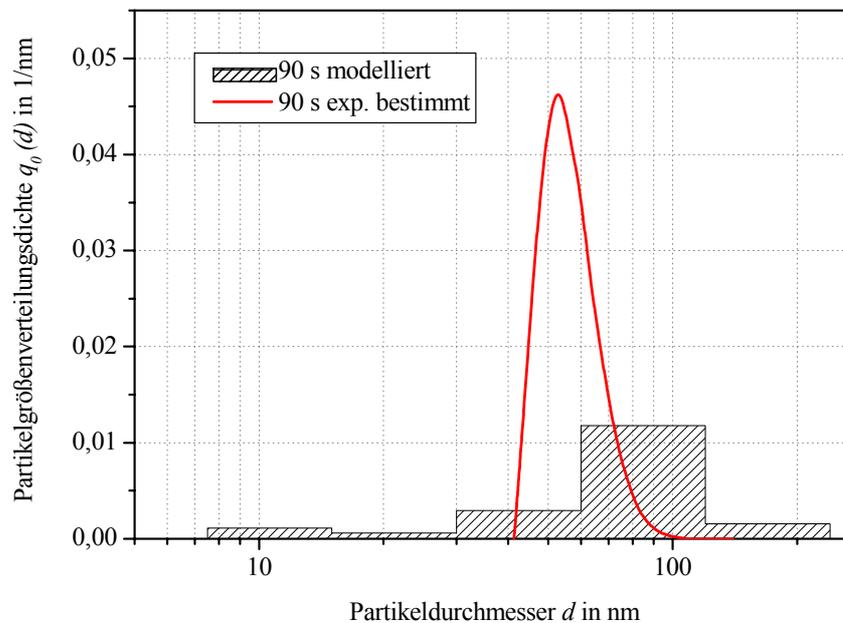


Abb. 101: Gemessene und modellierte Partikelgrößenverteilungsdichte $q_0(d)$ (Agglomerationsmodell, 90 s Reaktionszeit, geometrische Diskretisierung, Katalysatorkonzentration NH₃: 0,34 mol/l)

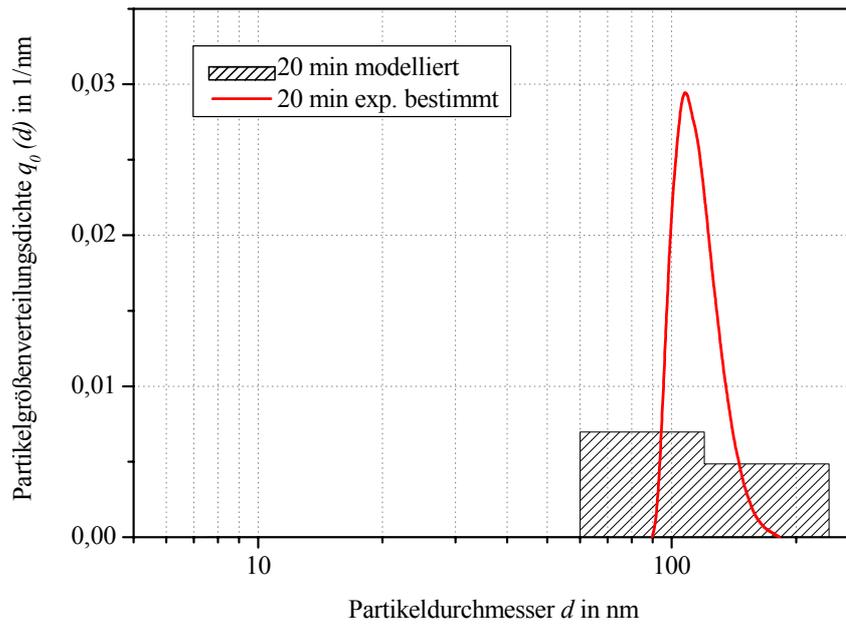


Abb. 102: Gemessene und modellierte Partikelgrößenverteilungsdichte $q_0(d)$ (Agglomerationsmodell, 20 min Reaktionszeit, geometrische Diskretisierung, Katalysatorkonzentration NH_3 : 0,34 mol/l)

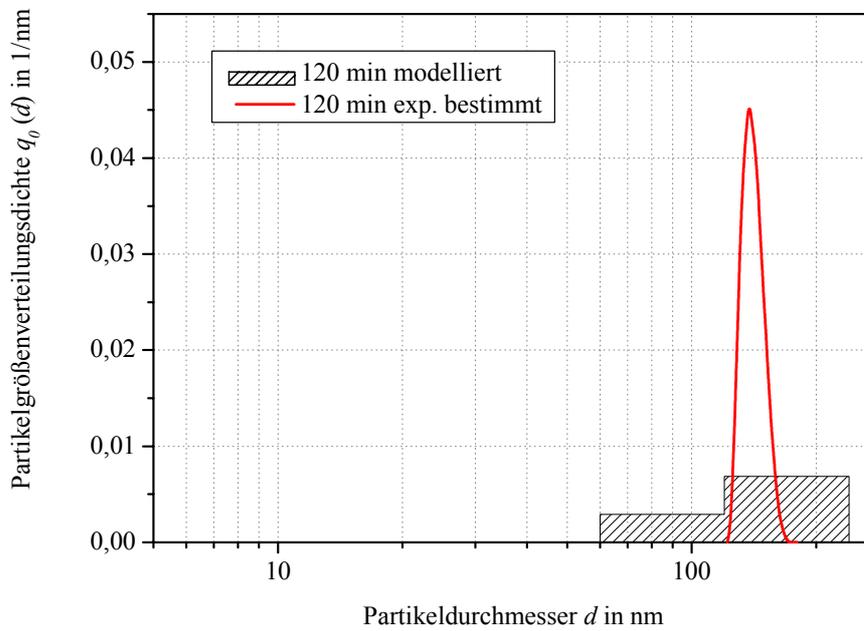


Abb. 103: Gemessene und modellierte Partikelgrößenverteilungsdichte $q_0(d)$ (Agglomerationsmodell, 120 min Reaktionszeit, geometrische Diskretisierung, Katalysatorkonzentration NH_3 : 0,34 mol/l)

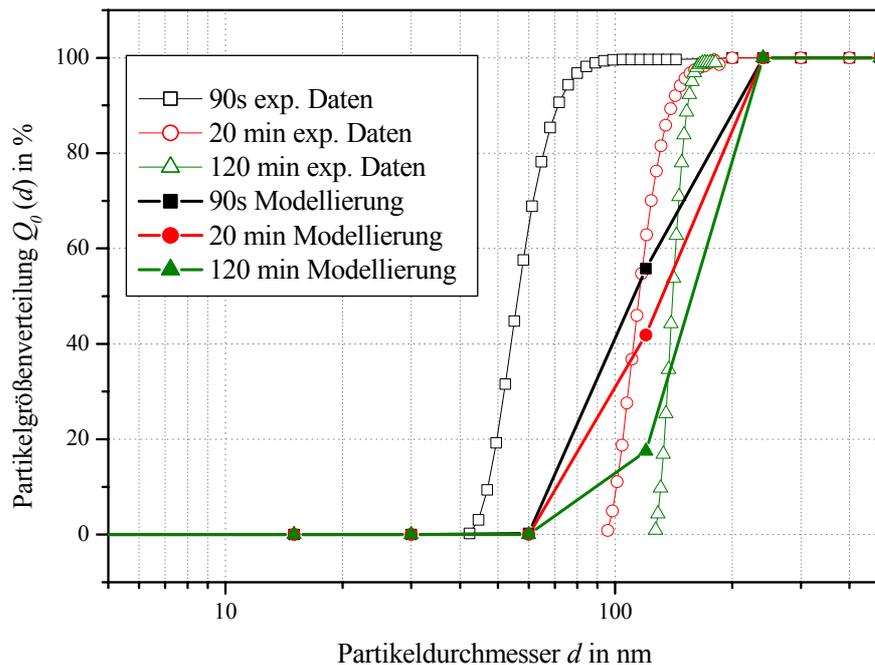


Abb. 104: Vergleich der experimentell bestimmten und modellierten Partikelgrößenverteilung $Q_0(d)$ für geometrische Diskretisierung und verschiedene Reaktionszeiten, Katalysatorkonzentration NH_3 : 0,34 mol/l

Aus diesem Grund wurde die Populationsbilanz mit Keimbildungs- und Agglomerationskern auch mit linearer Diskretisierung berechnet. Unter Verwendung der gleichen Stoffwerte und Reaktionsparameter wurde dazu der interessante Partikelgrößenbereich von 0 - 400 nm in 25 gleichgroße Klassen eingeteilt.

Dabei erfasst die erste Klasse mit einer Klassenbreite von 0 - 16 nm die Größe der Primärpartikel von ca. 10 nm (BOUKARI, 1997). Wie die Abb. 105 - Abb. 108 zeigen, ist mit einer linearen Diskretisierung so eine erheblich genauere Modellierung der Wachstumsprozesse möglich. Während für längere Reaktionszeiten Modell und experimentellen Daten nahezu übereinstimmen, ist die modellierte Partikelgrößenverteilung $Q_0(d)$ für sehr kurze Reaktionszeiten erheblich breiter als die experimentelle Kurve. Dies kann seine Ursache in den bereits beschriebenen Messproblemen mit sehr kleinen Partikeln oder in ungenauen Eingangswerten für die Modellierung haben. Denkbar wäre jedoch auch eine zu ungenaue Darstellung des variablen Stabilitätsverhaltens der SiO_2 -Partikel durch die in der Modellierung verwendete Anpassungsfunktion. Hier könnte eine Online-Erfassung des Zeta-Potentials der Partikel über der Reaktionszeit mit moderneren Messsystemen Aufschluss über die genauen Änderungen des Stabilitätsverhaltens der SiO_2 -Partikel während der Wachstumsreaktion geben und so eine bessere Anpassung des Modells an den realen Prozess möglich machen.

