

Gasphasensynthese einiger ausgewählter oxidischer Partikel

- Stoffsysteme: Si/Ti/O, Si/Sn/O, Sn/Ti/O, Al/Si/O, Al/Ti/O,
Li/Al/Si/O und Li/Al/Ti/O -

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Sebastian Boris Hein
geboren am 10.03.1980, in Schleswig

2007

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der Promotion: 01.03.2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2004 bis Dezember 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die freundliche Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Peter Behrens, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt vor allem den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. M. Binnewies für die stets freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Ohne die Unterstützung und Motivation die ich vom Arbeitskreis erfahren habe, wäre diese Arbeit niemals so zügig vorangekommen.

Des Weiteren danke ich Prof. Umland und seinen Mitarbeitern für die ständige und überaus produktive Diskussionsbereitschaft.

Ein großer Dank geht auch an Dr. Armin Feldhoff für die TEM-Analysen, die einige wichtige Fragen klären konnten, und Dr. Martin Wilkening für die NMR-Untersuchungen, die überaus interessante Ergebnisse geliefert haben.

Für die gute Zusammenarbeit mit der Firma Merck® möchte ich mich ausdrücklich bei Dr. Klaus Ambrosius, Dr. Reinhold Rüger und Dr. Peter Reynders bedanken, ohne die in meiner kurzen Zeit in Darmstadt keine effektive Forschung möglich gewesen wäre.

Ein weiteres Dankeschön gilt Werkstattmeister Uwe Löhr und seinen Mitarbeitern, sowie der Glasbläserei Pfeuffer für die stets schnelle und hervorragende Ausführung beim Anfertigen der Laborgeräte.

Kurzzusammenfassung

Anorganische Oxide lassen sich auf vielfältige Weise darstellen. Diese Arbeit behandelt die Gasphasensynthese von multinären oxidischen Partikeln sowie die Gasphasenabscheidung von oxidischen Schichten auf Fremdpartikel.

Die Partikelsynthese erfolgt durch Reaktion geeigneter Vorläuferverbindungen (hier der Chloride) mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen. Es wurden die Stoffsysteme Al/Si/O, Al/Ti/O, Si/Sn/O, Si/Ti/O und Sn/Ti/O untersucht. In allen lassen sich ternäre oxidische Mischphasen-Partikel synthetisieren. Dabei ändern sich manche Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Partikel. So wurde in den Systemen Al/Ti/O und Si/Ti/O beobachtet, dass sich durch Einstellung der Zusammensetzung die Absorptionskanten der ternären Oxide zwischen den Grenzen der Absorptionskanten der jeweils binären Oxide kontinuierlich verschieben lassen. Weiterhin kann Einfluss auf die entstehende Modifikation genommen werden, so z. B. beim Titandioxid, welches in Gegenwart von Siliciumtetrachlorid in der Modifikation des Anatas kristallisiert, in Gegenwart von Aluminiumchlorid bzw. Zinntetrachlorid hingegen bevorzugt im Rutil-Typ.

Die Synthese von quaternären oxidischen Partikeln erfolgte in den Systemen Li/Al/Si/O und Li/Al/Ti/O. Dabei zeigten einige Proben die höchste bisher bekannt gewordene Beweglichkeit der Lithiumionen. Diese ist Grundvoraussetzung für gute Lithiumionenleitung.

Es konnte gezeigt werden, dass mithilfe eines speziellen CVS-Verfahrens Kern-Mantel-Partikel dargestellt werden können. Diese haben einen Kern aus Titandioxid und eine Hülle aus festem Chlorsiloxan (CSN). Solche Partikel zeigen die optischen Eigenschaften des Titandioxids, sind aber durch die CSN-Hülle von der Umgebung getrennt, wodurch die photokatalytische Aktivität des Titandioxids unterbunden wird.

Weiterhin wurde versucht, CSN- bzw. Zinndioxidschichten in einem Wirbelschichtreaktor auf Pigmentpartikeln abzuscheiden. Die erreichte Abscheidung ist jedoch überwiegend in Form von punktuellen Aufwachsungen erfolgt und nicht in Form einer dichten Schicht. Mit Zinndioxid gelang dies besser als mit CSN. In einigen Fällen wurde eine so dichte Belegung erreicht, dass vereinzelte Pigmentpartikel fast vollständig umhüllt waren.

Schlagworte Partikelsynthese, multinäre oxidische Partikel, CVS-Verfahren, CVD-Verfahren

Abstract

Inorganic oxides can be synthesised in various manners. This work deals with the vapour synthesis of multinary oxidic particles as well as the vapour deposition of oxidic layers upon foreign particles.

The particle synthesis was carried out by the reaction of appropriate precursors (in this case the chlorides) with oxygen at high temperatures. The ternary systems Al/Si/O, Al/Ti/O, Si/Sn/O, Si/Ti/O and Sn/Ti/O have been investigated. In all of these systems, multinary oxidic particles can be synthesised. Some properties change, depending on the particle composition. It was observed for instance, that the absorption band in the systems Al/Ti/O and Si/Ti/O is adjustable throughout the adjustment of the composition within the limits, set by the absorption bands of the binary oxides respectively. Furthermore it is possible to influence the crystallisation behaviour, as seen with titanium dioxide, which crystallises in the modification of the anatase in the presence of silicon tetrachloride, in the presence of aluminium chloride or tin tetrachloride respectively it crystallises preferred in the rutile-type.

The synthesis of quaternary oxidic particles was carried out in the systems Li/Al/Si/O and Li/Al/Ti/O. Some specimen showed the highest so far known mobility of the lithium ions. That is the basis for good lithium ion conductivity.

It could be shown, that it is possible to synthesise core-shell particles by a special CVS-process. These particles have a titanium dioxide core and a shell consisting of solid chlorosiloxane (CSN). They show the optic properties of the titanium dioxide but are protected against the contact with the environment because of the CSN-shell.

Furthermore it was tried to deposit CSN and tin dioxide layers on pigment particles in a fluidised bed reactor. The achieved deposition was rather a punctual one than a closed layer. With tin dioxide the deposition worked out better than with CSN. In some cases the deposition was so close, that isolated pigment particles were covered almost completely.

Keywords particle synthesis, multinary oxidic particles, CVS-process, CVD-process

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlage	3
2.1	Keimbildung	3
2.1.1	Homogene Keimbildung	5
2.1.2	Chemische Gasphasensynthese (CVS)	9
2.1.3	Heterogene Keimbildung	12
2.1.4	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	14
2.2	Eingesetzte Reaktortypen	16
2.2.1	Strömungsrohrreaktor	16
2.2.2	Wirbelschichtreaktor	17
2.3	Diffusion im Festkörper	18
3	Praktische Aspekte der Partikel- und Schichtsynthesen	22
3.1	Apparatur I	22
3.2	Apparatur II	23
3.3	Apparatur III	24
3.4	Apparatur IV	25
3.5	Apparatur V	27
4	Partikelsynthese im System Si/Ti/O	29
4.1	Thermodynamische Betrachtungen des Systems SiO ₂ /TiO ₂	29
4.2	Durchgeführte Synthesen im System Si/Ti/O	30
4.3	Ergebnisse	31
	Zusammensetzung	32
	Chlorgehalt	35
	Morphologie	36
	Strukturelle Eigenschaften	39
	Optische Eigenschaften	41
	Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität	44
4.4	Fazit	45

5	Partikelsynthese im System Si/Sn/O	47
5.1	Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$	47
5.2	Durchgeführte Synthesen im System Si/Sn/O	48
5.3	Ergebnisse	49
	Zusammensetzung	49
	Chlorgehalt	49
	Morphologie	50
	Strukturelle Eigenschaften	52
5.4	Fazit	52
6	Partikelsynthese im System Sn/Ti/O	54
6.1	Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	54
6.2	Durchgeführte Synthesen im System Si/Sn/O	55
6.3	Ergebnisse	56
	Zusammensetzung	56
	Morphologie	57
	Strukturelle Eigenschaften	59
6.4	Fazit	64
7	Partikelsynthese im System Al/Si/O	66
7.1	Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	66
7.2	Durchgeführte Synthesen im System Al/Si/O	67
7.3	Ergebnisse	68
	Zusammensetzung	69
	Chlorgehalt	70
	Morphologie	71
	Röntgenographische Eigenschaften	72
7.4	Fazit	74
8	Partikelsynthese im System Al/Ti/O	76
8.1	Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	76
8.2	Durchgeführte Synthesen im System Al/Ti/O	77
8.3	Ergebnisse	78
	Zusammensetzung	78
	Morphologie	79

Röntgenographische Eigenschaften	80
Optische Eigenschaften	81
8.4 Fazit	82
9 Partikelsynthese im System Li/Al/Si/O	83
9.1 Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	83
9.2 Durchgeführte Synthesen im System Li/Al/Si/O	85
9.3 Ergebnisse	86
Zusammensetzung	87
Chlorgehalt	88
Morphologie	89
Strukturelle Eigenschaften	90
^7Li -NMR-Untersuchungen	94
9.4 Fazit	96
10 Partikelsynthese im System Li/Al/Ti/O	98
10.1 Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	98
10.2 Durchgeführte Synthesen im System Li/Al/Ti/O	99
10.3 Ergebnisse	99
Morphologie	99
Zusammensetzung	100
Strukturelle Eigenschaften	101
^7Li -NMR-Untersuchungen	102
10.4 Fazit	102
11 Synthese von Kern-Mantel-Partikeln	104
11.1 Durchgeführte Synthesen	105
11.2 Ergebnisse	106
Zusammensetzung	106
Chlorgehalt	108
Morphologie	109
Strukturelle Eigenschaften	111
Optische Eigenschaften	116
Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität	116
11.3 Fazit	117

12 Beschichtung von Pigmentpartikeln	118
12.1 Durchgeführte Versuche	118
12.2 Ergebnisse	120
Referenzversuche	120
CSN-Beschichtungsversuche	122
SnO ₂ -Beschichtungsversuche	127
Röntgenographische Eigenschaften der Partikel der SnO ₂ - Beschichtungsversuche	131
12.3 Fazit	133
13 Zusammenfassung	134
14 Literaturverzeichnis	136
15 Anhang	138
15.1 Eingesetzte Geräte und Chemikalien	138
15.2 Anhang zum System Si/Ti/O	139
15.3 Anhang zum System Si/Sn/O	143
15.4 Anhang zum System Sn/Ti/O	144
15.5 Anhang zum System Al/Si/O	146
15.6 Anhang zum System Al/Ti/O	148
15.7 Anhang zum System Al/Li/Si/O	150
15.8 Anhang zu den Beschichtungsversuchen in der Wirbelschicht	151
15.9 Abkürzungsverzeichnis	152

1 Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff in der Gasphase bei ca. 1000 °C amorphe, sphärische, thermodynamisch metastabile Partikel entstehen, die Silicium, Sauerstoff und Chlor enthalten [1]. Diese erhielten die Bezeichnung CSN-Partikel (Chlorsiloxan-Partikel). Die Chloratome befinden sich bevorzugt an der Oberfläche der Partikel. Die hohe Reaktivität der Si-Cl-Bindung ermöglicht eine vielfältige Oberflächenchemie. CSN-Partikel werden zurzeit von der Arbeitsgruppe BINNEWIES und einem großen Chemieunternehmen auf ihre Anwendbarkeit in verschiedener Hinsicht, beispielsweise als Verstärkerfüllstoff, intensiv untersucht.

Wesentliches Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, ob es in analoger Weise auch gelingt, ternäre oder quaternäre (multinäre), gegebenenfalls chlorhaltige Oxidpartikel zu synthetisieren, ihre Eigenschaften zu prüfen und die Produkte auf ihre Anwendbarkeit hin zu untersuchen. Im Einzelnen sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Gelingt es, mithilfe der Gasphasensynthese auch multinäre Oxide mit einer reaktiven Oberfläche herzustellen?
- Gelingt es, in einem Stoffsystem zweier Metall- oder Halbmetalloxide metastabile ternäre Oxide herzustellen, die im Phasendiagramm nicht auftauchen?

Diese Frage ist vor dem Hintergrund des so genannten „Index-Tuning“ von großem praktischem Interesse. Unter Index-Tuning versteht man die Einstellung einer bestimmten Brechzahl eines Stoffes. Gelingt es, die Brechzahl eines anorganischen Verstärkerfüllstoffes in einem anorganisch/organischen Kompositmaterial, z. B. einem Polymerwerkstoff, so einzustellen, dass sie identisch mit der Brechzahl der Polymermatrix ist, so bleiben die Füllstoffe unsichtbar und es sollte gelingen, mechanisch stabile und glasklare Polymerwerkstoffe herzustellen. Unter diesem und weiteren Gesichtspunkten sollen die Stoffsysteme Si/Ti/O, Si/Sn/O, Sn/Ti/O, Al/Si/O, und Al/Ti/O untersucht werden.

- Gelingt es, mithilfe der Gasphasensynthese Lithiumionenleiter herzustellen?

Diese Frage wird vor dem Hintergrund gestellt, dass die Lithiumionenleitfähigkeit verschiedener Stoffe offenbar entscheidend vom Ordnungszustand der jeweiligen Lithiumverbindung abhängig ist: Niedrige Ordnung hat eine hohe Lithiumionenbeweglichkeit zur Folge [2]. Da sich Feststoffe bei der Gasphasensynthese innerhalb weniger Sekunden und bei hohen Temperaturen bilden, was häufig zur Bildung ungeordneter Feststoffe führt, scheint dieses Präparationsverfahren gerade für diese Fragestellung von ganz besonderem Reiz zu sein.

- Gelingt es, mithilfe der Gasphasensynthese prinzipiell Kern-Mantel-Partikel herzustellen, insbesondere solche, deren Mantel eine reaktive Oberfläche hat, die eine direkte Oberflächenmodifizierung erlaubt? Als Mantelmaterial kommt hier bevorzugt eine CSN-Schicht infrage.
- Gelingt es, vorgegebene anorganische Partikel aus der Gasphase mit einer Schicht aus einem anderen Material zu umhüllen?

Diese Frage wurde in Kooperation mit der Fa. Merck[®], Darmstadt bearbeitet, wo ein Teil dieser Arbeit durchgeführt wurde.

2 Theoretische Grundlagen

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Verfahren, sind zum einen die chemische Gasphasensynthese (*chemical vapor synthesis*, CVS) und zum anderen die chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD). Bei der CVS werden Vorläuferverbindungen unter solchen Bedingungen zusammengebracht, dass sich bevorzugt Feststoffpartikel bilden. Im Gegensatz dazu wird bei der CVD eine Schicht auf einem Substrat abgeschieden [3].

Im Folgenden werden die Grundlagen dieser beiden Verfahren näher beschrieben und im Bezug auf diese Arbeit diskutiert.

Im Anschluss daran werden die für die Synthesen eingesetzten Reaktortypen vorgestellt. Der letzte Teil dieses Abschnitts beschreibt die Grundlagen der Diffusion im Festkörper, da diese im Zusammenhang mit den dargestellten lithiumhaltigen Partikeln von Bedeutung sind.

2.1 Keimbildung [4]

Einer der ersten Schritte bei der Bildung eines Feststoffs aus einem fluiden Medium wie einer Gasphase oder einer Lösung ist die Keimbildung. Zu einer *spontanen Keimbildung* kommt es dann, wenn die Übersättigung ein gewisses Ausmaß überschreitet. Bei nur geringer Übersättigung, innerhalb des so genannten *OSTWALD-MIERS-Bereichs* (Abb. 2.1.1) erfolgt die Bildung von Feststoffpartikeln nur nach Zugabe von Kristallisationskeimen (Impfkristallen).

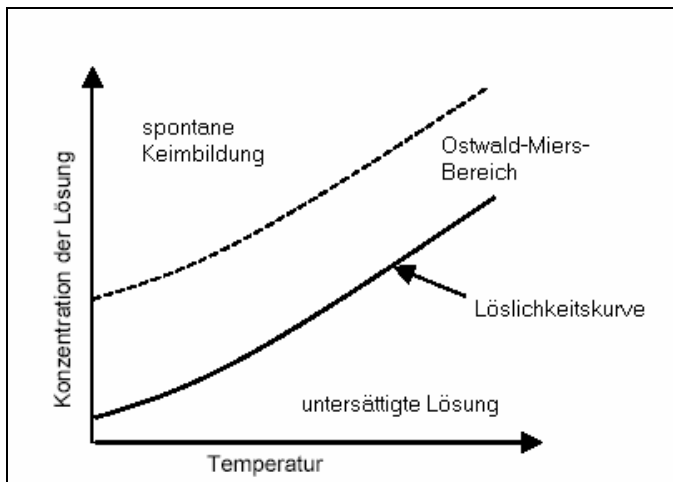


Abb. 2.1.1: schematische Darstellung des OSTWALD-MIERS-Bereichs für den Fall einer Lösung [5]

In Abb. 2.1.1 ist die Konzentration eines Stoffes gegen die Temperatur aufgetragen. Die durchgezogene Kurve ist die Gleichgewichtskurve. Wird diese ausgehend vom untersättigten Bereich in Richtung höherer Konzentration oder tieferer Temperatur überschritten, gelangt man in den OSTWALD-MIERS-Bereich. Hier ist das System in einem, aus thermodynamischer Sicht metastabilen Zustand. Dieser Bereich ist in Richtung noch größerer Übersättigung durch die Überlöslichkeitskurve begrenzt, welche ein Maß für die maximale Übersättigung darstellt. Wird diese, wiederum in Richtung höherer Konzentration oder tieferer Temperatur überschritten, gelangt das System in den Bereich der spontanen Keimbildung; Es kommt zur Bildung von Keimen und dies mit steigender Übersättigung in vermehrtem Ausmaß. Für die Kristallzucht ist der OSTWALD-MIERS-Bereich von großer Bedeutung, da es bei einem System, welches sich in diesem metastabilen Bereich befindet, zwar nicht zur Bildung von Keimen kommt, jedoch das Wachstum vorhandener Kristalle (z. B. eines Impfkristalls) erfolgt. Diese Überlegungen werden üblicherweise für flüssige Lösungen erläutert, sie sind aber auch auf die Gasphasenabscheidung übertragbar. Für die Abscheidung aus der Gasphase ist allerdings charakteristisch, dass der Übersättigungsbereich meist relativ schmal ist, was im Hinblick auf die Kristallzucht ein Problem darstellt.