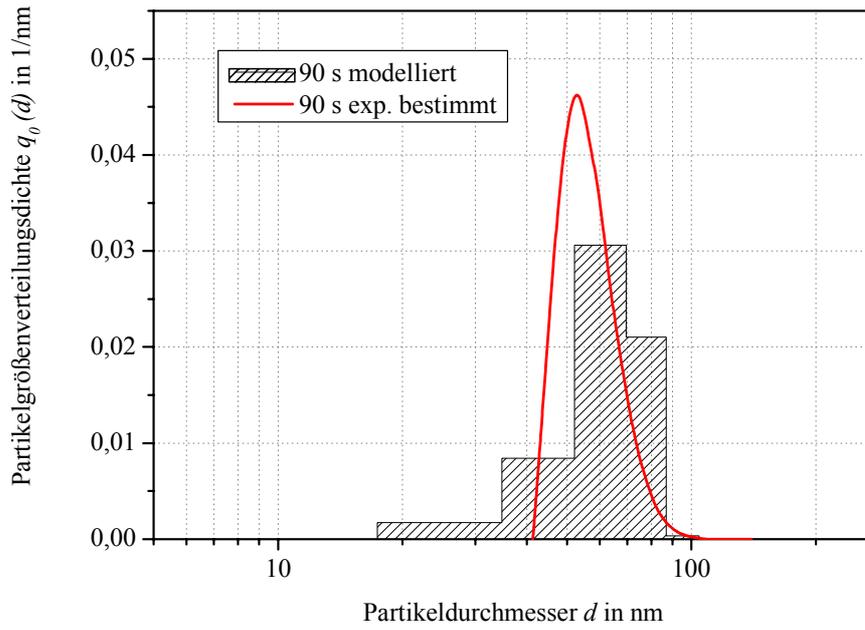


Abb. 105: Gemessene und modellierte Partikelgrößenverteilungsdichte $q_0(d)$ (Agglomerationsmodell, 90 s Reaktionszeit, lineare Diskretisierung, Katalysatorkonzentration 0,34 mol/l)

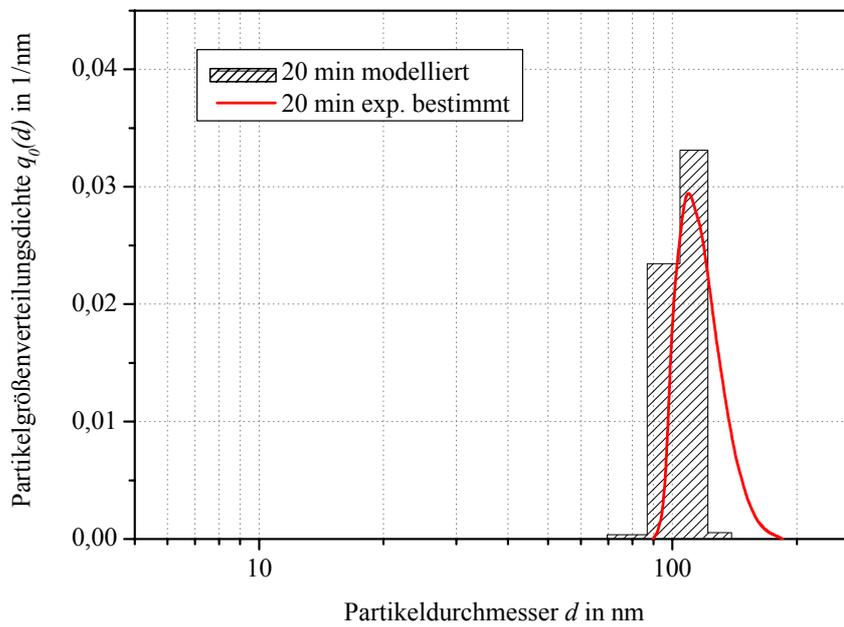


Abb. 106: Gemessene und modellierte Partikelgrößenverteilungsdichte $q_0(d)$ (Agglomerationsmodell, 20 min Reaktionszeit, lineare Diskretisierung, Katalysatorkonzentration 0,34 mol/l)

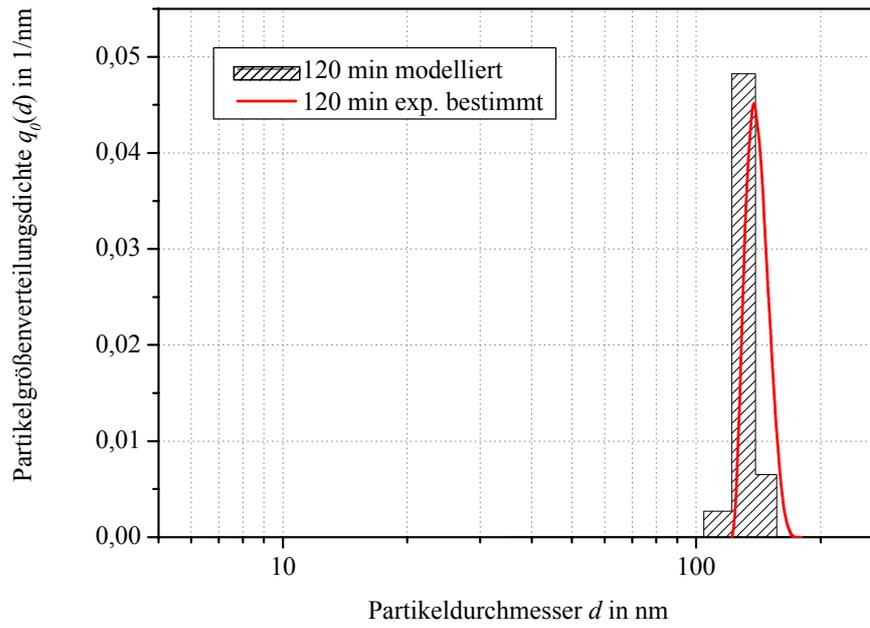


Abb. 107: Gemessene und modellierte Partikelgrößenverteilungsdichte $q_0(d)$ (Agglomerationsmodell, 120 min Reaktionszeit, lineare Diskretisierung, Katalysatorkonzentration 0,34 mol/l)

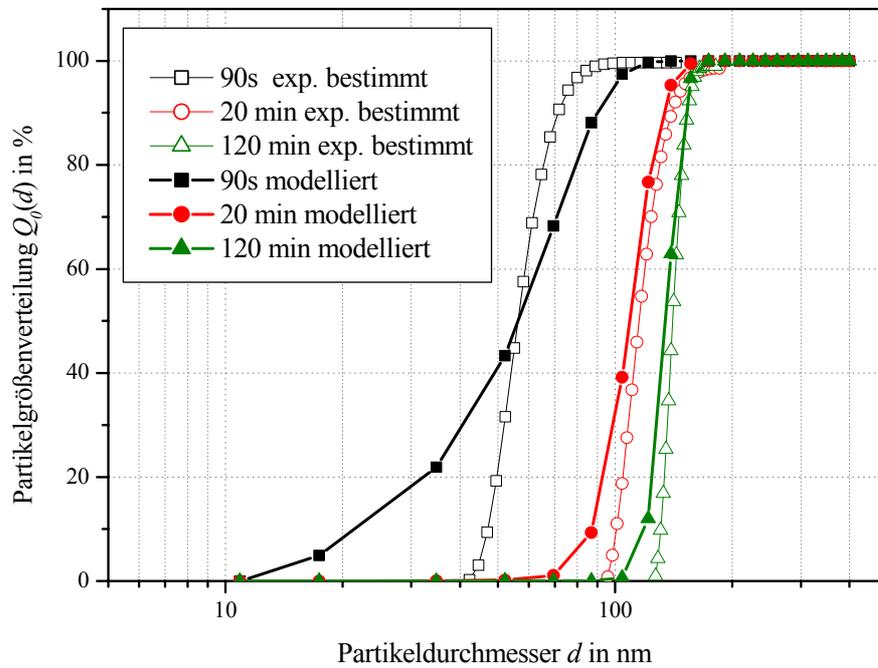


Abb. 108: Vergleich der gemessenen und modellierten Anzahlsummenverteilungen $Q_0(d)$ für lineare Diskretisierung und verschiedene Reaktionszeiten bei 0,34 mol/l NH_3

Zusammenfassend kann gesagt werden:

- Für enge Partikelgrößenverteilungen von 0 - 400 nm ist die lineare Diskretisierung zur Berechnung der Populationsbilanzen besser geeignet als die geometrische Diskretisierung.
- Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Übereinstimmung der Simulation mit dem real beobachteten Verhalten während der STÖBER-Synthese zu.
- Geringere Übereinstimmung beim Beginn der Synthese kann folgende Gründe haben:
 - Messtechnisch nicht erfasste Kleinstpartikel (siehe Kapitel 3.3.3)
 - Nur stichpunktartige Überprüfung / Messung der Partikelstabilität mit Hilfe des Zeta-Potentials, hier kann eine Verbesserung der Messmethoden (On-line-Messung) für exaktere Eingangswerte in die Simulation sorgen und damit die Genauigkeit erhöhen.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zur Herstellung kugelförmiger SiO₂-Partikel mit enger Partikelgrößenverteilung durchgeführt. Untersucht wurde ein Sol-Gel-Prozess mit dem Ausgangsstoff Tetraethylorthosilikat. Als Reaktionspartner wurden Wasser, Isopropanol oder Ethanol als Lösungsmittel und Ammoniak als Katalysator benutzt. Der Prozess wurde als Fällungsprozess in homogener Lösung durch Überschreiten der kritischen Übersättigung (Stöber-Prozess) und als Keimpartikel - Wachstumsprozess innerhalb des metastabilen Bereiches durchgeführt und untersucht.

Als Reaktionsparameter wurden die relative Übersättigung S , die Reaktionstemperatur, die Katalysatorkonzentration NH₃, das Lösungsmittel und die Dosiergeschwindigkeit des Ausgangsstoffes TEOS verändert.

Die entstehenden Partikel und die Veränderung ihrer Partikelgrößenverteilung mit fortlaufender Reaktionszeit wurden in der Suspension mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Laserbeugung erfasst und mit den Messwerten der elektrischen Leitfähigkeit der Suspension und des pH-Wertes der Suspension korreliert.

Die Charakterisierung der gewonnenen Partikel wurde in der Suspension durch Messung des Zeta-Potentials mittels Laser-Doppler-Elektrophorese durchgeführt. Aus der Suspension abgetrennte und getrocknete SiO₂-Partikel wurden mittels Elektronenmikroskop, BET-Adsorptionsanalyse und Heliumpyknometrie charakterisiert. Im Falle der durch den Keimpartikel-Wachstumsprozess hergestellten Partikel im Mikrometerbereich war zusätzlich eine Untersuchung mittels Lichtmikroskop möglich.