Werden Keime gebildet, kann dies entweder homogen oder heterogen geschehen. Bei der homogenen Keimbildung entstehen die Keime innerhalb einer (homogenen) Phase. Sie ist somit die Grundlage für die CVS. Die heterogene Keimbildung erfolgt aus der übersättigten Phase heraus an der Oberfläche einer anderen Phase. Dies ist der Fall bei der CVD, also der Abscheidung aus der übersättigten Gasphase an der Oberfläche von bereits vorhandenen Partikeln oder anderen Substraten (z. B. der Oberfläche der

Gefäßwand). Diese beiden Arten der Keimbildung weisen einige Unterschiede auf, welche sich auf die Reaktionsführung auswirken. Im Folgenden werden sie genauer beschrieben.

2.1.1 Homogene Keimbildung

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, erfolgt die homogene Keimbildung inmitten einer (bis dahin homogenen) Phase. Aus thermodynamischer Sicht bedeutet die Bildung eines Keims, dass sich die freie Enthalpie des Systems ändert. Dabei gibt es verschiedene Faktoren, die beachtet werden müssen. Da sich, wie erwähnt, ein Keim einer stabileren Phase bildet, erniedrigt sich dadurch die freie Enthalpie. Zusätzlich entsteht bei der Bildung eines Keims eine neue Phasengrenze, deren Grenzflächenenergie die freie Enthalpie vergrößert. Einen weiteren Faktor stellen die elastischen Kräfte dar, die von der Umgebung des Keims bei dessen Bildung auf ihn wirken. Dieser Term liefert ebenfalls einen positiven Beitrag zur freien Enthalpieänderung. Mathematisch ausgedrückt ergibt sich folgendes:

$$\Delta G_K = \Delta G_n + \Delta G_\gamma + \Delta G_E \quad (2.1.1)$$

ΔG_K ist die Änderung der freien Enthalpie des Gesamtsystems bei der Bildung eines Keims; ΔG_n ist die Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung eines Keims (stets negativ); ΔG_γ ist die Änderung der freien Enthalpie durch die Grenzfläche des Keims (immer positiv), bei sehr kleinen Teilchen in der Größe von ΔG_n ; ΔG_E ist die Änderung der freien Enthalpie durch Keimbildung, wenn dieser elastische Kräfte der umgebenden Phase entgegenwirken (z.B. in kristallinen Phasen oder Gläsern; immer positiv).

Die einzelnen Beiträge zur Änderung der freien Enthalpie können näher in Abhängigkeit von der Stoffmenge eines gebildeten Keims (oder dessen Radius bei der Annahme, dass es sich um kugelrunde Keime handelt) beschrieben werden. Dabei ergeben sich folgende Zusammenhänge:

- $\Delta G_n = \Delta g \cdot n_K = a \cdot \Delta g \cdot r_K^3 \quad (2.1.2)$

Δg ist die molare freie Enthalpieänderung (Δg ist im Einstoffsystem $\Delta \mu$).

- $\Delta G_\gamma = b \cdot \gamma \cdot n_K^{2/3} = b' \cdot \gamma \cdot r_K^2$ (2.1.3)

γ ist die spezifische freie Grenzflächenenthalpie, d.h. der Zuwachs an freier Enthalpie, wenn Atome aus der übersättigten Phase an die Keimoberfläche gebracht werden, so dass diese um eine Flächeneinheit vergrößert wird.

- ΔG_E kann oft vernachlässigt werden, da es nur in festen oder sehr hochviskosen Phasen einen merklichen Beitrag liefert.

Trägt man nun die einzelnen Enthalpieänderungen und die aus Gleichung (2.1.1) folgende Summenfunktion für ΔG_K gegen die Stoffmenge des Keims auf, so ergibt sich folgendes Bild.

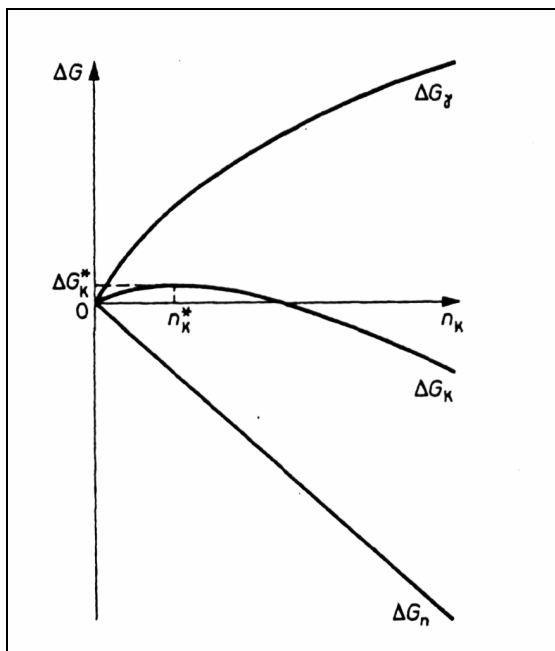


Abb. 2.1.2: Beiträge zur Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung eines Keims [4]

Wie aus den Gleichungen (2.1.2) und (2.1.3) zu entnehmen ist, hängt ΔG_n linear von n_K ab, ΔG_γ hingegen mit der Potenz $2/3$. Daher ergibt sich für den Verlauf von ΔG_K ein Maximum ΔG_K^* bei einer Stoffmenge n_K^* . ΔG_K^* ist die so genannte Keimbildungsarbeit, n_K^* die kritische Keimgröße. Der Verlauf von ΔG_K zeigt also zunächst einen Anstieg bis zum Punkt $\Delta G_K(n_K^*)$, also dem Maximum, bei dem die chemischen Potentiale des Keims und der übersättigten Phase gleich sind, die beiden

Phasen also im Gleichgewicht miteinander stehen. Dieses Gleichgewicht ist allerdings labil, denn unabhängig davon ob ein Keim kritischer Größe größer oder kleiner wird, nimmt die freie Enthalpie des Systems ab. Da die Änderung der freien Enthalpie für einen Keim unterkritischer Größe (Subkeim) bei seinem Wachstum positiv ist, bedeutet dies, dass sein chemisches Potential größer als das der umgebenden Phase ist. Das hat zur Folge, dass Subkeime instabil sind und ihr Auflösen thermodynamisch wahrscheinlich ist. Im Gegensatz dazu ist die Änderung der freien Enthalpie eines Keims überkritischer Größe beim weiteren Wachsen negativ. Daher ist die Wahrscheinlichkeit des weiteren Wachstums eines solchen Keims größer als die, dass er sich wieder auflöst. Hat sich also zufällig ein kritischer Keim gebildet, sind die Wahrscheinlichkeiten für sein Auflösen und sein weiteres Wachstum gleich groß, Subkeime lösen sich mit höherer Wahrscheinlichkeit auf, Keime überkritischer Größe wachsen eher weiter. Der Keimbildungsarbeit kommt somit die Bedeutung einer Aktivierungsenergie für die Keimbildung zu, was für die Keimbildungskinetik von großer Bedeutung ist.

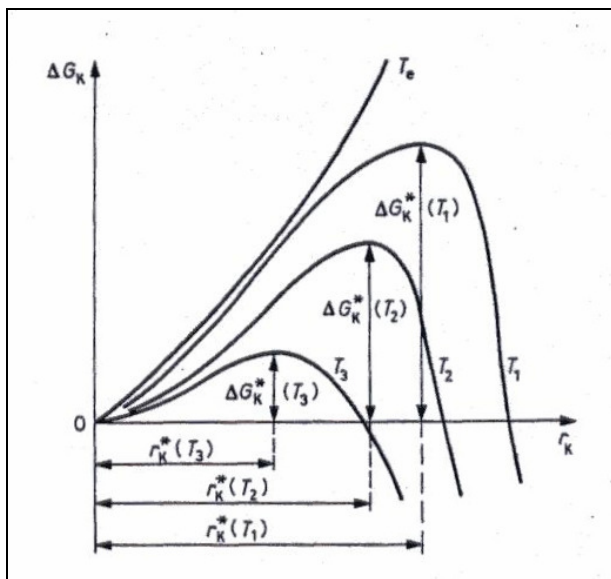


Abb. 2.1.3: Änderung der freien Enthalpie bei der Keimbildung bei verschiedenen Temperaturen $T_e > T_1 > T_2 > T_3$; T_e Gleichgewichtstemperatur (Schmelzpunkt); r_K Keimradius [4]

In Abb. 2.1.3 ist die Änderung der freien Enthalpie ΔG_K bei der Keimbildung gegen den Keimradius aufgetragen. Wichtig dabei ist, dass sowohl die Keimbildungsarbeit ΔG_K^* , als auch der kritische Keimradius r_K^* (und somit auch die kritische Keimgröße n_K^*) von der Temperatur abhängen. Außerdem wird ersichtlich, dass bei extrem geringer Unterkühlung (wieder am Beispiel der Löslichkeit) r_K^* und ΔG_K^* unendlich groß werden,

sich mit steigendem Abstand zur Gleichgewichtskurve allerdings verringern. Dadurch wird eine Keimbildung kritischer Keime ab einem gewissen Abstand von der Gleichgewichtskurve möglich, was qualitativ dem OSTWALD-MIERS-Konzept entspricht.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Keimbildung ist die Keimbildungsrate J , also die Anzahl der pro Zeit- und Volumeneinheit gebildeten wachstumsfähigen Keime. Sie ist durch

$$J = A \exp(-\Delta G_K^* / kT) \quad (2.1.4)$$

gegeben.

Auch daraus lässt sich sehen, dass bei einem großen ΔG_K^* , also bei Temperaturen in der Nähe der Gleichgewichtskurve, die Bildung von Keimen gehemmt ist, hier, bezogen auf die Anzahl an Keimen; Aus einem großen ΔG_K^* resultiert nach Gleichung 2.1.4 ein kleineres J . Im Hinblick auf die Partikelsynthese ist ein großes J erstrebenswert, welches bei kleinem ΔG_K^* oder bei hoher Temperatur der Fall ist. Daraus lässt sich bereits ableiten, dass es nur ein gewisses Fenster für die Partikelsynthese gibt, denn bei steigender Temperatur steigt wiederum ΔG_K^* .

Der präexponentielle Faktor A ist über die Thermodynamik nicht zugänglich, lässt sich aber mittels der kinetischen Theorie der Keimbildung beschreiben.

Diese sieht die Keimbildung als eine molekulare Kettenreaktion, bei der Keime dadurch entstehen, dass sich Teilchen zusammenfügen und sukzessive weitere Teilchen anlagern. Unterkritische Keime (Subkeime, Cluster) können zufällig Teilchen anlagern oder abtrennen, was eine Variation der Keimgröße zur Folge hat. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit des Abtrennens größer als die einer Anlagerung, woraus folgt, dass sich die meisten Subkeime wieder auflösen. Hat ein Keim die kritische Keimgröße erreicht, werden die Wahrscheinlichkeiten für Anlagern und Abtrennen gleich. Bei überkritischen Keimen wird die Anlagerung immer wahrscheinlicher. Daraus folgt, dass ein Keim, der zufällig die kritische Größe erreicht und überschritten hat, mit großer Wahrscheinlichkeit weiter wachsen und so das System der Subkeime irreversibel verlassen wird. Diese Aussage wird ebenfalls durch thermodynamische Betrachtungen geliefert.

Bei angenommener konstanter Übersättigung und dem Fall, dass entstehende stabile Teilchen ständig aus dem System entfernt und durch eine äquivalente Menge von

Einzelteilchen ersetzt wird (stationärer Zustand), ergibt sich eine zu (2.1.4) analoge Gleichung, bei der der präexponentielle Faktor A gegeben ist durch

$$A = ZD^+; \quad (2.1.5)$$

mit Z als dem ZELDOVICH-Faktor und D^+ als der Wahrscheinlichkeit für das Anlagern eines weiteren Teilchens an einen Keim kritischer Größe. Der ZELDOVICH-Faktor (etwa 10^{-2}) zeigt, dass auch zu einem gewissen Maß der Abbau von kritischen und überkritischen Keimen abläuft und die Konzentration der Keime kleiner ist, als es der Gleichgewichtsverteilung entspräche, weshalb Z auch als Ungleichgewichtsfaktor bezeichnet wird.

Es gelingt oftmals nicht oder nur sehr schwer J zu messen. Daher ist es in solchen Fällen lediglich möglich, die Keimbildungstemperatur zu ermitteln, welche gerade in der Partikelsynthese sehr wichtig ist.

Eingangs dieses Abschnitts wurde erwähnt, dass die Keimbildung letztlich zur Bildung einer neuen stabilen Phase führt. Dabei bildet sich nicht immer die thermodynamisch stabile Modifikation. Dies ist Kern der OSTWALDschen Stufenregel, welche besagt, dass sich aus einer übersättigten Phase nicht unbedingt die stabilste Phase, also die mit der geringsten freien Enthalpie, sondern die Phase mit der günstigsten Bildungskinetik bildet, wobei sich die freie Enthalpie beim Phasenübergang natürlich stets erniedrigt. Der stabile Zustand kann schrittweise durch den Übergang über mehrere metastabile Phasen erreicht werden. Daher ist es möglich metastabile Phasen darzustellen, wenn diese eine günstigere Bildungskinetik haben und es die Möglichkeit gibt, die Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkt zu unterbrechen (z. B. durch schnelles Abkühlen).

2.1.2 Chemische Gasphasensynthese (CVS)

Im Rahmen dieser Arbeit wird die chemische Gasphasensynthese für die Darstellung von multinären oxidischen Partikeln eingesetzt. Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Grundlagen für die homogene Keimbildung werden im Folgenden mit Bezug auf die Bildung dieser Partikel diskutiert, wobei die jeweiligen Stoffsysteme an gegebener Stelle für den jeweiligen speziellen Fall genauer und mit Bezug auf die experimentellen Beobachtungen vertieft werden.

Damit die Reaktion in hinreichendem Maße abläuft, sollte das Gleichgewicht möglichst weit auf der Produktseite liegen. Daher sollte die Gleichgewichtslage der betrachteten Reaktion bei der jeweiligen Synthesetemperatur berechnet werden, was für die untersuchten Systeme an gegebener Stelle durchgeführt wird. Nach der OSTWALDschen Stufenregel muss nicht unbedingt die thermodynamisch stabile Phase entstehen. Die Bildungsenthalpien verschiedener Modifikationen eines Stoffes unterscheiden sich meist nicht so sehr von einander, dass die Gleichgewichtslage grundlegend verändert würde, wenn eine metastabile Modifikation entstünde.

Der in Abb. 2.1.1 dargestellte Zusammenhang bezieht sich zunächst auf die Bildung eines Feststoffes aus einer flüssigen Lösung. Die Verhältnisse sind prinzipiell auch auf die Feststoffsynthese aus der Gasphase übertragbar. Die Gasphase wird nach SCHÄFER [6] als Lösungsmittel betrachtet. Die sich aus ihr abscheidende feste Phase entsteht durch eine chemische Reaktion. Bei der in der Arbeit beschriebenen Partikelsynthese aus der Gasphase wird das Reaktionsgemisch in einen beheizten Reaktor geleitet. Dabei wird die Temperatur des Gemisches sehr plötzlich stark erhöht. Dadurch gerät das System in kurzer Zeit (wenige Sekunden) in den Bereich großer Übersättigung und spontaner Keimbildung. Dies ist für die Darstellung von möglichst kleinen Partikeln vorteilhaft. Der OSTWALD-MIERS-Bereich wird schnell durchlaufen und es kommt zur Bildung zahlreicher Keime.

Für die Darstellung von Partikeln aus der Gasphase ist die Keimbildungstemperatur von großer Bedeutung. Diese muss experimentell ermittelt werden. Sollen möglichst kleine Partikel synthetisiert werden, muss eine möglichst hohe Keimbildungsrate angestrebt werden, denn wenn sich sehr schnell sehr viele Keime bilden, sollte das Partikelwachstum erschwert sein, da die zugeführten Stoffe bevorzugt zur Bildung der Keime verbraucht werden. Aus Gleichung (2.1.4) folgt, dass J bei hohen Temperaturen größer wird. Im Bereich der Schmelztemperatur kommt es allerdings zum Konflikt, da hier die Keimbildungsarbeit und die kritische Keimgröße sehr groß werden, so dass die Keimbildung in der Nähe der Schmelztemperatur erschwert ist. Nach dem OSTWALD-MIERS-Konzept träte in diesem Bereich beim Vorhandensein von überkritischen Keimen bevorzugt das Partikelwachstum ein, was aber aufgrund des meist schmalen metastabilen Bereichs auf einen engen Temperaturbereich beschränkt bleiben sollte. Da im Rahmen dieser Arbeit immer Metalloxide dargestellt werden, bleibt dieses prinzipielle Problem folgenlos, da die Schmelztemperaturen von Oxiden im Allgemeinen sehr hoch sind. Allerdings darf nicht außer Acht gelassen werden, dass auch Oberflächeneffekte bei Nanopartikeln, die beispielsweise zur Erniedrigung der

Schmelztemperatur führen, eine Rolle spielen können. Des Weiteren kommt zum Tragen, dass nach der OSTWALDSchen Stufenregel metastabile kristalline oder amorphe Phasen entstehen können, deren Schmelztemperatur nicht bekannt oder nicht genau definiert ist.

Aus Sicht der Partikelsynthese ergeben sich somit aus den beschriebenen Grundlagen einige konkrete Bedingungen:

1. Die Reaktion muss aus thermodynamischer Sicht ablaufen können.
2. Um möglichst kleine Partikel darzustellen, sollten die Keimbildungsrate hoch und die Synthesetemperatur weit unter der Schmelztemperatur liegen.

Bei der Darstellung von multinären oxidischen Partikeln (also ternären, quaternären, etc.) müssen noch weitere Faktoren beachtet werden. Die Kenntnis des Zustandsdiagramms ist wünschenswert, da es Informationen über die im Gleichgewicht stabilen Phasen und deren Koexistenzbedingungen enthält. Da nicht notwendigerweise die thermodynamisch stabilen Verbindungen, sondern die mit der günstigsten Bildungskinetik entstehen, ist es durchaus denkbar, dass auch metastabile Verbindungen gebildet werden. Sollte es zur Bildung thermodynamisch instabiler Verbindungen kommen, sollten diese bei längerem Tempern in die thermodynamisch stabilen Phasen übergehen.

Eine sehr wichtige Frage ist die, wie die Keimbildung in einem System verläuft, in dem mehrere Oxide entstehen können. Für ein ternäres oxidisches System bestehen für den Fall einer Keimbildung drei Möglichkeiten wie diese verlaufen kann:

1. Es bildet sich ein Keim des einen binären Oxids.
2. Es bildet sich ein Keim des anderen binären Oxids.
3. Es bildet sich ein Keim des ternären Oxids.