Ergebnisse:

- I. Durch die Veränderung der genannten Parameter gelang es, SiO₂-Partikeln in einem Größenbereich von 50 nm bis 500 nm und durch Einsatz des Keimpartikel-Wachstums-Prozesses bis zu 2 µm in enger Partikelgrößenverteilung herzustellen. Die gewonnenen Partikel waren kugelförmig, die Porosität war mit $0,067 \cdot 10^{-2}$ vernachlässigbar klein. Die Dichte der Partikel lag bei 2,2 g/cm³. Bei einem Betrag des Zeta-Potentials größer 40 mV verblieben die SiO₂-Partikel stabil in der Lösung und agglomerierten nicht. Ein zu hoher Betrag des Zetapotentials führte jedoch zu einem Abbruch der Wachstumsreaktion, trotz ausreichender Menge an Ausgangsstoff (Edukt) in der verwendeten Lösung. Ursache hierfür ist eine elektrostatische Abschirmung der Partikeloberfläche, die eine weitere Monomeranlagerung verhindert.
- II. Der Wachstumsprozess der Partikel vollzog sich als eine Reaktion erster Ordnung. Die Hydrolysereaktion als erster Reaktionsschritt im Rahmen des Sol-Gel-Prozesses stellt den geschwindigkeitslimitierenden Schritt der Wachstumsreaktion dar und läuft als Reaktion erster Ordnung bezüglich des Abbaus der TEOS-Konzentration, bei hohen Übersättigungen bezüglich des Abbaus der Monomer-

konzentration ab. Die ermittelten Werte stimmen mit Literaturwerten in vergleichbaren Reaktionssystemen überein. Dazu wurden die Reaktionskinetiken bei Veränderung der genannten Reaktionsparameter ermittelt.

- III. Das Wachstum der Partikel korreliert mit einem linearen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit der Suspension. Ebenso konnte gezeigt werden, dass der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit als Maß für die Geschwindigkeit der Hydrolyse-reaktion genutzt werden kann.
- IV. Zur Modellierung der Partikelbildung und des Partikelwachstums wurden Populationsbilanzgleichungen aufgestellt und numerisch gelöst. Dazu wurde ein Modell mit Keimbildungs- und Partikelwachstumskern unter Verwendung von Potenzansätzen für die Teilkinetiken genutzt. Ein weiteres Modell mit Keimbildungs- und Agglomerationkern, auf der Basis physikalischer Partikelwechselwirkungen, wurde der Literatur entnommen und durch Modifizierung der berechneten Agglomerationskonstante an die Bedingungen der Reaktion angepasst. Dies geschah für das untersuchte Partikelsystem erstmals durch die Berücksichtigung der abnehmenden Agglomerationsgeschwindigkeit mit zunehmenden Partikeldurchmesser. Durch Verwendung einer vom Partikeldurchmesser abhängigen Wachstumsgeschwindigkeit im Keimbildungs- und Wachstumsmodell und einer durchmesserabhängigen Agglomerationsgeschwindigkeit im Keimbildungs- und Agglomerationsmodell konnte so eine gute Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Messwerten und der Modellberechnung erzielt werden. Es wurde weiterhin deutlich, dass aufgrund der relativ kurzen Wachstumslängen eine geometrische Diskretisierung für die numerische Lösung der Populationsbilanzen wenig geeignet ist.

Ausblick:

Für weitere Untersuchungen erscheint es sinnvoll, die Änderung des Zeta-Potentials der Partikel über den gesamten Reaktionsverlauf online zu ermitteln und die Ergebnisse in die Berechnung der Agglomerationskonstanten einfließen zu lassen. So kann der Einfluß der Partikelgröße und des Zeta-Potentials auf die Agglomerationskonstante genauer erfasst und für die numerische Berechnung genutzt werden.

Eine weitere Verbesserung der Keimbildungs- und Wachstumsmodelle kann darüber hinaus durch Ermittlung von Reaktionskinetiken für den Zeitabschnitt bis zum Ablauf der Induktionszeit erreicht werden.

Eine weitere Verbesserung des Keimbildungswachstumsprozesses kann durch Messung und Steuerung des Zeta-Potentials der Partikel während des Wachstumsprozesses erreicht werden. Aufgrund der Partikelgröße ist hierbei auch der größere Einfluß der Hydrodynamik auf den Wachstumsprozess zu berücksichtigen.

8 Literaturverzeichnis

- Angerhöfer, M.: Untersuchungen zur Kinetik der Fällungskristallisation von Bariumsulfat, Dissertation TU München 1994
- Ackermann, G.: Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie; VEB Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig 1974
- Bailey, J.K., Mecartney, M.L.: Formation of colloidal silica particles from alkoxides, *Colloids and Surfaces* 63 (1992) 151-161
- Baumann, K.-H., Gramlich, K.: Grundlagen der Kristallisation. In: Thermisches Trennen, Ed. S. Weiß, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart (1996)
- Beck, C, Härtl, W., Hempelmann, R.: Kovalente Oberflächenfunktionalisierung und Selbstorganisation von Siliciumdioxid-Nanopartikeln, *Angewandte Chemie* 111 (1999) 1380-1382
- Beckmann, W.: Grundlagen und Anwendungen der Kristallisation, Vortrag Haus der Technik Essen, 2002
- Bogush, G.H., Tracy, M.A., Zukoski, C.F.: Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction, *Journal of Non-Crystalline Solids* 104 (1988) 95-106
- Bogush, G.H., Zukoski, C.F.: Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides, *Journal of Colloid and Interface Science* 142 (1991) 1-18
- Bogush, G.H., Zukoski, C.F.: Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model, *Journal of Colloid and Interface Science* 142 (1991) 19-34
- Boukari, H., Lin, J.S., Harris, M.T.: Small-Angle X-Ray Scattering Study of the formation of Colloidal Silica Particles from Alkoxides: Primary Particles or Not ?, *Journal of Colloid and Interface Science* 194 (1997) 311-318
- Boukari, H., Lin, J.S., Harris, M.T.: Probing the Dynamics of the Silica Nanostructure Formation and Growth by SAXS, *Chemical Materials* 9 (1997) 2376-2384
- Boukari, H., Long, G.G., Harris, M.T.: Polydispersity during the Formation and Growth of the Stöber Silica Particles from Small-Angle X-Ray Scattering Measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* 229 (2000) 129-139
- Boukari, H., Green, D.L., Harris, M.T.: Salts effects on the early stages of formation of Stöber silica particles, *The Advanced Photon Source User Activity Report Volume 1* (2001)
- Brezesinski, G., Mögel, H.-J.: Grenzflächen und Kolloide, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1993

- Brinker, C.J., Scherer, G.W.: Sol-Gel Science – The Physics and chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Elsevier Science San Diego, 1998
- Brunner, M.: Untersuchungen zur inneren Struktur von Hydrogelen aus N-Isopropylacrylamid mittels statischer Lichtstreuung, Dissertation, Universität Stuttgart, 2005
- Budde, K., Hertwig, K., Köpsel, R., Rückauf, H., Thiele, R., Turek, F.: Reaktionstechnik I, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1985
- Byers, C.H., Harris, M.T., Williams, D.F.: Controlled Microcrystalline Growth Studies by Dynamic Laser-Light-Scattering Methods, Industrial Engineering and Chemical Research 26 (1987) 1916-1923
- Chang, S.M., Lee, M.H., Kim, W.S.: Synthesis of Monodispersed Spherical Particles of Silica using Seed Particles, CHISA 16th International Congress of Chemical Engineering Prag, August 2004
- Chang, S.M., Lee, M.H., Kim, W.S.: Preparation of large monodispersed spherical silica particles using particle growth, Journal of Colloid Interface Science 286 (2005) 536-542
- Chen, S.L., Dong, P., Yang, G.H., Yang, J.J.: Characteristic Aspects of Formation of New Particles during the Growth of Monosize silica Seeds, Journal of Colloid and Interface Science 180 (1996) 237-241
- Coenen, S., De Kruif, C.G.: Synthesis and Growth of Colloidal Silica Particles, Journal of Colloid and Interface Science 124 (1988) 104-110
- Corriu, R., Leclercq, D., Vioux, A., Pauthe, M., Phalippou J.: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Wiley, New York 1988
- Czapla, F., Lorenz, H., Elsner, M. P., Seidel-Morgenstern, A.: Einfluss der Prozessführungsstrategie auf Produktivität und Produkteigenschaften einer „Bevorzugten Kristallisation“, Chemie Ingenieur Technik 79 (2007) 281-286
- da Costa, F.P.: A finite-dimensional dynamical model for gelation in coagulation processes, Journal of Nonlinear Science 8 (1998) 619-653
- Derjaguin, B.V., Landau L.D. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. Acta Physicochimica URSS 14 (1941) 633-662
- Dingsøyr, E., Christy, A.A.: Effect of reaction variables on the formation of silica particles by hydrolysis of tetraethylorthosilicate using sodium hydroxide as a basic catalyst, Progress in Colloid Polymer Science 116 (2000) 67-73
- Dörfler, H.-D.: Grenzflächen und Kolloidchemie, VCH Weinheim 1994

- Dove, P. M., Craven, C.M.: Surface charge density on silica in alkali and alkaline earth chloride electrolyte solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (2005) 4963 – 4970
- Ebenau, B. Hintz, W., Tomas, J.: Applied Particle Characterisation Methods for Size, Density, Surface Area, and Pore Size in Tsotsas, E.: *Modern Drying Technology*, Manuskript 2007
- Ernst, M.H., Ziff, R.M, Hendriks, E.M.: Coagulation Processes with a Phase Transition, *Journal of Colloid and Interface Science* 97 (1984) 266-277
- Fadel, H.A.: Modifizierung von Kunststoffen mit Nanodomänen, Dissertation Technische Universität Darmstadt, 2005
- Fleming, B.A.: Kinetics of Reaction between Silicic Acid and Amorphous Silica Surfaces in NaCl Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 110 (1986), 40-64
- Flory, P.J: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Hanser Verlag New York 1988
- Friedel, B.: Dotierung von Siliziumdioxid-Kugeln für photonische Anwendungen, Diplomarbeit Universität Paderborn, 2003
- Friedel, B.: Synthese monodisperser sphärischer Siliziumdioxid-Partikel im Nanometerbereich, Physikalisches Praktikum E, Universität Paderborn Department Physik
- Fuchs, N.: Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole, *Zeitschrift für Physik* 89 (1934) 736-740
- Giesche, H: Modellporenkörper aus monodispersen sphärischen SiO₂-Partikeln, Herstellung, Charakterisierung und Sinterverhalten, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz 1987
- Giesche, H.: Synthesis of Monodispersed Silica Powders I. Particle Properties and Reaction Kinetics, *Journal of the European Ceramic Society* 14 (1994) 189-203
- Giesche, H: Synthesis of Monodispersed silica powders II. Controlled growth reaction and continuous production process, *Journal of the European Ceramic Society*, 14 (1994) 205-214
- Giesche, H: Hydrolysis of Silican Alkoxides in Homogenous Solutions, in: *Fine Particles, Surfactant Science Series 92* (2000) 126-146, Marcel Dekker Inc. New York
- Goto, K.: *Journal Chemical Society of Japan, Pure Chemicals Section*, 76 (1955) 1364-1366
- Green, D.L., Lin, J.S., Lam, Y.F., Hu, M.Z., Schaefer, D.W., Harris, M.T.: Size, volume fraction and nucleation of Stöber silica nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 266 (2003) 346-358