Ein Indiz dafür, ob sich ein Keim eines der beiden binären Oxide bilden kann, liefert die Keimbildungstemperatur. Es ist sinnvoll anzunehmen, dass sich Keime der Oxide bilden, die die niedrigste Keimbildungstemperatur aufweisen. Dies schließt allerdings nicht aus, dass sich nicht auch Keime mehrerer Oxide nebeneinander bilden können und im Endeffekt verschiedene Partikelsorten erhalten werden.

Unter der Annahme, dass die synthetisierten Partikel auch auf atomarer Ebene eine homogene Verteilung aller Atome aufweisen, ist die Frage nach der Keimbildung aber keineswegs beantwortet. Sind die Atome in den Partikeln homogen verteilt, liegt die Vermutung nahe, dass sich ein ternärer Keim gebildet hat. Partikel einer ternären Phase

können sich prinzipiell jedoch auch durch Zusammenwachsen von Keimen zweier binärer Phasen bilden. Dies wird besonders dann eintreten, wenn die Anzahl der Keime pro Reaktorvolumen besonders hoch ist.

Für den Fall, dass verschiedene Partikelsorten eindeutig identifiziert und den binären Oxiden zugeordnet werden können, lässt sich die Frage nach der Bildung binärer bzw. ternärer Keime leicht beantworten.

Das CVS-Verfahren wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um zum einen multinäre oxidische Partikel verschiedener Stoffsysteme darzustellen. Zum anderen wurden Kern-Mantel-Partikel über CVS dargestellt. Der Umhüllung der Kerne liegt eine heterogene Keimbildung auf der Oberfläche bereits vorhandener Partikel zu Grunde, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

2.1.3 Heterogene Keimbildung

Die heterogene Keimbildung unterscheidet sich von der homogenen dadurch, dass die Keime an der Oberfläche zu einer anderen Phase gebildet werden. Spielen strukturelle Beziehungen zwischen Keim und Substrat eine Rolle, so dass die Struktur des Substrats zum Ausbilden eines Keims mit gleicher Struktur führt, wird der Vorgang Epitaxie genannt.

Die heterogene Keimbildung lässt sich formal in zwei Schritte unterteilen:

1. Adsorption der übersättigten Phase auf dem Substrat.
2. Bildung eines kritischen Keims in der adsorbierten Schicht und Wachstum.

Wichtig dabei ist, wie das Verhältnis von Adsorptionsenergie zu Sublimationsenergie der kondensierten Phase ist. Bei einer relativ höheren Adsorptionsenergie kommt es schon zur schichtweisen Kondensation, auch bei noch untersättigter Phase, ohne dass dafür eine Bildung besonderer Keime nötig wäre. Ist die Sublimationsenergie deutlich höher als die Adsorptionsenergie, findet kaum Adsorption statt. Wenn Adsorptions- und Sublimationsenergie in etwa gleich groß sind, kommt es durch Diffusion in der Adsorptionsschicht und entsprechende Fluktuationen zur heterogenen Keimbildung. Auch für diesen Fall lässt sich eine Änderung der freien Enthalpie, analog zu der bei der homogenen Keimbildung formulieren:

$$\Delta G_K = \Delta G_n + \Delta G_\gamma \quad (2.1.7)$$

Die Summanden unterliegen dabei Änderungen gegenüber der homogenen Keimbildung, die aufgrund von Grenzflächeneffekten zwischen kondensierter Phase und Substratoberfläche zustande kommen. Der qualitative Verlauf der Enthalpien entspricht aber dem bei der homogenen Keimbildung (Abb. 2.1.2). Wichtig ist dabei, dass sich die Keimbildungsarbeit um einen von der Grenzfläche abhängigen Faktor erniedrigt. Stellt man sich die adsorbierte Phase als ein Kugelsegment vor, so kommt es aufgrund der Oberflächenspannungen der kondensierten Phase und des Substrates zu einem bestimmten Kontaktwinkel. Die Grenzflächen zwischen Substrat und Keim und die zwischen Keim und Gasphase hängen mit dem Kontaktwinkel zusammen und können mit in die thermodynamischen Betrachtungen einbezogen werden. Dabei ergibt sich, dass die Keimbildungsarbeit ΔG_K^* bei der heterogenen Keimbildung um einen gewissen Faktor gegenüber der homogenen Keimbildung erniedrigt ist. Dieser Faktor lässt sich als Funktion des Kontaktwinkels formulieren. Im theoretischen Extremfall würde das vermeintliche Kugelsegment zu einer richtigen Kugel werden und so nur einen punktuellen und somit vernachlässigbaren Kontakt zum Substrat haben. Dann liegt der Fall der homogenen Keimbildung vor und der eben erwähnte Faktor entfällt.

Bei der Keimbildungsrate J spielen die Adsorptionsenergie und die Diffusion der Teilchen in der Adsorptionsschicht ebenfalls eine Rolle. Es lässt sich allgemein sagen, dass die heterogene Keimbildung gegenüber der homogenen bezüglich Keimbildungsarbeit und Aktivierungsfaktor (also dem präexponentiellen Faktor bei der Keimbildungsrate) begünstigt ist.

Bei der Bildung von Keimen aus einer Adsorptionsschicht kann es allerdings zu dem Problem kommen, dass die Adsorptionsschicht oft so schnell entleert wird, dass eine kritische Konzentration zur Keimbildung unterschritten wird und nur die schon gebildeten Keime weiter wachsen.

Außerdem bilden Stufen oder andere Oberflächenfehler Zentren, an denen die Keimbildungsarbeit lokal erniedrigt ist, so dass es dort bevorzugt zur Keimbildung kommt.

2.1.4 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Der Begriff „Chemische Gasphasenabscheidung“ impliziert, dass bei diesem Vorgang eine chemische Reaktion stattfindet. Im Gegensatz zur physikalischen Gasphasenabscheidung, bei der ein Stoff verdampft und in chemisch unveränderter Form als Schicht abgeschieden wird. Die Reaktion beim CVD-Verfahren erfolgt direkt an der Oberfläche des Substrates. Daher lässt sich der Prozess des CVD-Verfahrens folgendermaßen untergliedern:

1. Übergang der Vorläuferverbindung(en) in die Gasphase (durch Verdampfen oder chemische Reaktion);
2. Transport der Vorläuferverbindung(en) durch die Gasphase in den Wachstumsraum (Strömung);
3. Abscheidung der Vorläuferverbindung(en) aus der Gasphase unter Bildung der neuen Phase (chemische Reaktion);
4. Abtransport von Reaktionsprodukten von der Oberfläche der neuen Phase zurück in die Gasphase und aus dem Wachstumsraum heraus.

Wenn sich am Substrat ein (annäherndes) chemisches Gleichgewicht zwischen Gasphase und Bodenkörper einstellt, können die Reaktionsabläufe weitgehend im Rahmen der Thermodynamik behandelt werden. Daher ist auch hier die Kenntnis der Gleichgewichtskonstante bei der jeweiligen Synthesetemperatur sehr wichtig.

Der Zustand des zugeführten Gasgemisches ist im Allgemeinen kein Gleichgewichtszustand. Bei hinreichend großer Verweilzeit in der Umgebung des Substrats (0,1 bis 1 s) kann aber angenommen werden, dass das Gleichgewicht annähernd erreicht wird.

Stellt sich das Gleichgewicht ein, spielt die so genannte Gasphasenlöslichkeit eine Rolle, also die Löslichkeit des Bodenkörpers (A) bezüglich der Lösungsmittelkomponente (L), hier also der Gasphase [6]. Sie ist gegeben durch

$$\lambda_A = \frac{P_A}{P_L}; \quad (2.1.8)$$

λ_A^0 ist das Bilanzdruckverhältnis im zugeführten Gas und $\lambda_A^{(i)}$ das Bilanzdruckverhältnis im Abscheidungsgleichgewicht bei der Temperatur T_i . Dabei ergeben sich folgende Möglichkeiten:

1. $\lambda_A^{(1)} < \lambda_A^0$: Das zugeführte Gas ist bezüglich des Abscheidungsgleichgewichts übersättigt, daher erfolgt die Abscheidung.
2. $\lambda_A^{(1)} = \lambda_A^0$: Es herrscht ein Gleichgewicht, daher erfolgt weder eine Abscheidung, noch eine Auflösung des Bodenkörpers.
3. $\lambda_A^{(1)} > \lambda_A^0$: Das zugeführte Gas ist bezüglich des Abscheidungsgleichgewichts untersättigt, daher löst sich der Bodenkörper auf.

Diese mögliche Auflösung des Bodenkörpers kann auch dazu verwendet werden, die Oberfläche des Substrates anzuätzen und somit vor einer Schichtabscheidung zu reinigen, wie es bei der Chipherstellung geschieht.

Über die Bilanzdruckverhältnisse lässt sich eine maximale Ausbeute errechnen, welche sich zu

$$a_{\max} = \frac{\lambda_A^0 - \lambda_A^{(1)}}{\lambda_A^0} \quad (2.1.9)$$

ergibt.

Aus dieser lässt sich die maximal mögliche Abscheidungsrate formulieren:

$$\left(\frac{n_A}{t} \right)_{\max} = (\lambda_A^0 - \lambda_A^{(1)}) \frac{P_L^* u}{RT}; \quad (2.1.10)$$

mit P_L^* als Bilanzdruck der Lösungsmittelkomponente und u als Strömungsgeschwindigkeit.

Die Tatsache, dass der Anteil des Reaktionsgemisches, der sich nicht in der unmittelbaren Umgebung des Substrates befindet, auch nicht an der Reaktion teilnehmen kann, führt allerdings dazu, dass beim CVD-Verfahren immer geringere Ausbeuten erhalten werden, als es maximal möglich wäre.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das CVD-Verfahren auf zwei unterschiedliche Arten eingesetzt. Zum einen wurde versucht, Kern-Mantel-Partikel darzustellen. Dabei sollte in einer ersten Reaktion ein oxidisches Partikel als Kern mithilfe des CVS-Verfahrens dargestellt und in einer zweiten Reaktion mit einer Schicht eines anderen Oxids im Sinne eines CVD-Verfahrens umhüllt werden.

Zum anderen sollte in einer Kooperation mit der Firma Merck® die Abscheidung von Schichten auf Pigmentpartikeln untersucht werden.

Im ersten Fall kam ein Strömungsrohrreaktor, im zweiten Fall ein Wirbelschichtreaktor zum Einsatz. In den folgenden Abschnitten werden diese kurz beschrieben.

2.2 Eingesetzte Reaktortypen [7]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein Strömungsrohrreaktor für die CVS sowie die Darstellung von Kern-Mantel-Partikeln und ein Wirbelschichtreaktor zur CVD von Schichten auf Pigmentpartikeln eingesetzt. Nachfolgend werden beiden Reaktortypen vorgestellt.

2.2.1 Strömungsrohrreaktor

Bei dem idealen Fall eines Strömungsrohrreaktors, dem *plug flow reactor* (PFR), bewegt sich die Reaktionsmasse in einer pfropfenartigen Strömung durch das Rohr. Dabei besteht die strömende Masse aus unendlich vielen Pfropfen, welche sich mit konstanter Geschwindigkeit durch das Rohr bewegen. Innerhalb eines Pfropfens wird eine ideale Durchmischung angenommen, zwischen benachbarten Pfropfen kommt es zu keiner Durchmischung. Läuft in dem PFR eine Reaktion ab, so ließe sich der Konzentrationsverlauf einer Eduktkomponente, abhängig von der Reaktionsordnung, als eine stetig abfallende Kurve vorstellen. Die Konzentrationen der Reaktanden wären daher örtlich konstant.

Für den realen Fall eines Strömungsrohrreaktors ergeben sich allerdings einige Abweichungen vom idealen Fall. Dieser würde am ehesten im Falle einer hochturbulenten Strömung erreicht werden, da nur bei dieser eine gute Durchmischung innerhalb eines strömenden Volumenelementes erreicht wird. Der gegenteilige Fall ist der einer laminaren Strömung; hier fällt die Strömungsgeschwindigkeit von der Rohrmitte radial in Richtung zur Rohrwand ab (Abb. 2.2.1).

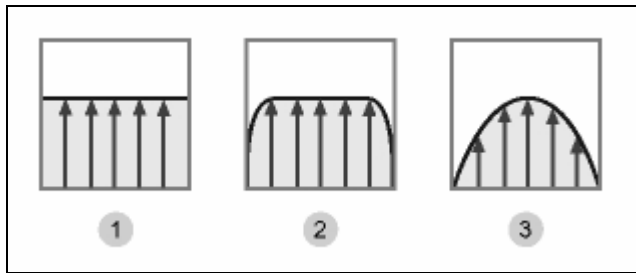


Abb. 2.2.1: Strömungsprofile; (1) ideal; (2) turbulent; (3) laminar

Für den Fall der laminaren Strömung ergibt sich die Konsequenz, dass es zu einer Verbreiterung der Verweilzeitverteilung kommt, da die Reaktionsmasse in der Nähe der Reaktorwand länger braucht um durch den Reaktor zu strömen als die in Rohrmitte.

Bezogen auf den Fall der Partikelsynthese bedeutet dies, dass bei Vorliegen einer laminaren Strömung immer eine gewisse Korngrößenverteilung der Partikel zu erwarten ist. Allerdings spielt auch die Reaktionsdauer eine wichtige Rolle. Bei einer hohen Keimbildungsrate und geringer Reaktionsdauer ist zu erwarten, dass viele kleine Partikel entstehen, die wenig Zeit haben zu wachsen. So sollte es trotzdem möglich sein, durch geeignete Wahl der Syntheseparameter die Größenverteilung der Partikel positiv zu beeinflussen.

Die Art der Strömung lässt sich aus den Rohrdimensionen und der Viskosität des eingesetzten Fluids bestimmen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Strömungsrohrreaktoren ist mit einer laminaren Strömung zu rechnen. Dabei ist nicht berücksichtigt, in wie weit sich das plötzliche Ausdehnen des Gases beim Eintritt in den Reaktor und Volumenänderungen bei den ablaufenden Reaktionen auf das Strömungsverhalten auswirken können.

2.2.2 Wirbelschichtreaktor

Unter einer Wirbelschicht ist eine Schüttung zu verstehen, die auf einem porösen Boden lagert und entgegen der Schwerkraft von einem Fluid durchströmt und verwirbelt wird. Dabei kommt es zu einem Druckverlust über der Schüttung, der abhängig von der Anströmgeschwindigkeit ist. Die folgende Abbildung (Abb. 2.2.2) zeigt diesen Zusammenhang.

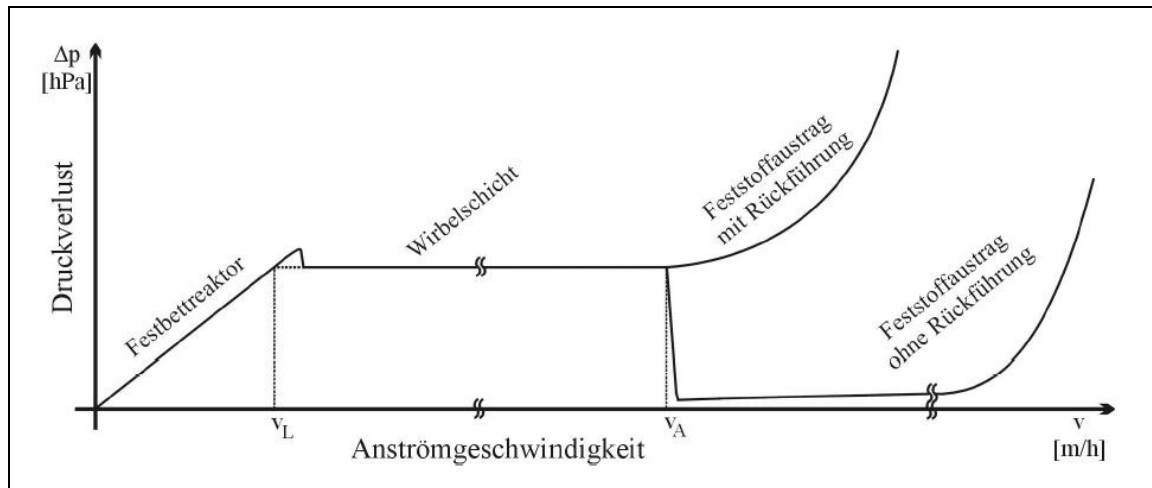


Abb. 2.2.2: Druckabfall über eine Wirbelschicht

Es ist zu sehen, dass es einer gewissen Anströmgeschwindigkeit v_L bedarf, damit das Wirbelverhalten eintritt. Dieser Punkt ist der Lockerungspunkt, an dem ein Kräftegleichgewicht zwischen der um den Auftrieb verminderten Gewichtskraft der Teilchen und der Reibungskraft vorliegt. Bei geringerer Anströmgeschwindigkeit liegt ein von unten durchströmtes Festbett vor. Oberhalb einer Anströmgeschwindigkeit v_A sinkt der Druckabfall sehr schnell, da es zum Austrag der Teilchen kommt, diese also vom Fluid mitgerissen werden.

Der Wirbelschichtreaktor hat einige Vor- und Nachteile. Ein großer Vorteil ist die gute Durchmischung des Schüttguts, wodurch eine homogene Feststoffverteilung und sehr konstante Temperaturen innerhalb der Wirbelschicht erreicht werden. Sie ist außerdem für kleine Partikel gut geeignet, was zu einer großen Reaktionsoberfläche führt.

Die Nachteile des Wirbelschichtreaktors sind zum einen der auftretende Abrieb der Feststoffteilchen, die dadurch kleiner werden. Außerdem bilden sich leicht Kanäle oder Blasen in der Wirbelschicht, wodurch eine ungleichmäßige Verweilzeit entsteht. Ein allgemeines Problem stellt das schwierige Scale-Up dar.

Der für die Beschichtungsversuche eingesetzte Wirbelschichtreaktor wird im experimentellen Teil (Abschnitt 3.5) genauer beschrieben.

2.3 Diffusion im Festkörper [2, 8]

Im Zusammenhang mit den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten lithiumhaltigen Partikeln, wurden Untersuchungen zur Beweglichkeit der Lithiumionen innerhalb der

Partikel vorgenommen. Grundlage der Lithiumionenbeweglichkeit ist die Diffusion in Festkörpern, daher soll hier auf diese kurz eingegangen werden.

Der Transport von Materie im festen Körper und damit die Reaktivität, oder auch die Leitfähigkeit, ist prinzipiell an die Bewegungsmöglichkeit der einzelnen Gitterbausteine gebunden. Jeder Materietransport in festen Phasen kann somit direkt mit den Abweichungen von der idealen Kristallordnung in Zusammenhang gebracht werden, da genau diese Defekte den im Kristall gebundenen Teilchen die Möglichkeit verschaffen, ihren Gitterplatz zu verlassen und sich durch den Festkörper zu bewegen. Die verschiedenen Kristallfehler werden nach ihrer räumlichen Dimension in verschiedene Gruppen eingeteilt. Es gibt null-, ein-, zwei- und dreidimensionale Fehlstellen. Punktdefekte sind nulldimensionale Fehler im kristallinen Gitter. Ihre Wirkung ist auf die unmittelbare Umgebung der Fehlstelle beschränkt. Die wichtigsten Typen dieser Fehlernordnungen sind der Schottky- und der Frenkel-Typ. Als Schottky-Typ werden Leerstellen im Kristallgitter, also freie Plätze, die normalerweise besetzt sein sollten, bezeichnet. Der Frenkel-Typ beschreibt den Fall, dass Ionen auf Zwischengitterplätze gehen und dadurch Leerstellen entstehen. Durch das sukzessive Hüpfen eines der Leerstelle benachbarten Ions auf die Leerstelle, wandert diese sozusagen durch den Kristall und induziert die Bewegung der Ionen.

Bei eindimensionalen Fehlstellen kommt es zu Versetzungen im Kristall, so dass Linien entstehen, entlang derer Teilchen besonders schnell transportiert werden können. Dasselbe gilt für die Korn- und Phasengrenzen, sowie Stapel- und Oberflächenfehler, die als zweidimensionalen Baufehler bezeichnet werden.

Als Diffusion bezeichnet man im Allgemeinen den Ausgleich eines Konzentrationsgradienten durch die Bewegung von Atomen und Molekülen. Die treibende Kraft dieses Vorgangs ist die Entropiezunahme während des Diffusionsprozesses. In Kristallen sind allgemein nur Punktdefekte thermodynamisch stabil. Ihre „Konzentration“ wird durch Druck p und Temperatur T bestimmt. Man kann annehmen, dass Punktfehler statistisch im Kristall entstehen und wieder verschwinden können. Alle weiteren möglichen Defekte wie zum Beispiel eindimensionale Fehler hängen nicht von den thermodynamischen Größen p und T sondern nur von der Herstellungsweise des Kristalls ab.

Ebenso können die Defekte durch die beschriebenen Sprünge der Ionen durch den Kristall wandern. Die Beschreibung dieser Prozesse kann somit analog zu Bewegungsprozessen von Teilchen in einer Lösung erfolgen, die sich durch Brownsche Bewegung durch die Lösung bewegen. Eine Betrachtung kann demnach ausgehend von

chemischen Gleichgewichten im Rahmen der Thermodynamik formuliert werden. Die treibende Kraft eines Stoffstroms j ist der Gradient des chemischen Potentials μ . Wird der Stoffstrom nur in eine Raumrichtung betrachtet, kann der beschriebene Vorgang durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben werden.

$$j = -D_i \left(k \frac{d\mu}{dz} \right) \quad (2.3.1)$$

D_i ist dabei der Diffusionskoeffizient und k der zur Normierung benötigte Einheitsvektor. Werden neben der z-Komponente auch die weiteren Raumrichtungen x und y zugelassen, ist der Teilchenstrom gegeben durch:

$$j = -D_i \cdot \text{grad } c_i \quad (2.3.2)$$

Der in den Gleichungen 2.3.1 und 2.3.2 eingeführte Diffusionskoeffizient D_i wird auch als makroskopischer oder Tracerdiffusionskoeffizient bezeichnet. Er gilt nur, wenn der Konzentrationsgradient zeitlich konstant ist und der Diffusionsprozess sehr langsam abläuft, so dass Quasistationarität angenommen werden kann. Für instationäre Prozesse muss das 2. Ficksche Gesetz herangezogen werden, welches in der allgemeinen Kontinuitäts- oder Stoffbilanzgleichung (2.3.3) enthalten ist.

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = -\text{div}(\bar{u}c_i) + \text{div}(D_i \text{grad } c_i) + \sum_j v_{ij}r_j \quad (2.3.3)$$

Wird ein System betrachtet, in dem keine Konvektion möglich ist, und in welchem keine Reaktion stattfindet, vereinfacht sich die Stoffbilanzgleichung zu Gleichung (2.3.4):

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = \text{div}(D_i \text{grad } c_i) \quad (2.3.4)$$

Gleichung 2.3.4 ist eine partielle Differentialgleichung, die mit gegebenen Randbedingungen zum Beispiel durch Laplace-Transformation gelöst werden kann. Der makroskopische Diffusionskoeffizient lässt sich also durch Aufnahme von Konzentrationsprofilen bestimmen. Im Falle von Festkörpern bieten sich zur Messung

der Profile Gleichstromleitfähigkeitsmessungen sowie Feldgradienten NMR-Experimente an.

Wird der Diffusionsprozess mikroskopisch betrachtet, so kann man sich vorstellen, dass sich ein betrachtetes Teilchen durch kleine zufällige Sprünge von seinem Ausgangspunkt im Kristall entfernt. Es wird angenommen, dass das beobachtete Teilchen nach einer bestimmten Zeit τ durch Sprünge der Länge a bewegt. Durch diese beiden Größen kann die Wahrscheinlichkeit W angegeben werden, ein Teilchen nach einer bestimmten Zeit t in einer Entfernung x vom Ursprung anzutreffen.

$$W = \sqrt{\frac{2\tau}{\pi \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2 \tau}{2ta^2}\right) \quad (2.3.5)$$

Die mikroskopischen Parameter τ und a sind dabei nach Gleichung 2.3.6 mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft:

$$D = \frac{a^2}{2\tau} \quad (2.3.6)$$

Die Länge a bezeichnet in einem gegebenen Festkörper den Abstand der verschiedenen Gitterplätze. τ beschreibt die mittlere Verweilzeit auf einem solchen Gitterplatz. Aus diesen mikroskopischen Größen kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Zur Untersuchung der mikroskopischen Diffusion bieten sich verschiedene NMR-Relaxationsmethoden wie zum Beispiel Messungen von Spin-Spin-Relaxationszeiten an. Bei der Analyse der Lithiumbeweglichkeiten der lithiumhaltigen Partikel wurde das so genannte „*motional narrowing*“ ausgenutzt. Dieses wird an gegebener Stelle (Abschnitt 10.3) im Zusammenhang mit den erhaltenen Ergebnissen beschrieben.

3 Praktische Aspekte der Partikel- und Schichtsynthesen

Die Synthese oxidischer Partikel erfolgte im Rahmen dieser Arbeit durch die Reaktion geeigneter Vorläuferverbindungen der Metalle bzw. Halbmetalle mit Sauerstoff. Die recht leicht flüchtigen Metall- bzw. Halbmetallchloride erwiesen sich als gut geeignet. Für die praktische Durchführung der Versuche kamen insgesamt fünf verschiedene Apparaturen zum Einsatz. Diese und die jeweils allgemeine Versuchsdurchführung werden im Folgenden beschrieben.

3.1 Apparatur I

In Abb. 3.1 ist der Aufbau von Apparatur I schematisch dargestellt.

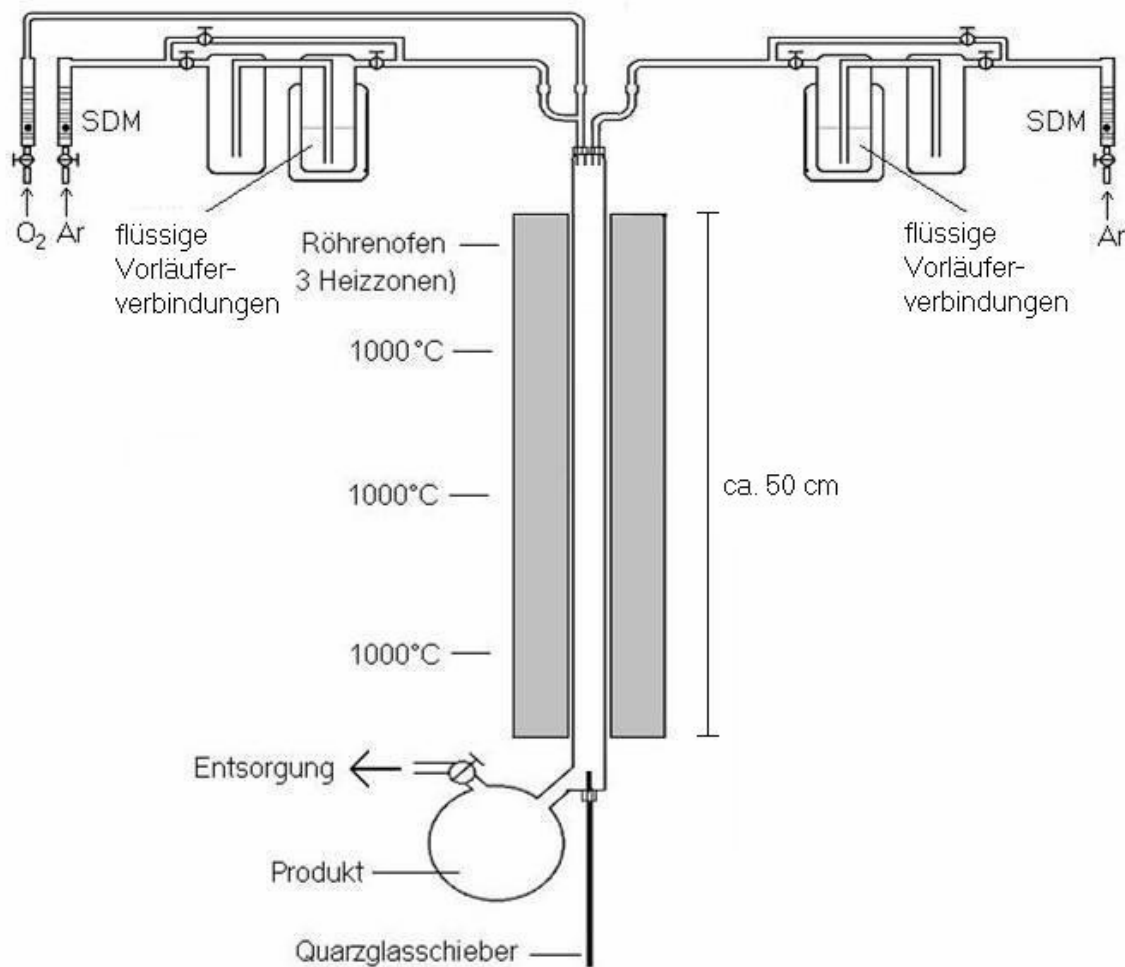


Abb. 3.1: Schematische Darstellung von Apparatur I

Die flüssigen Vorläuferverbindungen (SiCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4) werden in temperierbaren Gefäßen vorgelegt, die es ermöglichen, einen Gasstrom durch die Flüssigkeiten zu leiten. Dieser reichert sich dann entsprechend des durch die Temperatur eingestellten Dampfdrucks der Vorläuferverbindung mit dieser an und führt sie mit. Dabei ist es wichtig, die Zuleitungen auf der gesamten Länge mindestens auf der Temperatur der Vorläuferverbindung zu halten, um Kondensationsvorgänge zu vermeiden. Eingestellt werden die Volumenströme der Gase über Schwebekörperdurchflussmesser (SDM). Die beiden mit den Vorläuferverbindungen angereicherten Gasströme werden noch vor Eintritt in den Reaktor mit dem Reaktionspartner Sauerstoff gemischt, um das gewünschte Mischungsverhältnis in der Gasphase einzustellen. Das Reaktionsgemisch strömt dann durch den Reaktionsraum, der auf eine Temperatur im Bereich von 900 bis 1100 °C geheizt wird. Durch den eingestellten Gesamtvolumenstrom und die Reaktordimensionen kann die Verweilzeit geregelt werden. Die im Reaktionsrohr entstandenen Partikel werden in einem Kolben aufgefangen, der es erlaubt unter Ausschluss von Luft weiterzuarbeiten. Das bei der Reaktion entstehende Chlor wird anschließend der Entsorgung zugeführt. Dies erfolgt mit Natronlauge (konzentriert). Durch Variation der Syntheseparameter Temperatur, Verweilzeit, Reaktormaterial und Gasphasenzusammensetzung (welche sich auf verschiedene Arten einstellen lässt) werden die Einflüsse bestimmter Parameter auf die Partikeleigenschaften untersucht. Innerhalb einer Versuchsreihe ist es sinnvoll, möglichst viele Syntheseparameter konstant zu halten, damit die Ergebnisse eindeutig interpretiert werden können.

3.2 Apparatur II

Die in Abb. 3.2 skizzierte Apparatur II wurde für die Versuche eingesetzt, bei denen eine bei Raumtemperatur flüssige Vorläuferverbindung (SiCl_4 , TiCl_4) und das bei Raumtemperatur feste Aluminiumchlorid (AlCl_3) eingesetzt wurden. Im Gegensatz zu Apparatur I ändert sich nur ein Teil der Eduktzuführung. Das AlCl_3 wird in einem Schiffchen vorgelegt, welches sich in einem heizbaren Rohr befindet. Durch dieses Rohr, und somit über das AlCl_3 , wird ein Ar-Trägergasstrom geleitet, der sich entsprechend des Dampfdrucks des AlCl_3 mit diesem anreichert.

Der restliche Aufbau der Apparatur entspricht dem von Apparatur I und die Versuchsdurchführung erfolgt analog.

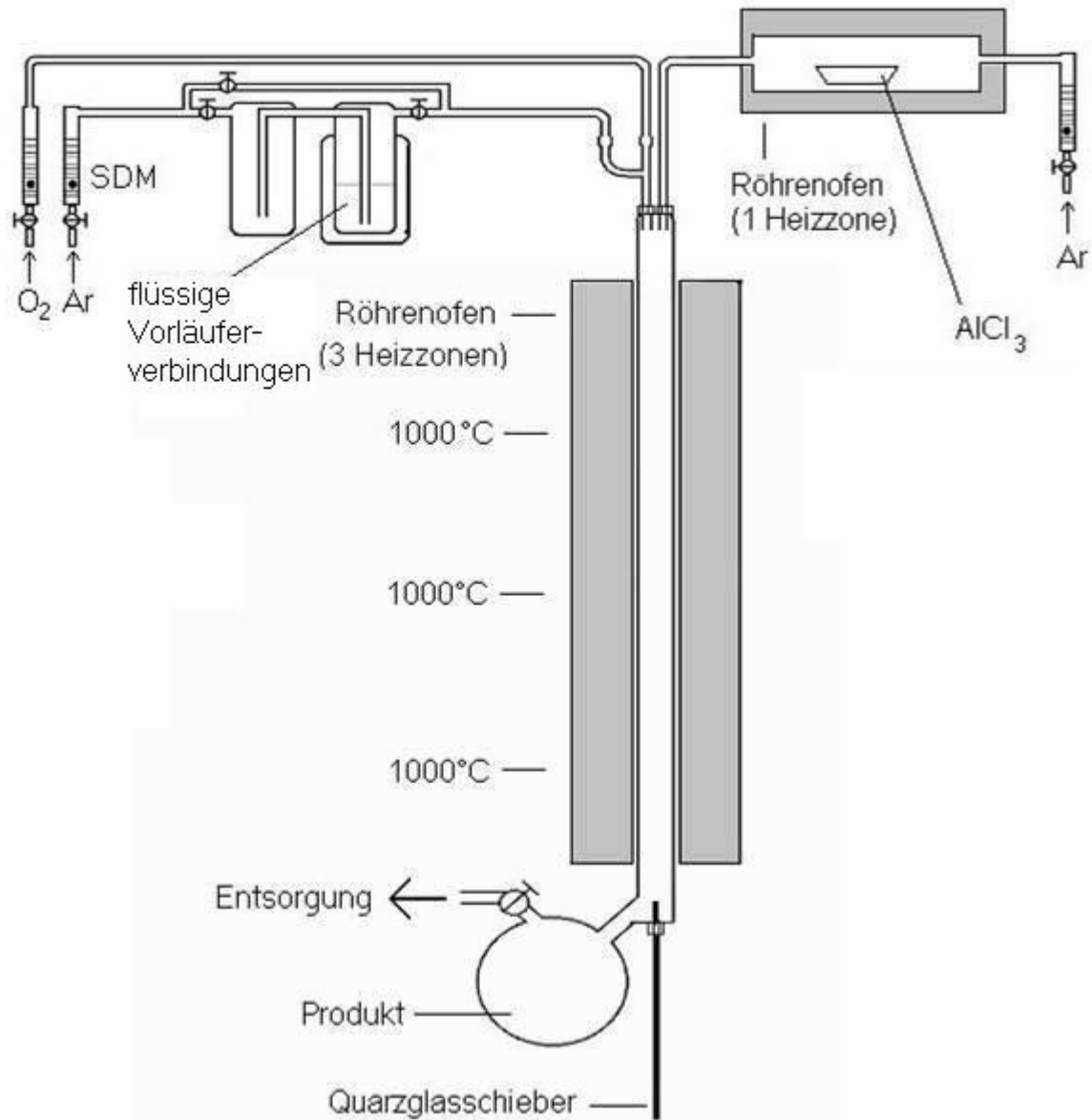


Abb. 3.2: Schematische Darstellung von Apparatur II

3.1.3 Apparatur III

Apparatur III entspricht dem von Apparatur II, mit dem Unterschied, dass sich in der oberen Heizzone des Ofens zusätzlich ein Korundtiegel mit $LiCl$ befindet. Dies ist nötig, da der Dampfdruck von $LiCl$ erst bei Temperaturen ab $1000^\circ C$ in einer für die CVS geeigneten Größe liegt. Es ist zu beachten, dass der Gasstrom, der das $LiCl$ mitführt, durch den Aufbau bedingt, der Gesamtgasstrom ist. In Abb. 3.3 ist die Apparatur skizziert.