- Green, D.L., Jayasundara, S., Lam, Y.-F., Harris, M.T.: Chemical reaction kinetics leading to the first Stöber silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation, *Journal of Non-Crystalline Solids* 315 (2003) 166-179
- Hamaker, H.C.: The London-van-der-Waals-Attraction between spherical particles, *Physica*, 4 (1937) 1058-1072
- Harris, M.T.; Basaran, O.A.; Byers, C.H.: The Precipitation Dynamics of Silica Particles, *Ceramic Transactions* 12, *Ceramic Powder Science III*, The American Ceramic Society (1990) 119-127
- Hemming, W.: *Verfahrenstechnik*, 7. Auflage, Vogel Verlag Würzburg, 1993
- Hendriks, E.M., Ernst, M.H., Ziff, R.M.: Coagulation Equations with Gelation, *Journal of Statistical Physics* 31 (1983), 519-563
- Hendriks, E.M., Ernst, M.H.: Exactly Soluble Addition and Condensation Models in Coagulation Kinetics, *Journal of Colloid and Interface Science* 97 (1984) 176-194
- Hintz, W., Günther, T., Nikolov, T., Petrova, A., Tomas, J.: Production of nano-scaled silica, titania and barium sulphate particles – Experiments and modelling of particle formation micro-processes, Vortrag, 18th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), Prag, 2008
- Hinz, W.: *Silikate, Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik*; VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1970
- Hounslow, M.J., Ryall, R.L., Marshall, V.R.: A discretized population balance for nucleation, growth and agglomeration, *A.I.Ch.E. Journal* 38 (1988) 1821-1832
- Iler, R.K.: *The Chemistry of Silica*, Wiley Interscience New York, 1979
- Israelachvili, J.N.: *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1992
- Kim, S., Zukoski, C.F.: A Model of Growth by Hetero-Coagulation in Seeded Colloidal Dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science* 139 (1990) 198-212
- Klemperer, W.G., Ramamurthi, S.D.: A Flory Stockmayer Analysis of Silica Sol-Gel Polymerization, *Journal of Non-Crystalline Solids* 121 (1990) 16-20
- Kolbe, G.: *Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure* Dissertation Friedrich-Schiller-Universität Jena 1956
- Kölle, W.: *Wasseranalysen – richtig beurteilt*; Wiley-VCH Verlag GmbH 2001
- Kossel, W.: Zur Theorie des Kristallwachstums, *Nachrichten der Akademie der Wissenschaften Göttingen, mathematisch-physikalische Kl.* (1927) 135-143

- Lacmann, R.: Volmersche Keimbildungstheorie, in: Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlerzeugung, Hrsg. W.Dahl, Verlag Stahl Eisen, Düsseldorf 1972
- LaMer, V.K., Dinegar, R.H.: Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *Journal of the American Chemical Society* 72 (1950) 4847-4854
- Lagaly, G., Schulz, O., Zimehl, R.: Dispersionen und Emulsionen, Steinkopf Verlag Darmstadt, 1997
- Lee, K., Look, J.L., Harris, M.T., McCormick, A.V.: Assessing Extreme Models of the Stöber Synthesis Using Transients under a Range of Initial Composition, *Journal of Colloid and Interface Science* 194 (1997) 78-88
- Leite, C.A., de Souza, E.F., Galembeck, F.: Core and Shell Nature of Stöber Silica Particles, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 12 (2001) 519-525
- Lorenz, H., Perlberg, A., Sapoundjiev, D., Elsner, M. P., Seidel-Morgenstern, A.: Crystallization of enantiomers, *Chemical Engineering and Processing* 45 (2006) 863-873
- Makrides, A.C., Turner, M., Slaughter, J.: Condensation of Silica from Supersaturated Silicic Acid Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 73 (1980) 345-367
- Matsoukas, T., Gulari, E.: Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Tetra-ethyl-orthosilicate, *Journal of Colloid and Interface Science* 124 (1988) 252-261
- Matsoukas, T., Gulari, E.: Monomer-Addition Growth with a Slow Initiation Step: A Growth Model for Silica Particles from Alkoxides, *Journal of Colloid and Interface Science* 132 (1989) 13-21
- Matsoukas, T., Gulari, E.: Self-Sharpening Distributions Revisited-Polydispersity in Growth by Monomer Addition, *Journal of Colloid and Interface Science* 145 (1991) 557-562
- Mersmann, A.: Calculation of Interfacial Tensions, *Journal of Crystal Growth* 102 (1990) 841
- Mersmann, A.: Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, New York 1995
- Mersmann, A., Kind, M., Stichlmair, J.: Thermische Verfahrenstechnik 2.Auflage, Springer Verlag Berlin 2005
- Mine, E., Konno, M.: *Journal of Chemical Engineering Japan* 34 (2001) 545-548
- Misra, C., White, E.T.: *Chemical Engineering Progress Symposium Series* 67 (1971) S.53-57, American Institute of Chemical Engineers, New York

- Möller, A.: Modellierung der Dispergierbarkeit nanokristalliner Al₂O₃- und ZrO₂-Pulver, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2000
- Müller, H. R.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1996
- Myerson, A.S.: Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth Heinemann Series in Chemical Engineering, Boston 1993
- Nagao, D., Satoh, T., Konno, M.: A Generalized Model for Describing Particle Formation in the Synthesis of Monodisperse Oxide Particle Based on the Hydrolysis and Condensation of Tetraethyl Orthosilicate, Journal of Colloid and Interface Science 232 (2000) 102-110
- Nagao, D., Osuzu, H., Yamada, A., Mine, E., Kobayashi, Y., Konno, M.: Particle Formation in the hydrolysis of tetraethylorthosilicate in pH buffer solution, Journal of Colloid and Interface Science 279 (2004) 143-149
- Nielsen, A.E.: Kinetics of Precipitation, Pergamon Press, Oxford 1964
- Niemann, L: Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens, Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen im molekularen Maßstab, Dissertation Universität Karlsruhe (TH) 2005
- Nozawa, K., Gailhanou, H., Raison, L., Panizza, P., Ushiki, H., Sellier, E., Delville, J.P., Delville, M.H. : Smart Control of Monodisperse Stöber Silica Particles: Effect of Reactant Addition Rate on Growth Process, Langmuir 21 (2005) 1516-1523
- Park, J., Privman, V., Matijevic: Model of Formation of Monodispersed Colloids, Journal physical Chemistry B 105 (2001) 11630-11635
- Park, J.S., Hah, H.J., Koo, S.M., Lee, Y.S.: Effect of Alcohol Chain Length on Particle Growth in a Mixed Solvent System, Journal of Ceramic Processing Research 7 (2006) 83-89
- Peglow, M.: Beitrag zur Modellbildung von eigenschaftsverteilten dispersen Systemen am Beispiel der Wirbelschicht-Sprühagglomeration, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg 2005
- Peglow, M.: Populationsbilanzen, Vorlesung Otto-von-Guericke Universität Magdeburg 2006
- Pontoni, D., Narayanan, T., Rennie, A.R.: Time-Resolved SAXS Study of Nucleation and Growth of Silica Colloids, Langmuir 18 (2002) 56-59
- Pontoni, D., Narayanan, T., Renne, A.R.: Nucleation and growth kinetics of colloidal silica, Progress in Colloid Polymer Science 123 (2004) 227-230
- Pouxviel, J.C., Boilot, J.P., Beloel, J.C, Lallemand, J.Y.: NMR Study of the Sol/Gel Polymerisation, Journal of Non-Crystalline Solids 89 (1987) 342-360

- Pusey, P.N., Tough, R.J.A.; *Advances in Colloid and Interface Science* 16 (1982) 143-147
- Reimer, L.: *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*; 2. Auflage ; Springer Verlag Berlin 1998
- Sadasivan, S., Dubey A. K., Li, Y. and Rasmussen, D. H.; *Alcoholic Solvent Effect on Silica Synthesis – NMR and DLS Investigation*, *Journal Sol-Gel Science and Technology* 12 (1998) 5-14
- Sader, J.E., Carnie, S.L., Chan, D.Y.: *Accurate Analytic Formulas for the Double-Layer Interaction between Spheres*, *Journal of Colloid and Interface Science* 171 (1995) 46-54
- Schlomach, J.: *Feststoffbildung bei technischen Fällungsprozessen*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 2006
- Smoluchowski, M.: *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 92 (1917) 129-168
- So, J., Bae, S., Yang, S., Kim, D.: *Preparations of Silica Slurry for Wafer Polishing via Controlled Growth of Commercial Silica Seeds*, *Korean Journal of Chemical Engineering* 18 (2001) 547-554
- Söhnel, O., Garside, J.: *Precipitation, Basic Principles and Industrial Applications*, Butterworth Heinemann, Oxford 1992
- Stöber, W.: *Über die Löslichkeit und das Lösungsgleichgewicht von Kieselsäuren*, *Kolloidzeitschrift* 147 (1956) 131-141
- Stöber, W., Fink, A., Bohn, E.: *Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range*, *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968) 62-69
- Stockmayer, W.H.: *Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers*, *The Journal of Chemical Physics* 11 (1943) 45-55
- Stranski, I.N.: *Zur Theorie des Kristallwachstums*, *Zeitschrift für physikalische Chemie* 136 (1928) 259-278
- Tomas, J.: *Mechanische Verfahrenstechnik Teil 1, Vorlesung Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg* 2005
- Unger, K., Giesche, H., Kinkel, J.: *Deutsches Patent DE 3534143 A1*; 1987
- Vacassy, R., Flatt, R.J., Hofmann, H., Choi, K.S., Singh, R.K.: *Synthesis of Microporous Silica Spheres*, *Journal of Colloid and Interface Science* 227 (2000) 302-315

- van Blaaderen, A., van Geest, J., Vrij, A.: Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science* 154 (1992) 481-501
- van Blaaderen, A., Kentgens, A.P.M.: Particle morphology and chemical microstructure of colloidal silica spheres made from alkoxy silanes, *Journal of Non-Crystalline Solids* 149 (1992) 161-178
- van Blaaderen, A., Vrij, A.: Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-silica Spheres, *Journal of Colloid and Interface Science* 156 (1993) 1-18
- van Dillen, T., van Blaaderen, A., Polman, A.: Shaping colloidal Assemblies, *Materials Today* 7 (2004) 40-46
- van Helden, A.K., Jansen, J.W., Vrij, A.: Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersions in Nonaqueous Solvents, *Journal of Colloid and Interface Science* 81 (1981) 354-368
- Verwey, J.W., Overbeek, J.Th.G. *Theory of stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948
- Volmer, M., Weber, A.: *Zeitschrift der Physikalischen Chemie* 119 (1926) 227
- Yoldas, B.E.: Introduction and Effect of Structural Variations in Inorganic Polymers and Glass Networks; *Journal of Non-Crystalline Solids* 51 (1982) 105-121
- Zukoski, C.F., J.L. Look, Bogush, G.H.: Formation of Uniform Precipitates from Alkoxides in *The Colloid Chemistry of Silica*, *Advances in Chemistry Series* 234 (1994), American Chemical Society, Washington