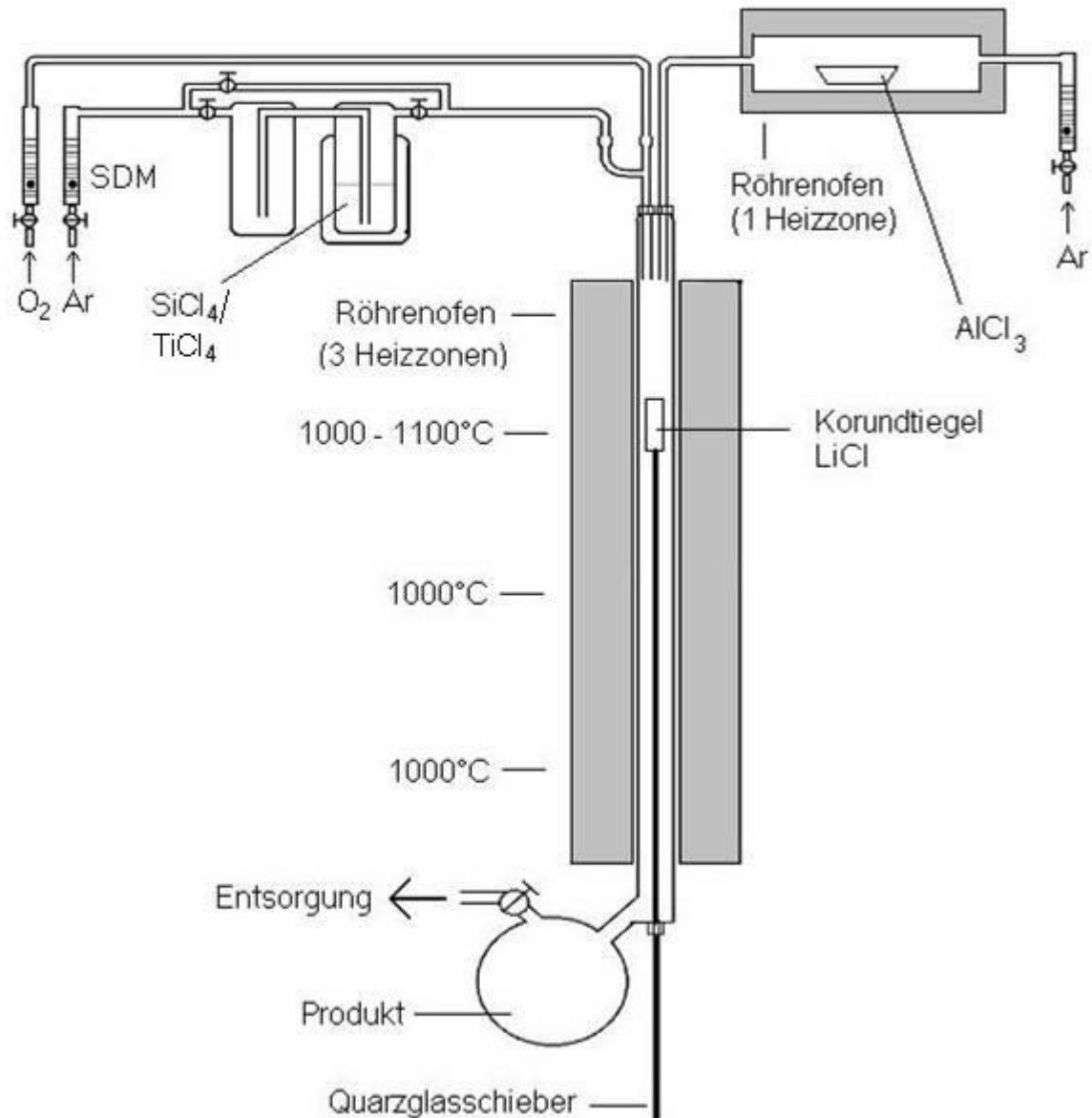
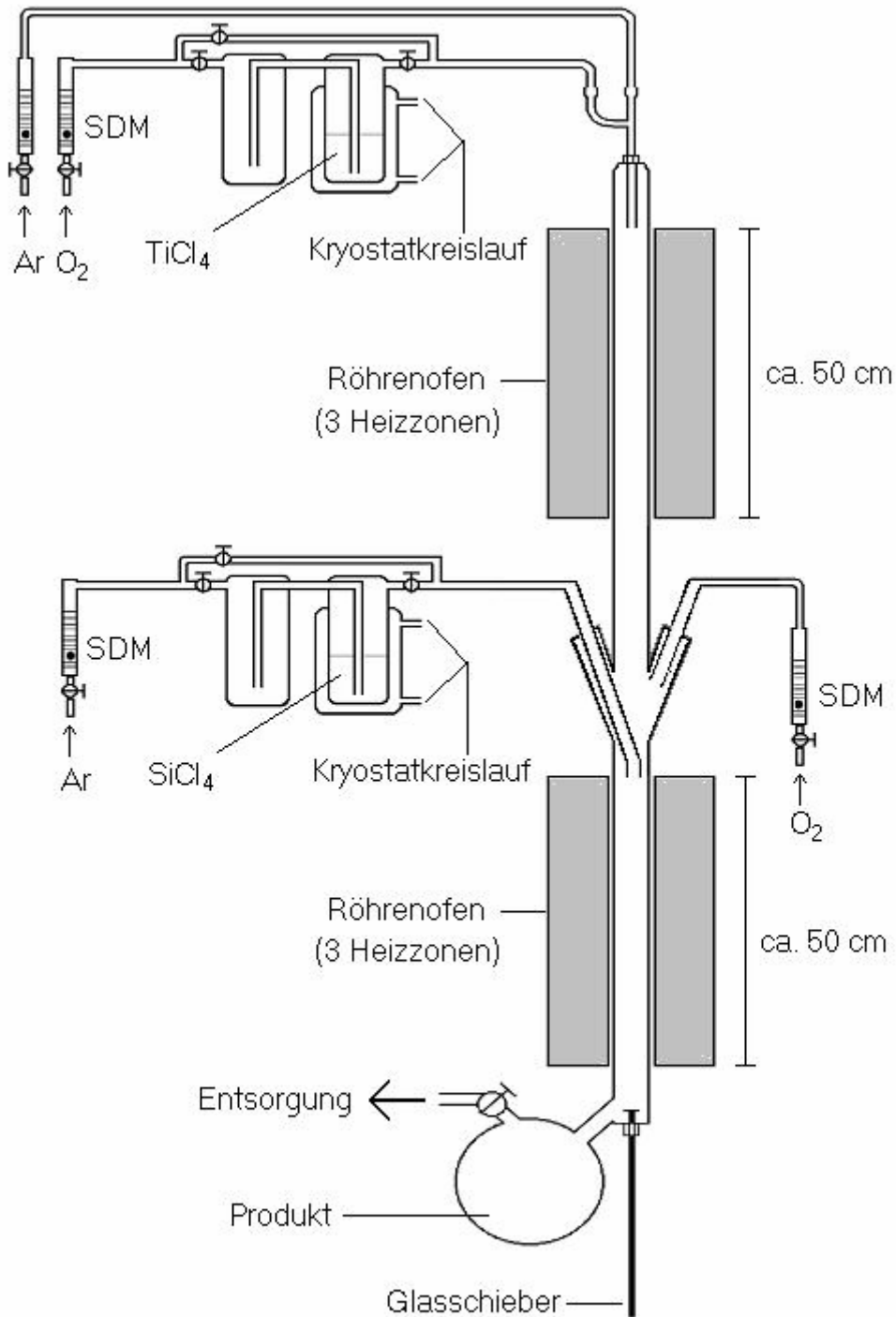


Abb. 3.3: Schematische Darstellung von Apparatur III

3.4 Apparatur IV

Für die Synthese der Kern-Mantel-Partikel kam Apparatur IV (Abb. 3.4) zum Einsatz. Diese besteht im Prinzip aus zwei Teilen. Im ersten Teil wird TiCl₄ wie in Abschnitt 3.1 beschrieben mit Sauerstoff in einem ersten Ofen bei ca. 1000 °C zur Reaktion gebracht. Dabei entstehen TiO₂-Partikel. Nach dem ersten Ofen wird dem System SiCl₄ über einen Ar-Trägergasstrom zugeführt, welches in einem zweiten Ofen bei Temperaturen um 1000 °C mit dem noch vorhandenen Sauerstoff und den TiO₂-Partikeln reagieren

soll. Das Auffangen der entstandenen Partikel und die Entsorgung des Chlors erfolgen wie in Abschnitt 3.1 beschrieben.



SDM: Strömungsdurchflussmesser

Abb. 3.4: Schematische Darstellung von Apparatur IV

3.5 Apparatur V

Die im Folgenden beschriebene Apparatur (Abb. 3.5) wurde zu Beschichtungsversuchen von Pigmentpartikeln in Kooperation mit der Firma Merck® eingesetzt.

Der Wirbelbettreaktor wird mit der gewünschten Pigmentmasse bestückt und in den Ofen eingesetzt. Während des Durchströmens des Fluids (Sauerstoff mit einem Volumenstrom von ca. 50 L/h) durch die Pigmentschüttung wird der Ofen auf die Reaktionstemperatur geheizt. Dabei wird der Rüttler auf 10 % eingestellt. Ist die Reaktionstemperatur erreicht, so wird der Gasstrom umgestellt, so dass der Sauerstoff durch die flüssige Vorläuferverbindung strömt und sich entsprechend des Dampfdrucks mit dieser anreichert. Die Temperatur der Vorläuferverbindung wird durch temperieren mittels Kältebädern (bei Temperaturen von -15 bis 0 °C NaCl/Eis-Kältemischungen) oder Wasserbädern (für das Einstellen von Raumtemperatur) gesteuert. Das so eingestellte Reaktionsgemisch strömt durch die Reaktionszone in der sich das Pigment befindet. Das bei der Reaktion entstehende Chlor wird zusammen mit dem Gasstrom durch mehrere Gaswaschflaschen mit Natronlauge (32 %) geleitet und dort absorbiert. Nach Erreichen der gewünschten Reaktionsdauer wird der Gasstrom wieder so umgestellt, dass er nicht durch die Vorläuferverbindung strömt und der Ofen abgekühlt. Ist der Ofen weit genug heruntergekühlt, wird der Rüttler abgeschaltet und der Wirbelschichtreaktor aus dem Ofen herausgenommen, so dass er weiter auf Raumtemperatur abkühlt. Anschließend wird das Pigment in Aufbewahrungsgefäße gefüllt.

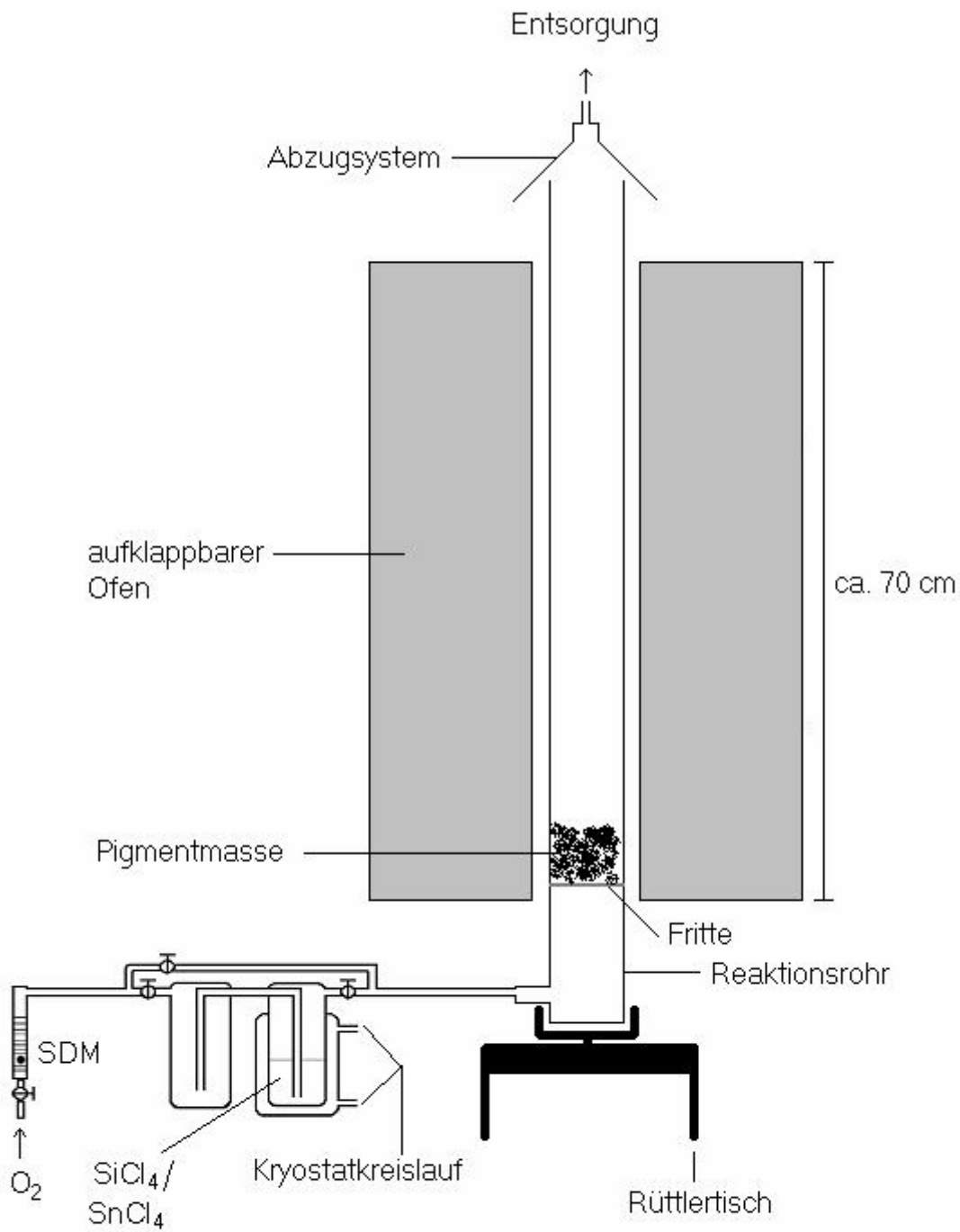


Abb. 3.5: Schematische Darstellung von Apparatur V

4 Partikelsynthese im System Si/Ti/O

Ziel der Untersuchungen an diesem Stoffsystem war die Synthese von ternären Siliciumtitanoxid-Partikeln durch Reaktion der jeweiligen Tetrachloride SiCl_4 und TiCl_4 mit Sauerstoff. Dabei stand die Frage im Vordergrund, ob es gelingt über das hier eingesetzte CVS-Verfahren zu Verbindungen zu gelangen, die aus thermodynamischer Sicht instabil sind und wie sich die Eigenschaften solcher Partikel im Bezug zu den Eigenschaften von Partikeln der binären Oxide, die auf analogem Weg dargestellt werden, unterscheiden.

Im Folgenden wird zunächst eine thermodynamische Betrachtung des Systems $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ vorgenommen. Im Anschluss daran werden die durchgeführten Experimente beschrieben, die Analysenergebnisse vorgestellt und diskutiert.

4.1 Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Das Phasendiagramm des Systems $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ist in Abb. 4.1 gezeigt. Es zeigt weder eine Verbindungsbildung noch erkennbare Löslichkeiten im festen Zustand. Unterhalb von 1550 °C liegen Cristoballit und Rutil nebeneinander vor.

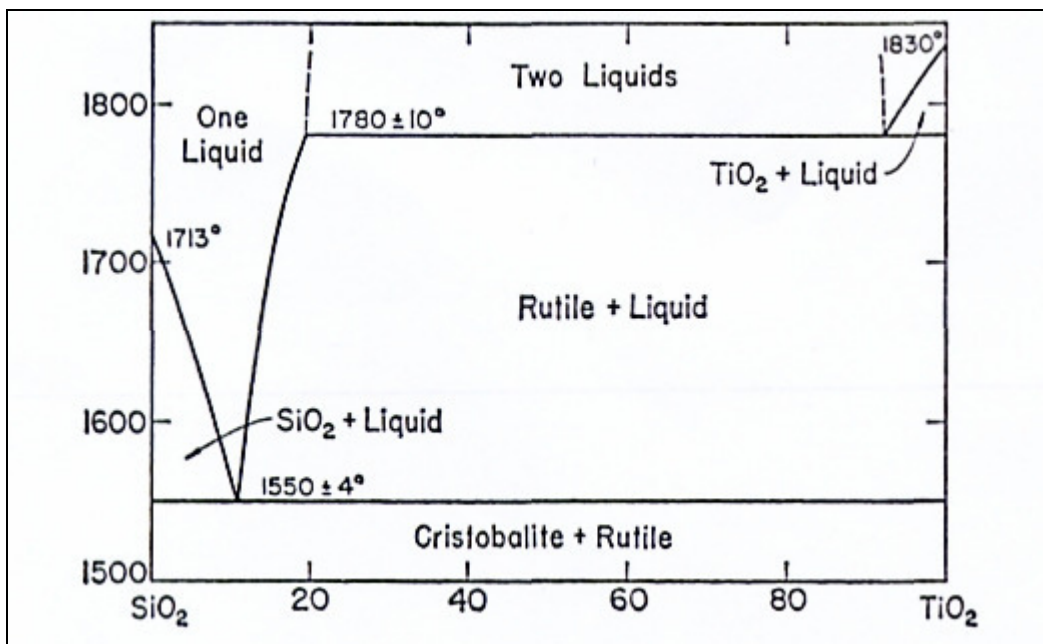
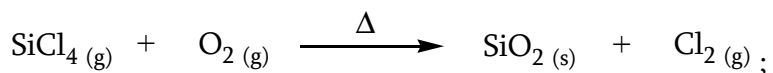


Abb. 4.1: Zustandsdiagramm des Systems $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (T in °C) [9]

In dem für die Synthesen gewählten Temperaturbereichen von etwa 900 bis 1050 °C ist demnach keine Mischbarkeit der Oxide zu erwarten, da diese prinzipiell bei erhöhten Temperaturen größer ist, hier bis 1550 °C aber nicht auftritt. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass peritektische Verbindungen im gewählten Temperaturbereich existieren.

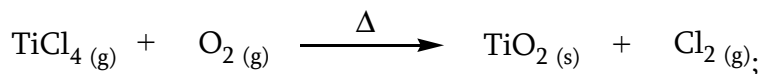
Um abzuschätzen, ob die erwähnten Oxide bei den eingestellten Reaktionsbedingungen überhaupt entstehen können, müssen die Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen zur Bildung der jeweils binären Oxide, im zur Synthese gewählten Temperaturbereich berechnet werden [10].

Für die Reaktion



liegt der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten $\ln(K)$ für eine Temperatur von 890 °C bei 27,56, für 1100 °C bei 20,91. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt also sehr deutlich auf der Seite der Produkte.

Für die Reaktion



ergibt sich für $\ln(K)$ bei 898 °C ein Wert von 16,33 und bei 1098 °C ein Wert von 12,01. Somit liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion ebenfalls eindeutig auf der Produktseite.

Sollte es dennoch zur Bildung von ternären oxidischen Phasen kommen, so sollten sich diese durch eine geeignete thermische Behandlung entmischen und in die thermodynamisch stabilen Modifikationen der binären Oxide umwandeln lassen.

4.2 Durchgeführte Synthesen im System Si/Ti/O

Die allgemeine Versuchsdurchführung ist Abschnitt 3.1 zu entnehmen. Die Versuchsreihen unterscheiden sich voneinander durch die Wahl von Reaktormaterial, Temperatur und Verweilzeit. Innerhalb einer Versuchsreihe wurde jeweils die Zusammensetzung der Gasphase so variiert, dass sich möglichst nur das Verhältnis der Vorläuferverbindungen zueinander ändert, der Gesamtvolumenstrom und der Sauerstoffvolumenstrom im Rahmen der Regelgenauigkeit aber konstant gehalten wurden.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die grundlegenden Parameter der einzelnen Versuchsreihen. Die genauen Einstellungen der einzelnen Versuche sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang zu finden (Abschnitt 15.2).

Die Versuche MST-17 bis 21 sind einzelne Versuche, die nicht innerhalb einer Versuchsreihe anzusiedeln sind.

Tab. 4.1: Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen im System Si/Ti/O

Versuchsreihe	Reaktionstemperatur	Reaktormaterial	Gesamtvolumenstrom
MST-01 bis 05	1000 °C	Quarz	16 L/h
MST-06 bis 10	1000 °C	Quarz	10,7 L/h
JH1 bis 5	920 °C	Quarz	11 L/h
MST-11 bis 16	1000 °C	Korund	10,7 L/h
MST-22 bis 27	1050 °C	Korund	10,7 L/h
MST-28 bis 32	1000 °C	Korund	10,7 L/h
IM1 bis 4	1000 °C	Korund	10,7 L/h

Besonders zu beachten ist dabei die Reihe JH1 bis 5, da diese unterhalb der experimentell ermittelten Partikelbildungstemperatur von CSN-Partikeln (ca. 930 °C) durchgeführt wurde.

4.3 Ergebnisse

Zunächst sei erwähnt, dass bei der Darstellung der vermeintlichen binären Oxide aus den jeweiligen Tetrachloriden mit Sauerstoff im Falle des Siliciums Partikel erhalten werden, die genauer als feste Chlorsiloxane zu bezeichnen (CSN) sind. Solche Partikel werden nach [1] als CSN-Partikel bezeichnet. Sie sind röntgenamorph und haben einen hohen Massenanteil an kovalent gebundenem Chlor. Die Chloratome befinden sich zum Großteil an der Partikeloberfläche. Die hohe Reaktivität der Si-Cl-Bindung ermöglicht eine Modifizierung der Partikeloberfläche [1].

Bei der Reaktion von Titan(IV)-chlorid mit Sauerstoff entsteht kristallines Titan(IV)-oxid, das in fast allen Fällen als Anatas vorliegt. Offenbar ist die Bildungskinetik des Anatas unter den eingestellten Bedingungen gegenüber der des Rutils begünstigt.

Die synthetisierten Partikel wurden hinsichtlich Zusammensetzung, Chlorgehalt, Morphologie, strukturellen und optischen Eigenschaften charakterisiert. An den Proben aus einigen Versuchsreihen wurden exemplarisch TEM-Analysen und Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität vorgenommen.

Zusammensetzung Nachfolgend wird über die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte berichtet. Da der Sauerstoffgehalt der Partikel nicht bestimmt wurde, beziehen sich die Angaben $x(\text{Si})$ bzw. $x(\text{Ti})$ auf die Summe der Kationen. Analoges gilt für den Ausdruck $x(\text{TiCl}_4)$, der sich entsprechend auf den berechneten Stoffmengenanteil an TiCl_4 in der Gasphase bezieht.

Es gilt also:

$$x(\text{Ti}) + x(\text{Si}) = 1 \hat{=} 100 \text{ mol\%} \quad (4.1)$$

$$\text{und } x(\text{TiCl}_4) = \frac{\dot{n}(\text{TiCl}_4)}{\dot{n}(\text{TiCl}_4) + \dot{n}(\text{SiCl}_4)} \quad (4.2)$$

Die Analyse der Partikelzusammensetzung erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX). Zur Kontrolle der Analysenergebnisse, wurden an einigen Proben vergleichende Elementanalysen mittels ICP-MS durchgeführt. Diese lieferten Ergebnisse, die sehr gut mit den EDX-Analysen übereinstimmten. Die Analysenergebnisse sind Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tab. 4.2: EDX-Analysen im System Si/Ti/O

Versuch	$x(\text{TiCl}_4)$	$x(\text{Ti})$ in mol%	Versuch	$x(\text{TiCl}_4)$	$x(\text{Ti})$ in mol%
MST-01	50 %	5,3	MST-17	92 %	37,0
MST-02	70 %	9,0	MST-18	88,4 %	22,7
MST-03	90 %	28,2	MST-19	97,7 %	70,1
MST-04	30 %	2,8	MST-20	99,4 %	75,3
MST-05	10 %	-	MST-21	99,4 %	77,6
MST-06	10 %	0,4	MST-22	10 %	1,2
MST-07	30 %	1,4	MST-23	30 %	2,7
MST-08	50 %	5,5	MST-24	50 %	4,8
MST-09	70 %	11,7	MST-25	70 %	9,8
MST-10	90 %	27,0	MST-26	90 %	36,4
JH1	25 %	3,0	MST-27	97,4 %	51,9
JH2	50 %	4,2	MST-28	80,5 %	10,5
JH3	75 %	16,2	MST-29	85,7 %	19,0
JH4	98 %	55,4	MST-30	88,8 %	20,7
JH5	91 %	38,4	MST-31	92,2 %	26,5
MST-11	10 %	0,5	MST-32	94,7 %	34,9
MST-12	30 %	1,4	IM1	82,3 %	48,7
MST-13	50 %	2,4	IM2	87,3 %	99
MST-14	70 %	5,7	IM3	92,2 %	62,9
MST-15	90 %	18,1	IM4	97,5 %	88,0
MST-16	97,4 %	52,5			

Die Werte zeigen, dass generell immer deutlich weniger Titan in die Partikel eingebaut wird, als es nach dem berechneten Gasphasenanteil von TiCl_4 zu erwarten wäre. Der Versuch IM2 weicht von diesen Beobachtungen ab, was aber auf eine Undichtigkeit bei der Zuführung des SiCl_4 zurückzuführen ist. Die Versuche die unterhalb der Partikelbildungstemperatur der CSN-Partikel durchgeführt wurden (JH1 bis 5) fügen sich vom Titangehalt her genau in die anderen (ausgenommen IM1 bis 4) ein.

Die Beobachtung des unerwartet geringen Titangehalts legt nahe, dass entweder das TiCl_4 nicht vollständig umgesetzt wird oder die berechnete Menge an TiCl_4 in der Gasphase von der tatsächlich vorhandenen abweicht. Gegen eine nicht vollständige Umsetzung spricht, dass dann mit fortschreitender Reaktionsdauer nicht umgesetztes TiCl_4 im Auffangkolben kondensieren müsste, oder sich die Entsorgungswaschflaschen durch die Hydrolyse von nicht umgesetztem TiCl_4 zusetzen müssten. Beides konnte jedoch in keinem Versuch auch nur ansatzweise beobachtet werden. Somit scheint das im Reaktionssystem befindliche TiCl_4 vollständig zu reagieren.

Daher scheint der berechnete Anteil von TiCl_4 in der Gasphase nicht dem zu entsprechen, der tatsächlich vorliegt. Dies könnte zwei Ursachen haben: Zum einen könnte es durch kalte Bereiche in der Zuleitung dazu kommen, dass TiCl_4 teilweise kondensiert bevor es in den Reaktor gelangt. Dafür sprechen die Erfahrungen der Reihe IM1 bis 4, da hier sehr genau darauf geachtet wurde, dass alle Bereiche der Zuleitung oberhalb der eingestellten Temperatur des TiCl_4 lagen. Die Titananteile bei dieser Versuchsreihe liegen bei vergleichbaren berechneten $x(\text{TiCl}_4)$ -Werten deutlich höher als bei den zuvor durchgeführten Versuchen entsprechender Einstellungen (Versuch IM2 außer Acht gelassen). Das folgende Diagramm veranschaulicht diesen Sachverhalt.

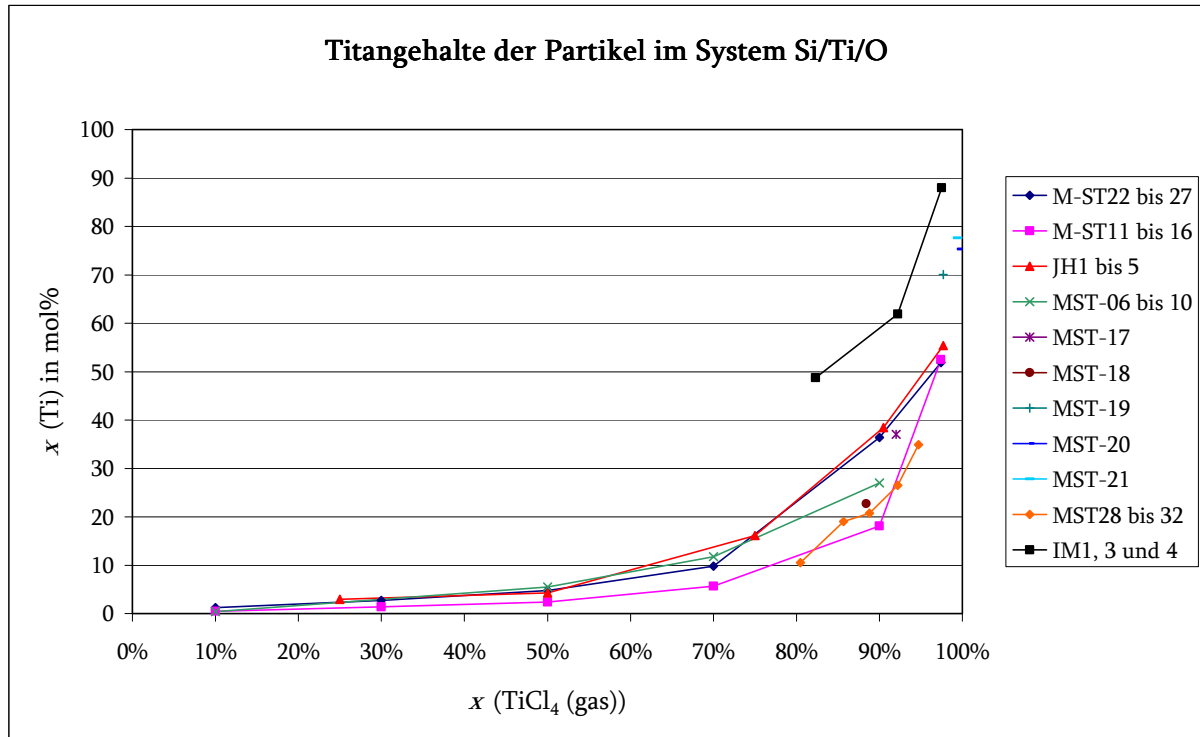


Abb. 4.2: Titangehalt der Partikel im System Si/Ti/O in Abhängigkeit von $x(\text{TiCl}_4)$

Trotzdem zeigt auch diese Versuchsreihe, dass sich weniger Titan, als theoretisch berechnet in der Gasphase befinden sollte, in die Partikel eingebracht wird. Das legt die Vermutung nahe, dass die Sättigung des Ar-Trägergasstroms nicht wie angenommen erfolgt. Eine mögliche Erklärung könnte die Temperaturdifferenz zwischen dem geheizten TiCl_4 (ca. 100 °C) und dem kälteren Gasstrom (Raumtemperatur) sein, da die Energie zum Erwärmen des Gases dem TiCl_4 entzogen werden muss, wodurch dessen Temperatur und damit der Dampfdruck sinken. Es ist außerdem fraglich, ob das Argon während der kurzen Kontaktzeit mit dem geheizten Titan-tetrachlorid überhaupt auf dessen Temperatur erwärmt werden könnte. Experimente, in denen das Trägergas vor Eintritt in die TiCl_4 -Vorlage entsprechend geheizt wird, könnten bei der Lösung dieses Problems hilfreich sein.

Der vermeintlich misslungene Versuch IM2 zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, ein beliebiges Verhältnis von Silicium zu Titan innerhalb der Partikel einzustellen, was ebenfalls dafür spricht, dass das Verhältnis von SiCl_4 und TiCl_4 in der Gasphase die entscheidende Rolle spielt. Sollte es gelingen, dieses auch im Experiment so einzustellen wie gewünscht, sollte sich die Zusammensetzung der Partikel noch genauer steuern lassen.

Chlorgehalt Der Chlorgehalt wird über die Hydrolyse einer definierten Masse der Partikel ($m = 10 - 50$ mg) in Natronlauge bestimmt. Die Lauge hat ein bekanntes Volumen und eine bekannte Konzentration ($c = 0,01$ mol/L, $V = 10 - 20$ mL). Die Hydrolyse der kovalent gebundenen Chloratome führt zur Bildung von HCl und somit zum Verbrauch an OH⁻-Ionen. Der Restgehalt an nicht umgesetzter Lauge wird durch Titration mit definierter Salzsäure ($c = 0,01$ mol/L) bestimmt, wodurch der Massenanteil an Chlor $w(\text{Cl})$ der Partikel errechnet werden kann.

Die Bestimmung des Chlorgehalts bedarf zwar nur einer geringen Stoffmenge; diese wurde aber nicht bei allen Versuchen erhalten.

Die Tatsache, dass durch CVS hergestelltes TiO₂ nur einen sehr geringen Chlorgehalt aufweist (maximal ca. 5 % [11]), CSN-Partikel allerdings sehr viel mehr Chlor enthalten können (bis zu ca. 35 % [12]), legt die Vermutung nahe, dass ein hoher Titananteil in den Partikeln prinzipiell zu geringeren Chlorgehalten führen sollte. Das folgende Diagramm zeigt die Abhängigkeit der ermittelten Chlorgehalte vom Titangehalt der Partikel.

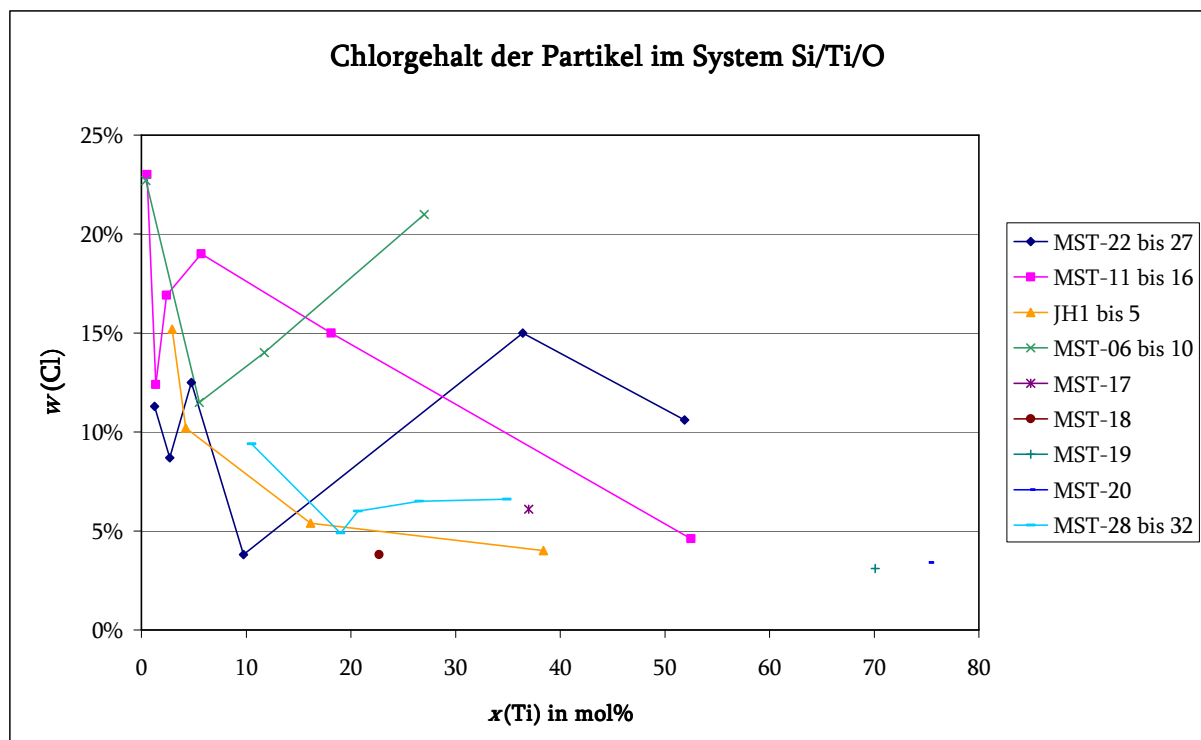


Abb. 4.3: Chlorgehalt der Partikel im System Si/Ti/O in Abhängigkeit von $x(\text{Ti})$

Bis auf den Verlauf in der Reihen MST-06 bis 10 und MST-22 bis 27 scheint sich die getroffene Annahme prinzipiell zu bestätigen. Die Synthesetemperatur scheint

interessanterweise keinen großen Einfluss zu haben, was der Vergleich von JH1 bis 5 mit den bei der höchsten Synthesetemperatur durchgeführten Versuchen MST-22 bis 27 zeigt.

Die wichtigste Aussage ist jedoch die, dass sich bei allen untersuchten Proben kovalent gebundenes Chlor nachweisen lässt, welches für eine Modifizierung der Partikeloberflächen genutzt werden kann.

Morphologie Auf die Morphologie der Partikel wird hier nur zusammenfassend eingegangen. Es zeigen sich dabei einige Tendenzen die mehr oder weniger zu erwarten waren. Die Tatsache, dass die Reaktion von TiCl_4 mit Sauerstoff schon bei deutlich tieferen Temperaturen (ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$) als die von SiCl_4 mit Sauerstoff abläuft (ca. $930\text{ }^\circ\text{C}$), lässt die Annahme zu, dass bei einem gemischten System die Keimbildungsgeschwindigkeit etwaiger TiO_2 -Partikel einen extrem großen Einfluss auf die Partikelbeschaffenheit hat. So wurde im Vorfeld erwartet, dass ein höherer TiCl_4 -Anteil in der Gasphase zur Bildung von kleineren Partikeln führen sollte, da die Keimbildungsrate ebenfalls höher sein sollte. Die folgenden REM-Aufnahmen belegen dies. Weitere Aufnahmen befinden sich im Anhang.