9 Anhang

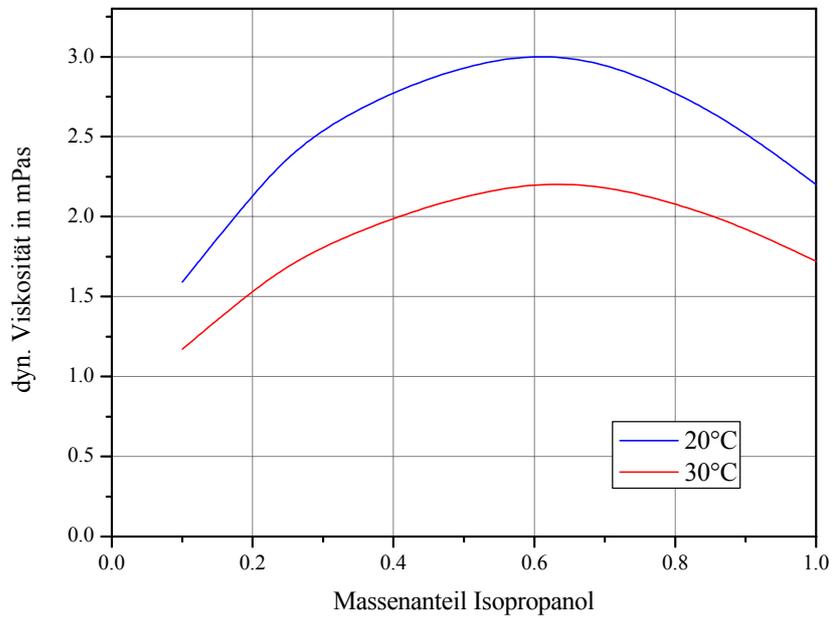


Abb. 109: Dynamische Viskosität eines Isopropanol-Wasser-Gemisches

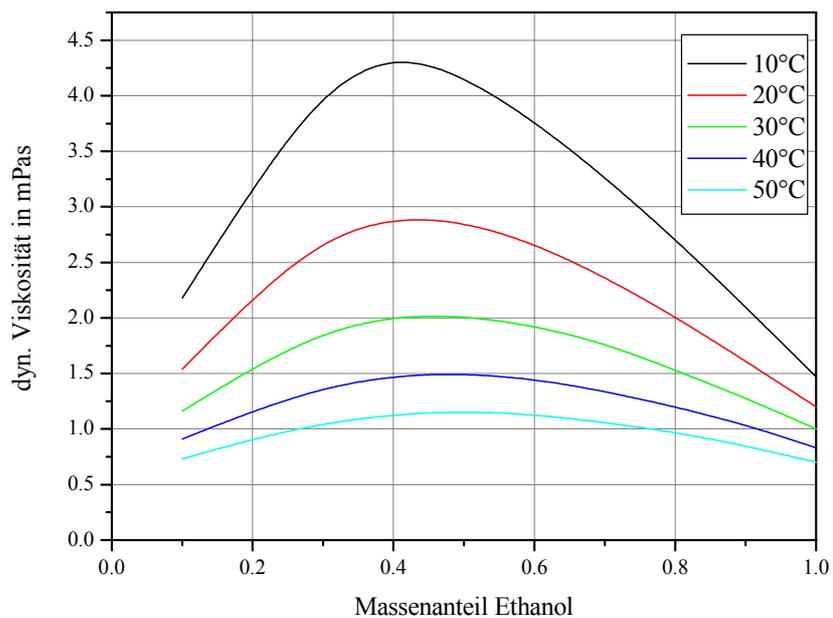


Abb. 110: Dynamische Viskosität eines Ethanol-Wasser-Gemisches

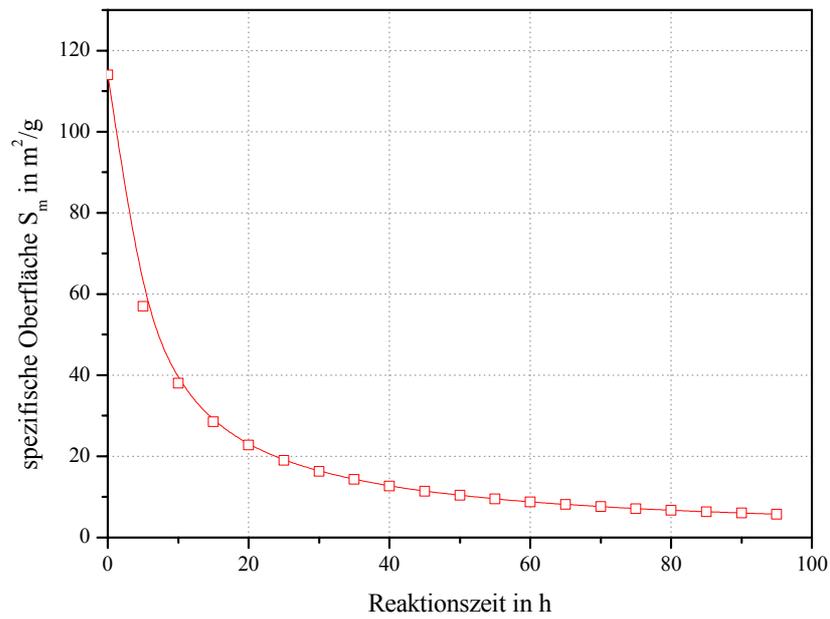


Abb. 111: Veränderung der spezifischen Oberfläche $A_{s,m}$ bei einem gleichmäßigen Partikelwachstum von 20 nm/h und einem Startpartikeldurchmesser von 100 nm

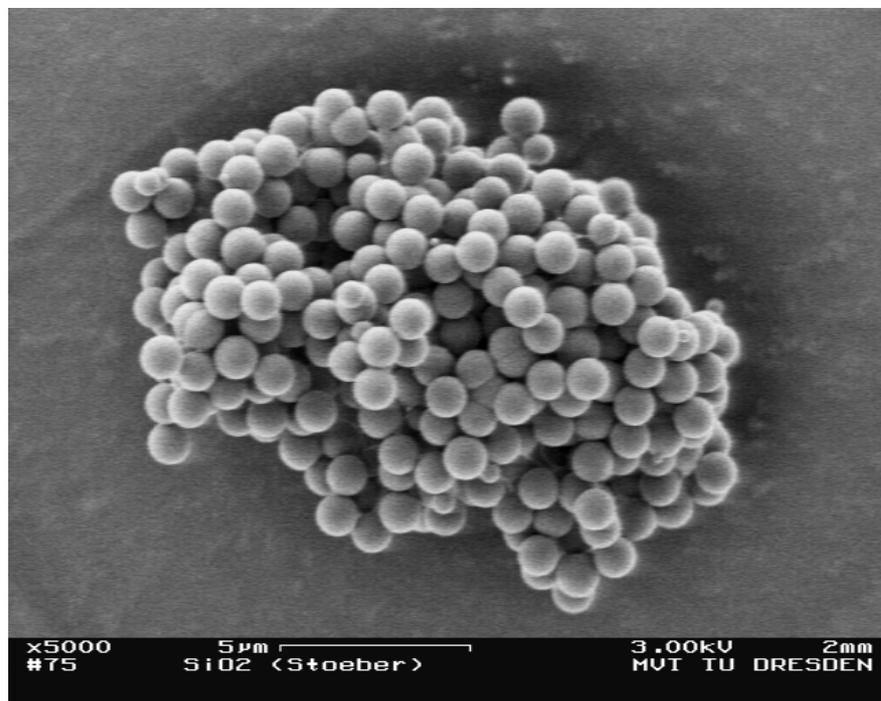


Abb. 112: Durch Trocknung entstandenes Agglomerat von 1 μm -Partikeln aus dem Keimpartikel-Wachstumsprozess. Zwischen den nahezu monodispersen, großen Partikeln befinden sich wesentlich kleinere Sekundärkeime.

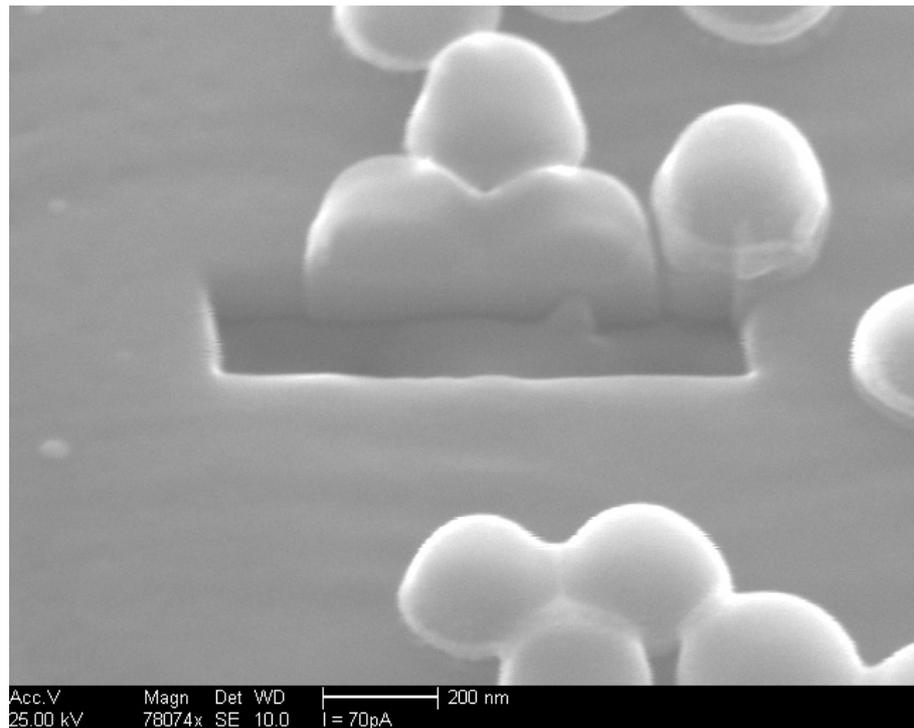


Abb. 113: Mit einem Gallium-Ionenstrahl aufgeschnittene SiO₂-Partikel. (An der Oberfläche und im Inneren sind keine Porositäten erkennbar.)