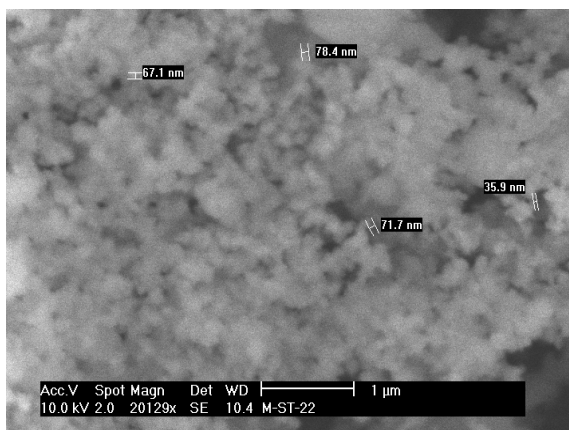


Abb. 4.4: REM-Aufnahme von MST-22

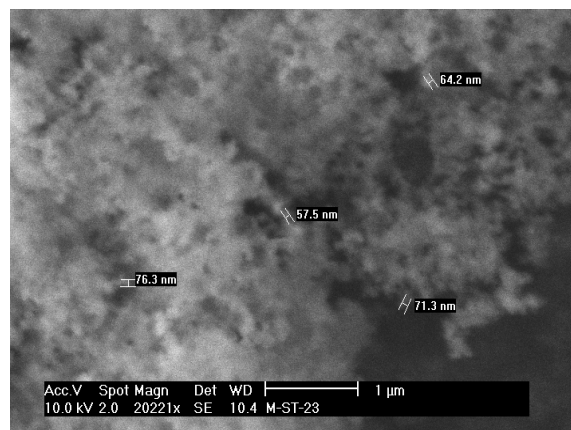


Abb. 4.5: REM-Aufnahme von MST-23

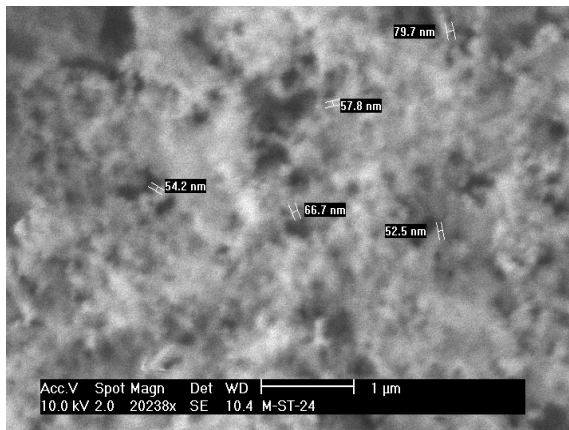


Abb. 4.6: REM-Aufnahme von MST-24

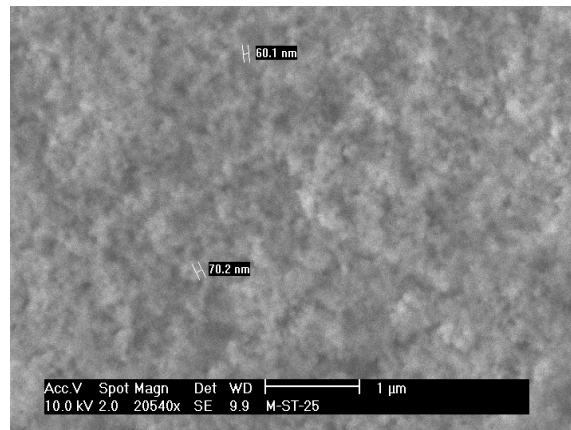


Abb. 4.7: REM-Aufnahme von MST-25

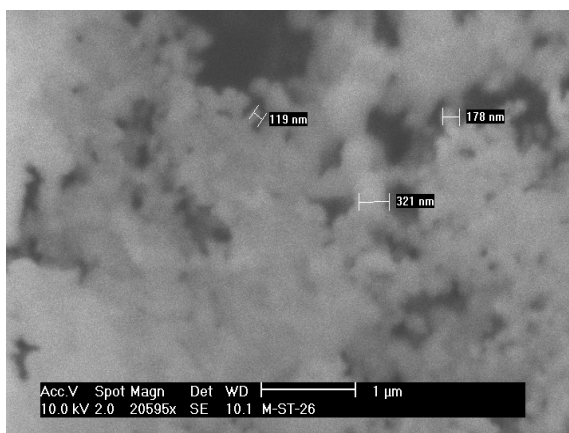


Abb. 4.8: REM-Aufnahme von MST-26

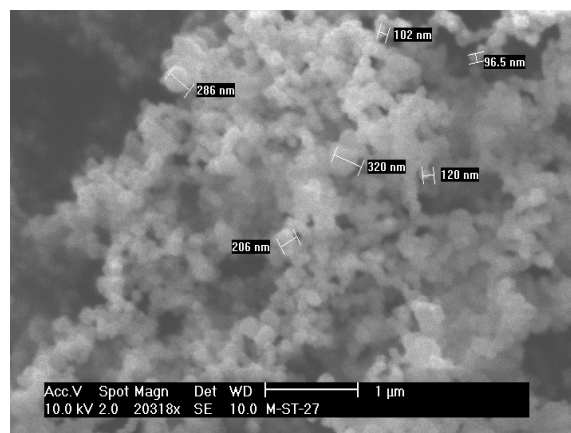


Abb. 4.9: REM-Aufnahme von MST-27

Die getroffene Erwartung wird prinzipiell bestätigt, wenn auch mit einigen Einschränkungen. Für die Versuchsreihen, die im Quarzreaktor durchgeführt wurden, zeigt sich, dass die Partikel der Proben mit rechnerischen TiCl_4 -Anteilen von 50 und 70 % in der Gasphase die geringste Tendenz zur Aggregation zeigen. Je mehr SiCl_4 in der Gasphase ist, umso stärker aggregieren die Teilchen und umso breiter ist die Größenverteilung. Dieser Effekt tritt allerdings auch wieder bei sehr hohen TiCl_4 -Anteilen auf, was so nicht erwartet wurde.

Die Versuche im Korundreaktor führen allgemein zu wenig aggregierten Partikeln mit engerer Korngrößenverteilung, wieder ausgenommen bei hohen Titangehalten. Das Reaktormaterial hat also einen sehr großen Einfluss auf die Morphologie, was aufgrund der Erfahrungen mit den CSN-Partikeln auch zu erwarten war [1].

In der folgenden Tabelle sind die über elektronenmikroskopische Aufnahmen bestimmten Partikelgrößen wiedergegeben:

Tab. 4.3: Durchmesser der Partikel im System Si/Ti/O

Versuch	$x(\text{Ti})$ in mol%	Partikeldurchmesser in nm	Versuch	$x(\text{Ti})$ in mol%	Partikeldurchmesser in nm
MST-01	5,3	50-100	MST-17	37,0	<90
MST-02	9,0	50-100	MST-18	22,7	<85
MST-03	28,2	80-130	MST-19	70,1	50-160
MST-04	2,8	150-310	MST-20	75,3	80-130
MST-05	-	-	MST-21	77,6	30-350
MST-06	0,4	60-850	MST-22	1,2	40-110
MST-07	1,4	50-140	MST-23	2,7	<80
MST-08	5,5	<50	MST-24	4,8	<80
MST-09	11,7	<70	MST-25	9,8	<50
MST-10	27,0	20-270	MST-26	36,4	20-320
JH1	3,0	100-2400	MST-27	51,9	90-320
JH2	4,2	100-650	MST-28	10,5	<50
JH3	16,2	<90	MST-29	19,0	<100
JH4	55,4	100-500	MST-30	20,7	<80
JH5	38,4	100-500	MST-31	26,5	<70
MST-11	0,5	300-900	MST-32	34,9	60-210
MST-12	1,4	60-200	IM1	48,7	50-160
MST-13	2,4	<50	IM2	99	130-940
MST-14	5,7	<80	IM3	62,9	40-170
MST-15	18,1	<100	IM4	88,0	150-280
MST-16	52,5	100-150			

Die größten Schwankungen bei den Partikelgrößen innerhalb einer Versuchsreihe sind bei den Versuchen JH1 bis 5 zu sehen. Bei einem sehr hohen Anteil von SiCl_4 in der Gasphase treten mitunter sehr große Partikel auf (bis zu 2400 nm bei JH1). Im Vergleich zu Versuch JH3, bei dem ein theoretisch berechnetes Verhältnis von $\text{SiCl}_4 : \text{TiCl}_4$ von 1 : 3 vorlag, zeigt sich der große Einfluss der Keimbildung des TiO_2 . Die Partikel aus dieser Versuchsreihe sind sehr klein (kleiner 90 nm) und nach optischem Eindruck kaum aggregiert (siehe REM-Aufnahmen im Anhang).

Die geringsten Schwankungen der Partikeldurchmesser sind hingegen bei den Versuchen MST-22 bis 27 zu beobachten, bei denen die höchste Synthesetemperatur von 1050 °C gewählt wurde. Somit zeigt sich im Bezug auf die Morphologie ein deutlicher Einfluss der Temperatur.

Allgemein sind bei sehr hohen Titan-Anteilen in den Partikeln Primärpartikel auszumachen, die deutlich von der kugelrunden Form der CSN-Partikel abweichen und Kanten haben. Dies ist in den Aufnahmen von IM2 besonders gut zu sehen.

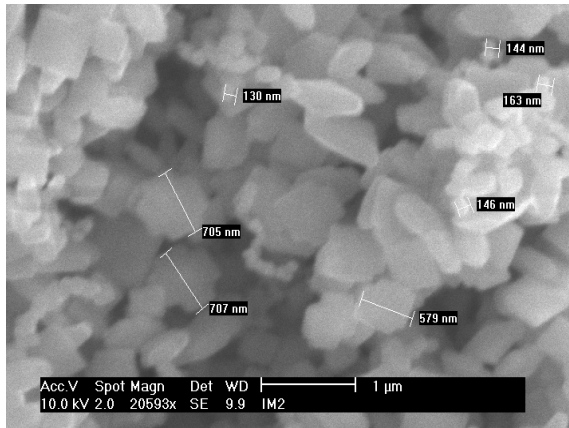


Abb. 4.10: REM-Aufnahme von IM2

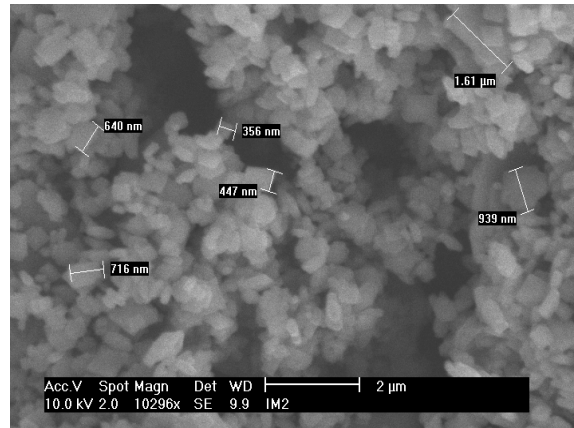


Abb. 4.11: REM-Aufnahme von IM2

Beim Auftreten solcher kristallartiger Partikel sind es eben diese, die zu einer breiteren Größenverteilung führen. Der Grund hierfür ist jedoch unklar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Darstellung von isolierten Primärpartikeln besser im Korundreaktor gelingt und die Größenverteilung der Partikel am engsten bei Partikeln mit nicht zu hohem Titangehalt ist. Mit zunehmendem Titananteil in den Partikeln kommt es verstärkt zu Abweichungen von der kugelrunden Form und es bilden sich Partikel, die mehr an Kristallite erinnern. Höhere Reaktionstemperaturen begünstigen ebenfalls eine schmale Korngrößenverteilung.

Strukturelle Eigenschaften Zunächst sollte erwähnt werden, dass die auftretenden kristallinen TiO_2 -Anteile immer in der Modifikation des Anatas auftreten. Lediglich bei MST-02 sind sehr intensitätsschwache Rutil-Reflexe auszumachen. Der Grund für diesen Sachverhalt ist jedoch unklar.

Es ist des Weiteren zu beobachten, dass unabhängig von Partikelform oder Reaktormaterial ab einem Titangehalt von ca. 16 mol% (entsprechend 84 mol% Si) Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen auftreten. Bei geringeren Anteilen an Titan sind keine Reflexe zu sehen, mit steigendem Anteil treten die Reflexe auch zunehmend stärker zu Tage.

In der folgenden Abbildung ist dies dargestellt, die Werte für die Titangehalte steigen von unten nach oben sukzessive an.

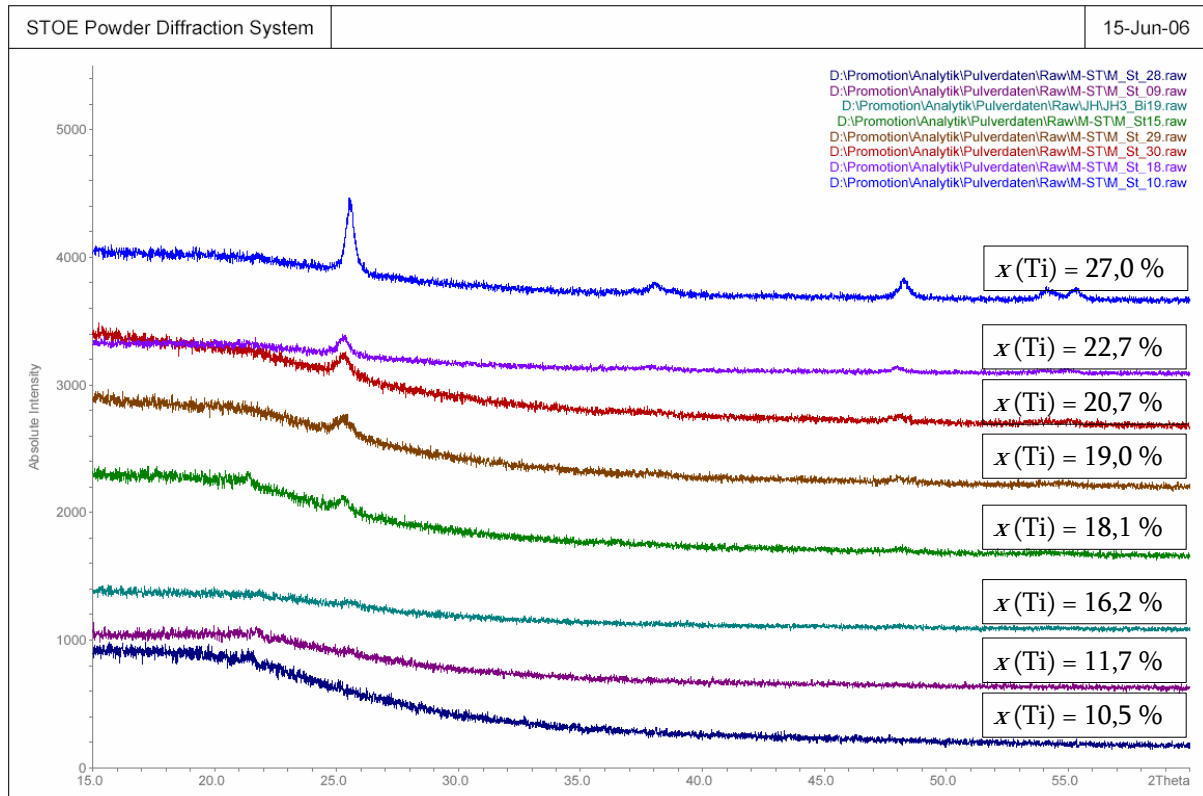


Abb. 4.12: Pulverdiffraktogramme einiger Reaktionsprodukte, geordnet nach dem Titangehalt

Das türkise Diffraktogramm gehört zu Versuch JH3, bei dem gut 16 mol% Titan ermittelt wurden. Hier ist der stärkste Reflex des Anatas im Ansatz zu erkennen. Bei diesem Titangehalt beginnt es also die Bildung röntgenkristalliner Partikel.

Um zu klären, wie die Verteilung des TiO_2 in den Partikeln erfolgt, sowohl in Partikeln mit als auch in Partikeln ohne kristalline Anteile, wurden von den Proben MST-08, 09 und 10 TEM-Analysen durchgeführt. Dies ermöglichte eine orts aufgelöste Elementanalyse, sowie STEM-Dunkelfeldaufnahmen, um eventuelle Dichteunterschiede sichtbar zu machen. Es konnte gezeigt werden, dass die Elementverteilung in den nicht kristallinen Proben (MST-08 und 09) absolut homogen ist. Somit handelt es sich um Partikel, die aus einer amorphen CSN-Matrix bestehen, in der Ti^{4+} homogen verteilt ist. Bei den Untersuchungen der Probe MST-10 zeigten sich sowohl kristalline Partikel als auch kleinere kristalline Bereiche in größeren Partikeln. Allerdings enthielten auch die Partikel ohne kristalline Bereiche sowohl Silicium als auch Titan. Daher zeigten die Dunkelfeldaufnahmen keine allzu großen Dichteunterschiede. Die beiden folgenden Aufnahmen zeigen einen Probenausschnitt sowohl im Durchlicht, als auch im Dunkelfeld, wodurch die TiO_2 -Kristallite zu sehen sind.