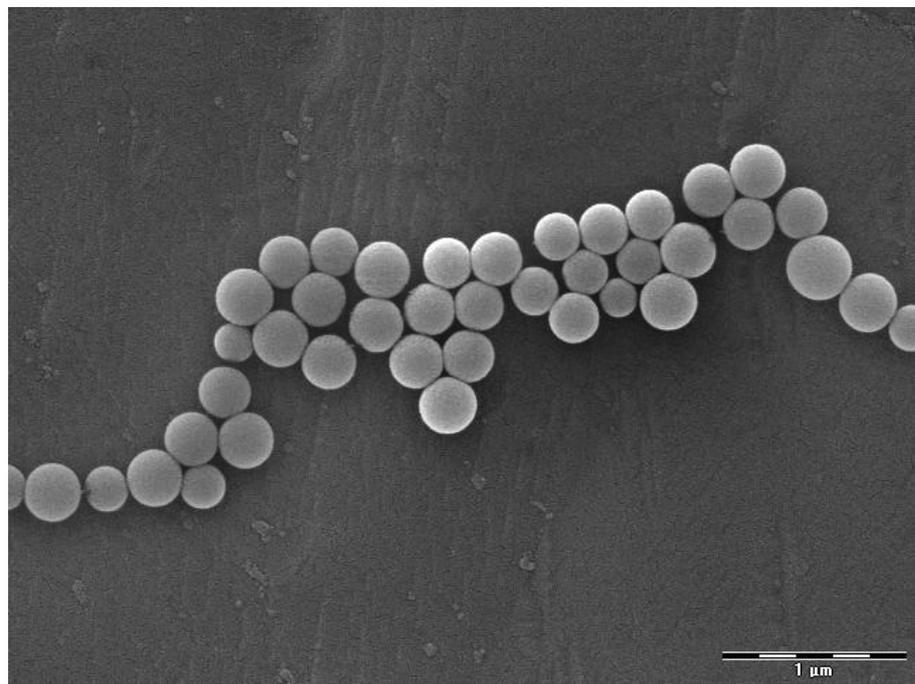


Abb. 114: SiO₂-Partikel aus einem Stöber-Prozess, hergestellt in einer Isopropanol-Suspension, (breite Partikelgrößenverteilung)

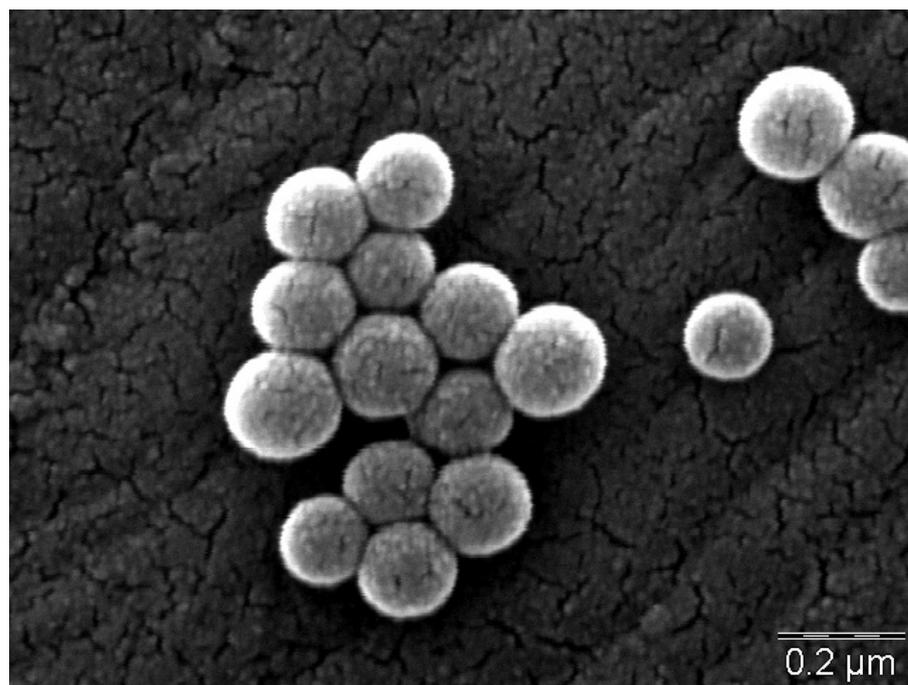


Abb. 115: SiO₂-Partikel aus einem Stöber-Prozess, hergestellt in einer Ethanol-Suspension, (enge Partikelgrößenverteilung)

MATLAB-Programm zur Berechnung der Agglomerationskonstante K

```

function y=K_main(ri,rj)

global kS;

%Strukturdaten

kb=1.38066e-23;           % Boltzmannkonstante [J/K]
T=298;                  % abs. Temperatur [K]
er=33;                  % relative dielektrische Permittivität
e0=8.854187817e-12;     % dielektrische Permittivität freier Raum, elektrische
                        % Feldkonstante
zet=19e-3;              % Oberflächenpotential der Partikel [V]
kS=1e-7;                % [m/s]
sigma=0.4e-9;
Ah=1e-20;               % Hamaker Konstante [J]
l=0.631;                % Ionenstärke des Elektrolyten [mmol/dm³]
NA=6.0221415e+23;      % Avogadrozahl
eL=1.60217653e-19;     % Elementarladung [C]
eta=1.5e-3;             % Viskosität

LD=sqrt(e0*er*kb*T/(2*NA*eL^2*l)); % Debye-Länge

kappa=1/LD;             % reziproke Debye-Länge
                        % kappa=1.30596529592186e+22; %reziproke Debye länge

R0=ri+rj+sigma;
RN=R0*(1+1e1);
N=1e2;                  % 1e4-1e5, falls rechenleistung erlaubt
R=[R0:(RN-R0)/(N-1):RN];

%elektrostatistisches Potential
VE=4*pi*er*e0*(ri*rj./R)*zet^2.*log(1+exp(-kappa*(R-ri-rj)));
VE;
%van der Waals Potential
VA=-(Ah/6)*((2*ri*rj)/(R.^2-(ri+rj)^2) + (2*ri*rj)/(R.^2-(ri-rj)^2) + log( (R.^2-(ri+rj)^2)/(R.^2-(ri-rj)^2)));
VA;
%potentielle Energie zwischen den Partikeln
VT=VE+VA;

KR=kS*(ri+rj)^2;
KR;

%Diffusionskoeffizient
Dij=kb*T*((1/ri)+(1/rj))/(6*pi*eta);
Dij;
% numerische Lösung KD
integral_VT=0;
for R_index=1:N-1
    integral_VT=integral_VT+(R(R_index+1)-
R(R_index))*(exp(VT(R_index+1)/(kb*T))/(R(R_index+1)*R(R_index+1))+exp(VT(R_index)/(kb*T))/(R(R_index)*R(R_index)
))/2;
end;
integral_VT;
KD=4*pi*Dij/integral_VT;
KRR=(KR*exp(-VT(1)/(kb*T)));
y=(1/KD + 1/KRR)^(-1);
KD;
KRR;

Return

```

MATLAB-Programm zur Erzeugung der Matrix der Agglomerationskonstanten

```
function y = K_matrix (rmin, p_n)

global KKK_anpassung;

ri0=rmin;
rj0=rmin;

for i=1:p_n
    ri=ri0*2^i;
    for j=1:p_n
        rj=rj0*2^j;
        KKK_anpassung=1.55;           %bei i=1 & j=1 muss die potenz (k1*i+k1*j-k2) 0 sein
        y(i,j)=K_main(ri,rj)/(10^(KKK_anpassung*i+KKK_anpassung*j-2*KKK_anpassung));
    end;
end;

return
```

MATLAB-Programm zur Berechnung der Populationsbilanz -geometrisch diskretisiert-

```
%function PBE()

% Strukturdaten
clear
clc

global kh Gn KKK_anpassung kS;

p_n=10;
rmin=7.5e-9;           % maximale Partikelradius [nm]

rmax=rmin*2^p_n;

KKK=K_matrix(rmin,p_n);

t1=1e-6;
tmin_grob=300;
tmax=7200;
t2=[t1 1e-5 1e-4 5e-4 1e-3 2e-3 3e-3 5e-3 7e-3 9e-3 1e-2 1.2e-2 1.4e-2 1.6e-2 1.8e-2 2e-2 3e-2 4e-2 5e-2 7e-2 1e-1 0.5
1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 7 8 9 10 15 20 30 40 50 60 90 120 150 180 210 240 270];
t5=[t2 tmin_grob:(tmax-t1)/200:tmax];

for i=1:p_n
    z(i) = rmin*2^i;
    p_DeltaL(i)=rmin*2^i/2;           % Laenge der Kontrollvolumina [nm]
end;

N0=1e-30           %Gn0;%[0.50000000e+18];           %Keimanzahl zu Beginn der reaktion

x0=zeros(1,p_n);           % Erstellung des x-Vektors (Radien)(Startfestlegung:1 Zeile, p_n Spalten mit 0)
x0(1) = N0;           % Lage der Diracfunktion Keime (Startzustand des Partikelwachstums)

% Solveraufruf/Solverargumente

options=odeset;

[t,x]=ode23(@system_PBE,t5,x0,options,p_n,KKK,rmin);

N=x;           % Matrix Häufigkeit Partikelgrößen in Klassen x = Matrix(1.Spalte alle Zeiten,
Zeile 2-p_n alle Klassen/Kontrollvolumina)

p_DeltaL;
```

```

N_ges = sum(N,2); % Gesamtpartikelanzahl des gesamten Versuches Summe

N_ges_mat= repmat(N_ges,1,p_n); % Vergrößerung des Vektors N_ges auf Matrix mit p_n Spalten zur Berechnung von q_0

p_DeltaL_mat=repmat(p_DeltaL',1,length(t));
p_DeltaL_mat;
nullvektor=zeros(length(t),1);

q_0=N./N_ges_mat; % Anzahldichteverteilung

q_0=[nullvektor q_0];

Q_0=cumsum(N,2)*100./N_ges_mat; % Anzahlsummenverteilung

Q_0=[nullvektor Q_0];

close all;

N_plot=[nullvektor N];
z_plot=[rmin/2 z];
for ii=1:length(z_plot)-1
    for jj=1:10
        z_plot_fine((ii-1)*10+jj)=z_plot(ii)+(z_plot(ii+1)-z_plot(ii))*(jj-1)/9;
    end;
end;

figure(1);

subplot(2,2,1);

xlim([0 500e-9]);
semilogx(z_plot,N_plot,'LineWidth',1,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',10) % Partikelanzahl pro Klasse

xlabel('Partikelgröße in nm'); ylabel('Partikelanzahl');
title(""); grid on;

subplot(2,2,2);
axis manual;
plot(t,N_ges,'-r','LineWidth',1,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',1);
% Gesamtpartikelzahl des gesamten Versuches
xlabel('Reaktionszeit in s'); ylabel('N(ges)');
title(""); grid on;

subplot(2,2,3);
axis manual;
semilogx(z_plot,q_0,'LineWidth',1,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',1);
% Anzahldichteverteilungen
xlabel('Partikeldurchmesser in m'); ylabel('q_0 in 1/nm');
xlim([rmin rmin*2^p_n]);
title('Partikelpopulationsverlauf'); grid on;

subplot(2,2,4);
axis manual;
semilogx(z_plot,Q_0,'LineWidth',1,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',1);
% Anzahldichteverteilungen
xlabel('Partikeldurchmesser in m'); ylabel('Q_0 in %');
title('Anzahlverteilung'); grid on;

filename_endstate=[end_state_geom_N0_' num2str(N0) '_tmax_' num2str(max(t)) '_kh_' num2str(kh) '_KKK_faktor_' num2str(KKK_anpassung) '_kS_' num2str(kS) '.mat'];

save(filename_endstate);

z_plot=[rmin/4 rmin/2 z rmin*2^(p_n+1) rmin*2^(p_n+2)];
for ii=1:length(z_plot)-1
    for jj=1:10
        z_plot_fine((ii-1)*10+jj)=z_plot(ii)+(z_plot(ii+1)-z_plot(ii))*(jj-1)/9;
    end;
end;

Q_0_virtual_class_0=0*t./t;
Q_0_virtual_class=100*t./t;
Q_0=[Q_0_virtual_class_0 Q_0 Q_0_virtual_class Q_0_virtual_class];

figure(6);
i=43;

```

```

figure(6);
Q_0_interp_1 = interp1(z_plot*1e9,Q_0(i,:),z_plot_fine*1e9,'cubic');
plot(z_plot_fine*1e9,Q_0_interp_1,'-', 'LineWidth',4);
hold on;
plot(z_plot*1e9,Q_0(i,:), 'o', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor', 'g', 'MarkerSize', 8);
% Anzahldichtverteilungentitle('Partikelpopulationsverlauf');
text(rmax*1e9,40,['\bfitt = ' num2str(round(t(i)/60)) 'min'], 'HorizontalAlignment', 'right', 'VerticalAlignment', 'bottom',
'FontSize',20, 'Color', 'red', 'BackgroundColor', [1 1 1], 'EdgeColor', 'red', 'LineWidth', 2);
grid on;
xlim([rmin*1e9 300]); ylim([0 100]);
xlabel('Partikeldurchmesser in nm'); ylabel('Q_0 in %');
figure(6);
pause(0.05);

i=75;
Q_0_interp_2 = interp1(z_plot*1e9,Q_0(i,:),z_plot_fine*1e9,'cubic');
plot(z_plot_fine*1e9,Q_0_interp_2,'-', 'LineWidth',4);
hold on;
plot(z_plot*1e9,Q_0(i,:), 'o', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor', 'g', 'MarkerSize', 8);

% Anzahldichtverteilungentitle('Partikelpopulationsverlauf');
text(rmax*1e9,20,['\bfitt = ' num2str(round(t(i)/60)) 'min'], 'HorizontalAlignment', 'right', 'VerticalAlignment', 'bottom',
'FontSize',20, 'Color', 'red', 'BackgroundColor', [1 1 1], 'EdgeColor', 'red', 'LineWidth', 2);
grid on;
xlim([rmin*1e9 300]); ylim([0 100]);
xlabel('Partikeldurchmesser in nm'); ylabel('Q_0 in %');
figure(6);
pause(0.05);

i=241;
Q_0_interp_3 = interp1(z_plot*1e9,Q_0(i,:),z_plot_fine*1e9,'cubic');
plot(z_plot_fine*1e9,Q_0_interp_3,'-', 'LineWidth',4);
hold on;
plot(z_plot*1e9,Q_0(i,:), 'o', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor', 'g', 'MarkerSize', 8);

% Anzahldichtverteilungentitle('Partikelpopulationsverlauf');
text(rmax*1e9,0,['\bfitt = ' num2str(round(t(i)/60)) 'min'], 'HorizontalAlignment', 'right', 'VerticalAlignment', 'bottom',
'FontSize',20, 'Color', 'red', 'BackgroundColor', [1 1 1], 'EdgeColor', 'red', 'LineWidth', 2);
grid on;
xlim([rmin*1e9 300]); ylim([0 100]);
xlabel('Partikeldurchmesser in nm'); ylabel('Q_0 in %');
figure(6);
pause(0.05);

```

MATLAB-Programm zur Berechnung der Populationsbilanz - Differentiation -geometrisch diskretisiert-

```

function dxdt=system_PBE(t,x,p_n,KKK,rmin)

global kh Gn;

% Aufbau des x-Vektors (Partikelanzahl)

N=x(1:p_n); % Vektor Partikelanzahl in jeweiliger Partikelklasse (Kontrollvolumen)

%Wachstumsterm
vM=3.21e-5; % molares Volumen Silica [m³/mol]
vmin=4*rmin³*pi/3; % Volumen eines Primärpartikels d=10 nm [m³]
kh= 0.10650; % ermittelte Hydrolysekonstante [1/min]
cTEOS0= 0.24e3; %Startkonzentration TEOS [mol/m³]
cTEOS=cTEOS0*exp(-kh*t);
Gn=round(cTEOS*vM/vmin);

% Berechnung der Ableitungen

% Ableitung im 1.Kontrollvolumen des Zeilenvektors

dndt_counter=0;
for j=1:p_n
    dndt_counter = dndt_counter + N(1)*KKK(1,j)*N(j);
end;

```

```

dNdt(1) = - dndt_counter + Gn;

dndt_counter=0;
for j=3:p_n
    dndt_counter = dndt_counter + N(2)*KKK(2,j)*N(j);
end;
dNdt(2) = KKK(1,1) * N(1)^2/2 - KKK(2,1)*N(1)*N(2)/2 - dndt_counter;

for i=3:p_n-1
    dndt_counter=KKK(i-1,i-1)*N(i-1)^2/2;
    for j=1:i-2
        dndt_counter = dndt_counter + N(i-1) * 2^(j-i+1) * KKK(i-1,j) * N(j);
    end;

    for j=1:i-1
        dndt_counter = dndt_counter - N(i) * 2^(j-i) * KKK(i,j) * N(j);
    end;

    for j=i:p_n
        dndt_counter = dndt_counter - N(i) * KKK(i,j) * N(j);
    end;
    dNdt(i) = dndt_counter;
end;

i=p_n;
dndt_counter=KKK(i-1,i-1)*N(i-1)^2/2;
for j=1:i-2
    dndt_counter = dndt_counter + N(i-1) * 2^(j-i+1) * KKK(i-1,j) * N(j);
end;
dndt_counter = dndt_counter - N(i) * KKK(i,p_n) * N(p_n);
dNdt(i) = dndt_counter;

dxdt=[dNdt]; % Vektor der Ableitungen

return

```

MATLAB-Programm zur Berechnung der Populationsbilanz - Agglomerationsterm, -linear diskretisiert-

```

%function PBE()

% Strukturdaten
clear
clc

p.Partikel=400e-9;           %r_max
p.n=23;                     % maximale Partikelradius [nm]
rmin=p.Partikel/p.n;

KKK=K_matrix(rmin,p.n);

t1=0.000000001;
tz=[t1 30 60 120 1200 7200];
t2=[t1 30 900 4800 120000 7200000];
p.DeltaL=p.Partikel/p.n; %rmin*2^i/2;           % Laenge der Kontrollvolumina [nm]

vM=3.21e-5;                 % molares Volumen Silica [m³/mol]
vmin=rmin^3*pi/6;           % Volumen eines Primärpartikels d=10 nm [m³]
kh= 0.061065;              % ermittelte Hydrolysekonstante [1/min]
cTEOS0= 0.24e3;            % Startkonzentration TEOS [mol/m³]
cTEOS00=cTEOS0*exp(-kh*t1);
Gn0=(cTEOS00*vM/vmin);
cTEOS=cTEOS0*exp(-kh*t2);
Gn_plot=(cTEOS*vM/vmin);

% Anfangsbedingungen

```

```

x0=zeros(1,p.n);           % Erstellung des x-Vektors (Radien)(Startfestlegung:1 Zeile, p_n Spalten mit 0)
x0(1) = Gn0;              % Lage der Diracfunktion Keime (Startzustand des Partikelwachstums)

% Solveraufruf/Solverargumente
options=odeset;

[t,x]=ode23(@system_PBE,t2,x0,options,p.n,KKK);
N=x
p.DeltaL

N_ges = sum(N,2);         % Gesamtpartikelanzahl des gesamten Versuches Summe

N_ges_mat= repmat(N_ges,1,p.n);
nullvektor=zeros(length(t),1)

q_0=N./N_ges_mat; %/p.DeltaL*10e+9;           % Anzahldichteverteilung

Q_0=cumsum(N,2)*100./N_ges_mat;             % Anzahlsummenverteilung

Q_0=[nullvektor Q_0];

close all;

N_plot=[nullvektor N];
z_1 = linspace(p.Partikel/p.n,p.Partikel,p.n);
z_plot=[0 z_1];
for ii=1:p.n
    for jj=1:10
        z_plot_fine((ii-1)*10+jj)=z_plot(ii)+(z_plot(ii+1)-z_plot(ii))*(jj-1)/10;
    end;
end;

figure(1);

subplot(2,2,1);

xlim([0 500e-9]);
semilogx(z_plot,N_plot,'LineWidth',1,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',10)
% Partikelanzahl pro Klasse
xlabel('Partikelgröße in nm'); ylabel('Partikelanzahl');
title(''); grid on;

subplot(2,2,2);
axis manual;
plot(t,N_ges,'-r','LineWidth',1,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',1);
% Gesamtpartikelzahl des gesamt Versuchs
xlabel('Reaktionszeit in s'); ylabel('N(ges)');
axis([0 7500 0 5e+22]);
title(''); grid on;

subplot(2,2,3);
axis manual;
semilogx(z_1,q_0,'LineWidth',1,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',1);
% Anzahldichteverteilungen
xlabel('Partikeldurchmesser in m'); ylabel('q_0 in 1/nm');
axis([10e-9 10e-6 0 1]);
title('Partikelpopulationsverlauf'); grid on;

subplot(2,2,4);
axis manual;
plot(z_plot,Q_0,'LineWidth',1,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',1);
% Anzahldichteverteilungen
xlabel('Partikeldurchmesser in m'); ylabel('Q_0 in %');
axis([1e-8 5e-7 0 100]);
title('Anzahlverteilung'); grid on;

figure(5);
for i=1:size(Q_0,1)
figure(5);
Q_0_interp = interp1(z_plot*1e9,Q_0(i,:),z_plot_fine*1e9,'cubic');

```

```

plot(z_plot_fine*1e9,Q_0_interp,'-', 'LineWidth',3);
hold on;
plot(z_plot*1e9,Q_0(i,:), 'o', 'MarkerEdgeColor','k', 'MarkerFaceColor','g', 'MarkerSize',7);
% Anzahldichtverteilungentitle('Partikelpopulationsverlauf');
text(200,0,['\bfitt = ' num2str(round(tz(i))) ' s'], 'HorizontalAlignment','right', 'VerticalAlignment',
'bottom', 'FontSize',15, 'Color','red', 'BackgroundColor',[1 1 1], 'EdgeColor','red', 'LineWidth',2);
grid on;
xlim([5e-1 200]); ylim([0 100]);
xlabel('Partikeldurchmesser in nm'); ylabel('Q_0 in %');
filename1=['Q0gross_zusammen' num2str(i)];
figure(5);
print ('-djpeg', '-r300', filename1);
pause(0.05);

end;

```

MATLAB-Programm zur Berechnung der Populationsbilanz –Differentiation, -linear diskretisiert

```

function dxdt=system_PBE(t,x,p_n,KKK)

% Aufbau des x-Vektors (Partikelanzahl)

N=x(1:p_n); % Vektor Partikelanzahl in jeweiliger Partikelklasse (Kontrollvolumen)
p.Partikel=400e-9; %r_max
p.n=23;
rmin=p.Partikel/p.n;
vM=3.21e-5; % molares Volumen SiO2 [m³/mol]
vmin=4*rmin^3*pi/3; % Volumen eines Primärpartikels d=10 nm [m³]
kh= 0.10650; % ermittelte Hydrolysekonstante [1/min]
cTEOS0= 0.24e3; %Startkonzentration TEOS [mol/m³]
cTEOS=cTEOS0*exp(-kh*t/60);
Gn=round(cTEOS*vM/vmin);

% Berechnung der Ableitungen

% Ableitung im 1.Kontrollvolumen des Zeilenvektors

dNdt(1) = - KKK(1,1) * N(1)^2 +Gn;
dNdt(2) = KKK(1,1) * N(1)^2/2 - 3*KKK(2,1)*N(1)*N(2)/2 - KKK(2,2)*N(1)*N(2);

for i=3:p_n
dndt_counter=0;
for j=1:i
summant1 = N(i-1) * 2^(j-i+1) * KKK(i-1,j) * N(j);
summant3 = - N(i) * 2^(j-i) * KKK(i,j) * N(j);
summant4 = - N(i) * KKK(i,j) * N(j);
dndt_counter = dndt_counter + summant4;
if j<i-1
dndt_counter = dndt_counter + summant1 + summant3;
else if j<i
dndt_counter = dndt_counter + summant3;
end;
end;
summant2 = KKK(i-1,i-1)*N(i-1)^2/2;
dNdt(i) = dndt_counter + summant2;
end;

dxdt=[dNdt]'; % Vektor der Ableitungen

return

```

MATLAB-Programm zur Berechnung der Populationsbilanz - Wachstumsterm

```

% Strukturdaten
clc;
clear;
p.Partikel=600;           % maximale Partikelgröße [nm]
p.n=200;                 % Anzahl der Kontrollvolumina [nm]
p.DeltaL=[p.Partikel/p.n]; % Laenge der Kontrollvolumina [nm]
t2=[1e-10 1.5 20 120];  % -10 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 6 7 8 9 10 15 20 30 40 50 60 90 120 ];
rmin=round(p.Partikel/p.n);

z = linspace(p.Partikel/p.n,p.Partikel,p.n); % Solveraufruf/Solverargumente

options=odeset;

[t,x]=ode23(@DA_system_PBE,t2,x0,options,p);

[t,x];

N=x;                    % Vektor Partikelgröße x=Matrix(1.Spalte alle Zeiten Zeile 2-p.n alle Klassen)

z = linspace(p.Partikel/p.n,p.Partikel,p.n); % Vektor von unterster Klasse bis oberster Klasse in Anzahl der Kontroll-
                                          volumina (linear aufgeteilt)

z;

N_ges = sum(N,2);      % Gesamtpartikelanzahl des gesamten Versuches Summe
N_ges;

N_ges_mat= repmat(N_ges,1,p.n); % Vergrößerung des Vektors N_ges auf Matrix mit p.n Spalten zur berechnung
                                von q_0
nullvektor=zeros(length(t),1);

q_0=N./N_ges_mat/p.DeltaL; % Anzahldichteverteilung

q_0=[nullvektor q_0];

Q_0=cumsum(q_0,2).*(p.Partikel/p.n)*100; % Anzahlsummenverteilung

N_plot=[nullvektor N];
z_plot= [rmin/2 z];
for ii=1:p.n
    for jj=1:10
        z_plot_fine((ii-1)*10+jj)=z_plot(ii)+(z_plot(ii+1)-z_plot(ii))*(jj-1)/10;
    end;
end;

close all;
figure(1);

subplot(2,2,1);

plot(z,N,'');          % Partikelanzahl pro Klasse
xlabel('Partikelgröße in nm'); ylabel('Partikelanzahl');
title(''); grid on;

subplot(2,2,2);
plot(t,N_ges,'r');    % Gesamtpartikelzahl des gesamt Versuches
xlabel('Reaktionszeit in min'); ylabel('N_(ges)');
title(''); grid on;

subplot(2,2,3);
plot(z_plot,q_0,''); % Anzahldichteverteilungen
xlabel('Partikeldurchmesser in nm'); ylabel('q_0 in 1/nm');
title('Partikelpopulationsverlauf'); grid on;

subplot(2,2,4);
plot(z_plot,Q_0,''); % Anzahldichteverteilungen
xlabel('Partikeldurchmesser in nm'); ylabel('Q_0 in %');
title('Anzahlverteilung'); grid on;

figure(3);
for i=1:size(Q_0,1)

```

```

figure(3);
Q_0_interp = interp1(z_plot,Q_0(i,:),z_plot_fine,'cubic');
semilogx(z_plot_fine,Q_0_interp,'-', 'LineWidth',1);
hold on;
semilogx(z_plot,Q_0(i,:), 'o', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor', 'g', 'MarkerSize', 3);
% Anzahldichtverteilungen
title('Partikelpopulationsverlauf');
text(20,80,['\bfitt = ' num2str(round(t(i))) ' min'], 'HorizontalAlignment', 'right', 'VerticalAlignment', 'bottom',
'FontSize', 20, 'Color', 'red', 'BackgroundColor', [1 1 1], 'EdgeColor', 'red', 'LineWidth', 2);
grid on;
xlim([5e-1 500]); ylim([0 100]);
xlabel('Partikeldurchmesser in nm'); ylabel('Q_0 in %');
pause(0.05);
end;

figure(5);
for i=1:size(Q_0,1)
figure(5);
Q_0_interp = interp1(z_plot,Q_0(i,:),z_plot_fine,'cubic');
plot(z_plot_fine,Q_0_interp,'-', 'LineWidth',1);
hold on;
plot(z_plot,Q_0(i,:), 'o', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor', 'g', 'MarkerSize', 7); % Anzahldichtverteilungen
title('Partikelpopulationsverlauf');
text(450,10,['\bfitt = ' num2str(round(t(i))) ' min'], 'HorizontalAlignment', 'right', 'VerticalAlignment',
'bottom', 'FontSize', 20, 'Color', 'red', 'BackgroundColor', [1 1 1], 'EdgeColor', 'red', 'LineWidth', 2);
grid on;
xlim([5e-1 500]); ylim([0 100]);
xlabel('Partikeldurchmesser in nm'); ylabel('Q_0 in %');
pause(0.05);
end;

```

MATLAB-Programm zur Berechnung der Populationsbilanz –Wachstumsterm, Systemprogramm Differentiation

```

function dxdt=DA_system(t,x,p)

N=x(1:p.n); % Vektor Partikelanzahl

%Wachstumsterm
t2=[0.1e-10 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 6 7 8 9 10 15 20 30 40 50 60 90 120];

vM=3.21e-5; % molares Volumen SiO2 [m³/mol]
vmin=1.7676e-24; % Volumen eines Primärpartikels d=10 nm [m³]
kh= 0.42073; % ermittelte Hydrolysekonstante [1/min]
cTEOS0= 0.24e3; %Startkonzentration TEOS [mol/l]
cTEOS=cTEOS0*exp(-kh*t);
Gn=cTEOS*vM/vmin;
Gn=Gn';

G=44.177*(1/(t)); % Partikelwachstumsterm ; 1.Ableitung der d50-Verteilung
G=G';

dNdt(1)=(-G*(N(1)-0)/p.DeltaL)+Gn;

dNdt(2:p.n)=(-G*(N(2:p.n)-N((2:p.n)-1))/p.DeltaL);

dxdt=[dNdt]'; % Vektor der Ableitungen

return

```

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname Günther, Thomas
Geboren am 17.09.1973
Geburtsort Rudolstadt

Ausbildung

09/1980 - 08/1990 Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule in Deuna,
Abschluss 10. Klasse
09/1990 - 02/1994 Deuna Zement GmbH / Karsdorfer Zement GmbH
Ausbildung zum Industrieelektroniker
10/1994 - 04/1996 Fachschule für Wirtschaft und Technik Nordhausen
Techniker für Umweltschutzverfahrenstechnik
10/1997 - 10/2001 Hochschule Anhalt (FH) Köthen
Dipl.-Ing (FH) Verfahrens- und Umwelttechnik
10/1999 - 04/2000 Deuna Zement GmbH
Studienarbeit: Optimierung der Zementmahlung
04/2001 - 10/2001 Dow Chemical BSL Schkopau
Diplomarbeit: Optimierung des Stripprozesses

Beruf

03/1994 - 07/1994 HERFAG GmbH, Worbis
Elektroinstallateur
11/1996 - 08/1997 Deuna Zement GmbH, Deuna
Berufspraktikum
11/2001 - 12/2002 Avery Dennison Materials GmbH, Gotha
Prozessingenieur
01/2003 - 04/2007 Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg
wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik
05/2007 – 07/2007 ERCOSPLAN Anlagentechnik GmbH, Erfurt
Planungsingenieur
seit 08/2007 Dyckerhoff AG, Wiesbaden
Verfahreningenieur Betriebsbetreuung