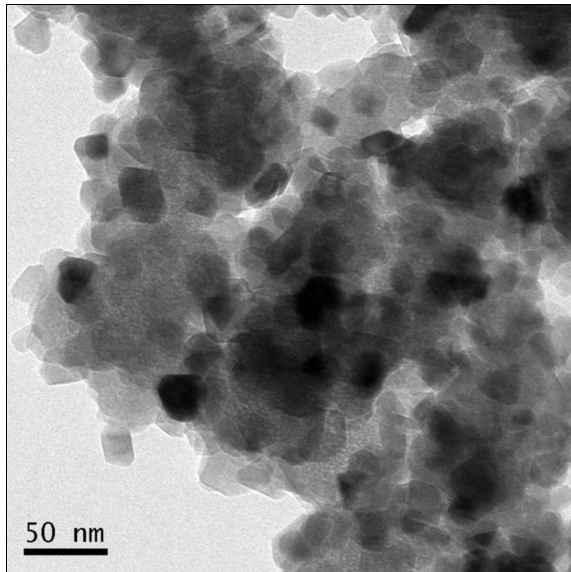


Abb. 4.13: TEM-Aufnahme von MST-10

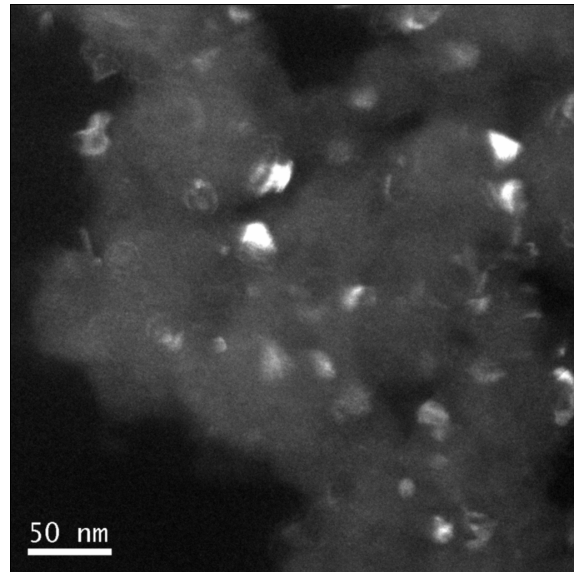


Abb. 4.14: TEM-Dunkelfeldaufnahme von MST-10

Aus struktureller Sicht besteht demnach bis zum angegebenen Titananteil von 16 mol% die Möglichkeit, homogene Partikel zu synthetisieren, höhere Titananteile führen zum Auftreten kristalliner Strukturen. Diese spiegeln sich auch in der Morphologie wider, wie im vorigen Abschnitt bereits beschrieben.

Optische Eigenschaften Da Titandioxid in vielfältigen Produkten Anwendung als UV-Absorber findet, war die Frage nach den optischen Eigenschaften der Partikel dieses Systems interessant. Daher wurden UV/Vis-Spektren der Proben aufgenommen, ausgenommen von Reihe IM1 bis 4 auf Grund technischer Probleme.

Anatas hat eine UV-Absorptionskante bei 387 nm [13]. Wie Abbildung 4.15 zeigt, lässt sich die Absorptionskante der ternären Partikel in Abhängigkeit vom Titangehalt verschieben. Dies ist innerhalb der Grenzen von reinem CSN (Absorptionskante bei ca. 258 nm) und von über CVS dargestelltem TiO_2 (Absorptionskante bei ca. 360 nm) möglich.

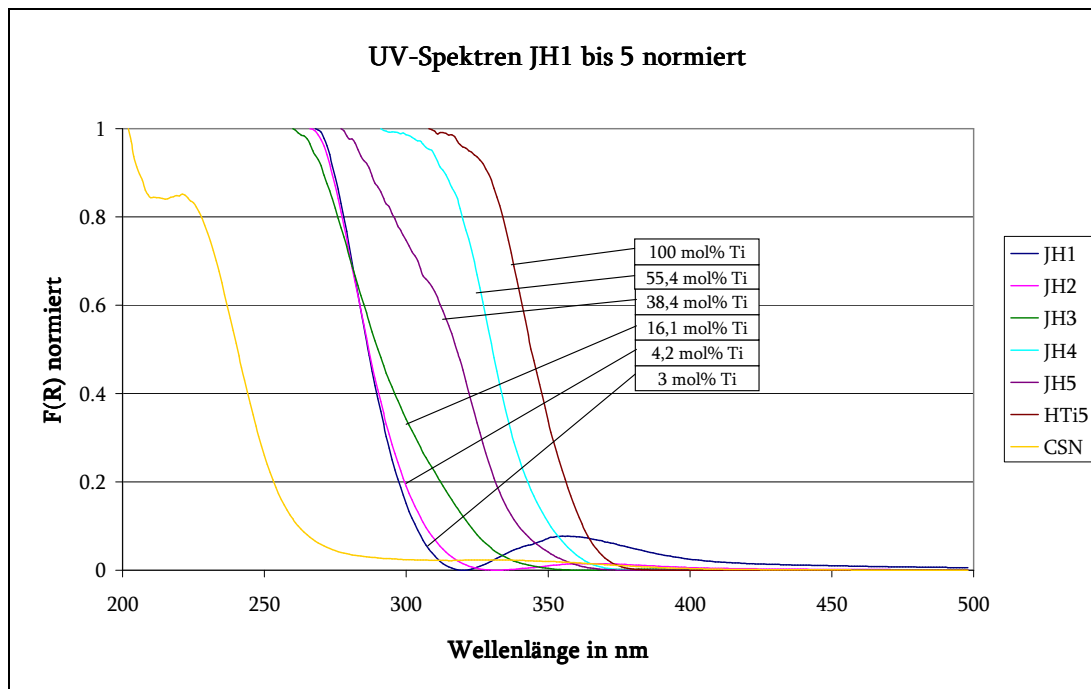


Abb. 4.15: UV/Vis-Spektren der Reihe JH1 bis 5 mit Referenzen

Der Verlauf der UV/Vis-Spektren ist beispielhaft an der Reihe JH1 bis 5 dargestellt. Bei Versuch HTi5 handelt es sich um Titandioxidpartikel, die mittels des CVS-Verfahrens dargestellt wurden. Dieses dient hier als Referenz für reines Titandioxid. Die Verschiebung der UV-Kante geht nicht linear mit dem Titangehalt einher, ist aber eindeutig von ihm abhängig. Bereits bei geringem Titananteil ($x(\text{Ti}) = 3 \text{ mol\%}$) ist die Kante weit von der der CSN-Partikel entfernt (ca. 258 nm bei CSN; ca. 297 nm bei JH1). Bei einem Titananteil von ca. 55 mol% (entsprechend 45 mol% Silicium) liegt die Kante bei ca. 345 nm und damit viel näher an der des Titandioxids (ca. 360 nm) als an der des CSN. Aus den graphisch ermittelten Absorptionskanten lässt sich die Bandlücke berechnen [14]. In Abb. 4.16 ist diese gegen die Zusammensetzung aufgetragen.

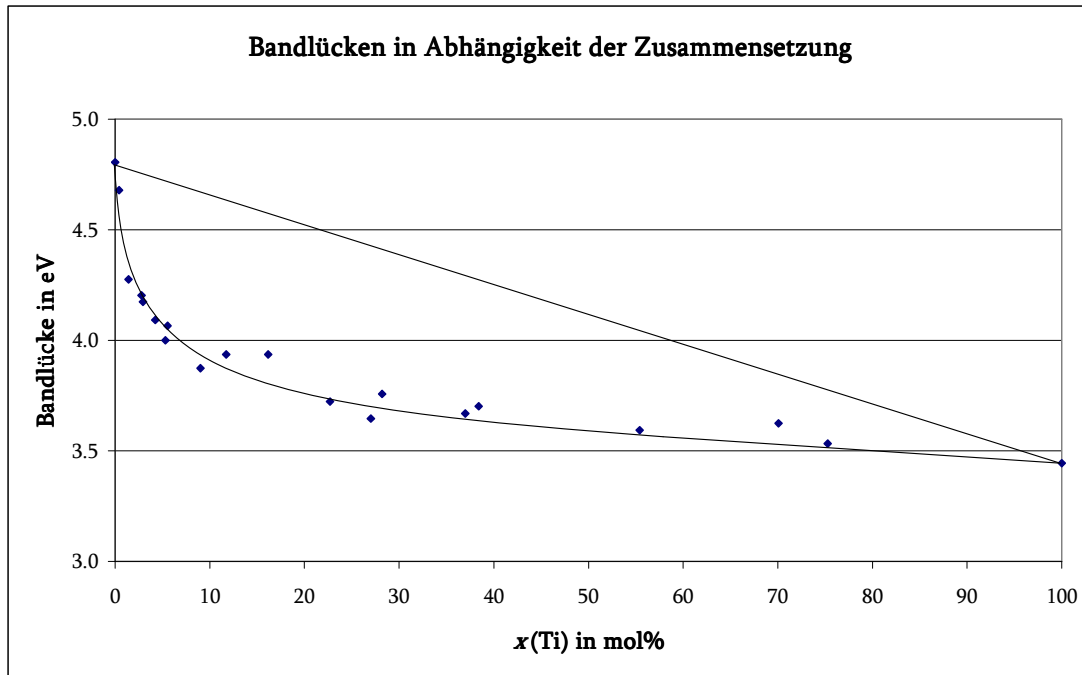


Abb. 4.16: Abhängigkeit der Bandlücken von der Zusammensetzung

Um ausschließen zu können, dass die Verschiebung auch bei physikalischen Mischungen von SiO₂ und TiO₂ auftritt, wurden von Gemengen aus CSN und TiO₂ in variierenden Verhältnissen ebenfalls UV/Vis-Spektren aufgenommen. Diese sind in der folgenden Abbildung zu sehen.

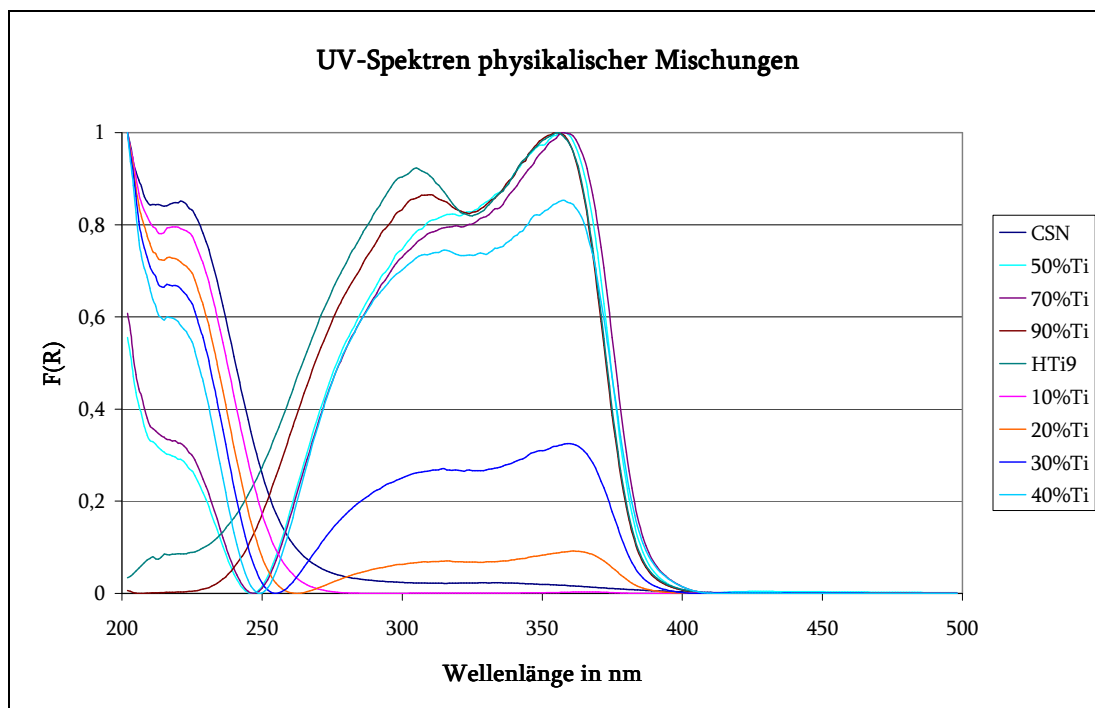


Abb. 4.17: UV-Spektren von Gemengen aus CSN und TiO₂

Das hier eingesetzte TiO₂ enthielt Anteile an Rutil, wodurch sich die zusätzliche Absorption im längerwelligen Bereich erklärt. Wichtig ist lediglich die Aussage, dass sich das UV-Spektrum eines Gemenges erwartungsgemäß additiv aus den Einzelspektren der Komponenten zusammensetzt.

Die Unterschiede der Lagen der UV-Kanten von Anatas und Rutil deuten darauf hin, dass die unterschiedlichen Strukturen dafür verantwortlich sind. Dieser Sachverhalt lässt sich allerdings schlecht auf den Fall der hier dargestellten Mischphasen-Partikel übertragen, da der Übergang vom amorphen zum zunehmend kristallinen Zustand im Verlauf der Absorptionskanten nicht zu bemerken ist. Daher ist das Auftreten der Verschiebbarkeit der UV-Kante bislang nicht erklärbar.

Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität Anatas ist bekannt für seine photokatalytische Aktivität [13, 15]. Daher ergab sich die Frage, wie sich die Mischphasen-Partikel diesbezüglich verhalten. Es wurde die Zersetzung von Dichloressigsäure in einer wässrigen Suspension der Partikel unter Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 320 nm untersucht. Tabelle 4.4 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tab. 4.4: Übersicht über die photokatalytische Aktivität

Probe	x (Ti) in mol%	Lage der UV-Kante in nm	photokatalytische Aktivität
CSN	0	258	nein
MST-09	11,7	290	nein
MST-17	37	320	ja
MST-19	70	330	ja
HTi6	100	360	ja

Wie zu sehen ist, sind die Partikel, die bei der eingestrahnten Wellenlänge absorbieren auch photokatalytisch aktiv, die deren Kante unterhalb 320 nm liegt hingegen nicht. Somit hat der Gehalt an Silicium nur insofern einen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität, als dass er es ermöglicht, die Absorptionskante aus dem für die photokatalytische Aktivität nötigen Wellenlängenbereich heraus zu schieben. Die quantitativen Aktivitäten wurden lediglich für HTi6 und MST-19 bestimmt. Sie waren aber in etwa gleich groß. Daher scheint die Absorption bei der eingestrahnten Wellenlänge für eine photokatalytische Aktivität wichtiger zu sein als der absolute Titangehalt.

4.4 Fazit

Die in diesem Stoffsystem darstellbaren Partikel lassen sich im Prinzip mit beliebigem Verhältnis von Silicium zu Titan synthetisieren.

Die entstehenden Partikel sind aus thermodynamischer Sicht nicht die stabilen Produkte; das SiO_2 liegt als CSN und das Titandioxid in der Modifikation des Anatas vor. Somit ist das Entstehen der Partikel auf kinetische Effekte bei der Keimbildung und dem weiteren Wachstum zurückzuführen. Es konnte gezeigt werden, dass längeres Tempern an der Luft (ca. 12 Tage bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$) zur Entmischung der Partikel führt und wie erwartet die thermodynamisch stabilen Phasen Cristobalit (SiO_2) und Rutil (TiO_2) entstehen.

Bereits ein geringer Anteil an Titanchlorid bei der Synthese führt zur deutlichen Verkleinerung der Partikel und zu einer homogeneren Größenverteilung. Dies ist im Hinblick auf eine Synthese möglichst definierter Partikel interessant, denn wenn der geringe Anteil an Titan in den Partikeln für eine eventuelle Anwendung von CSN-Partikeln nicht störend ist, können sehr kleine, homogen verteilte Partikel erhalten werden. Ein hoher Titananteil in den Partikeln führt allerdings wieder zu einer breiteren Größenverteilung und allgemein größeren Partikeln.

Bei höheren Temperaturen entstehen kleinere und homogener verteilte Partikel, auf die anderen untersuchten Eigenschaften scheint die Synthesetemperatur jedoch kaum Einfluss zu nehmen.

Die entstehenden Partikel weisen bis zu einem Ti/Si-Verhältnis von etwa 16 mol%/84 mol% eine absolut homogene Elementverteilung auf, mit weiter steigendem Titananteil kommt es zunehmend zur Ausbildung kristalliner Partikel oder kristalliner Bereiche innerhalb von Partikeln.

Interessant ist die Möglichkeit der Verschiebung der Absorptionskante, auch wenn diese hier in Bereichen liegt, die für technische Anwendungen nicht unbedingt von großem Interesse sind. Allerdings lassen sich durchaus Anwendungen vorstellen: So wäre es zum Beispiel denkbar, die Partikel in einen Lack einzubringen, der durch die Partikel zumindest im harten UV-Bereich Licht filtern könnten. Durch die mögliche Modifizierbarkeit der Partikeloberflächen könnte eine gute Anbindung an eine organische Matrix erreicht werden, wodurch auch die Stabilität einer etwaigen Lackschicht positiv beeinflusst werden könnte. Im Hinblick darauf ist die Frage interessant, ob sich der Brechungsindex der Partikel analog zur UV-Absorptionskante verändert. Problematisch könnte die vorhandene photokatalytische Aktivität sein. Ist

diese zu stark ausgeprägt, sind es gerade organische Matrizes, die dadurch beschädigt werden könnten.

Sollte es gelingen, den Effekt der Absorptionskantenverschiebung auf andere Systeme zu übertragen, so ist vorstellbar, die Farbe von Oxiden, die im sichtbaren Bereich des Lichts absorbieren, durch das Einbringen in eine CSN-Matrix, in gewissen Grenzen, beliebig zu ändern.

5 Partikelsynthese im System Si/Sn/O

Ziel der Untersuchungen an diesem Stoffsystem war die Synthese von ternär oxidischen Partikeln der Elemente Silicium und Zinn durch die gleichzeitige Reaktion der jeweiligen Tetrachloride SiCl_4 und SnCl_4 mit Sauerstoff. Mischoxide aus Siliciumdioxid und Zinndioxid werden beispielsweise im Zusammenhang mit Solarzellen, Gassensoren und elektrochemischen Sensoren eingesetzt [16].

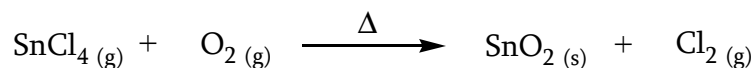
Im Folgenden wird zunächst eine thermodynamische Betrachtung des Systems $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ vorgenommen. Im Anschluss daran werden die durchgeführten Experimente beschrieben, die Analysenergebnisse vorgestellt und diskutiert.

5.1 Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$

Für das System $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ konnte kein Zustandsdiagramm gefunden werden, für das System SiO_2/SnO hingegen schon [9]. In diesem wird eine stabile Phase der Zusammensetzung SnSiO_3 beschrieben, deren Entstehen auf Grund des Einsatzes von SnCl_4 als zinnhaltiger Vorläuferverbindung und dem hohen Partialdruck des Sauerstoffs bei der Synthese ausgeschlossen werden kann, da eine Reduktion des Sn(IV) unter diesen Bedingungen nicht möglich ist.

Aus thermodynamischer Sicht können nur die Gleichgewichtslagen der Reaktionen zur Bildung der binären Oxide SiO_2 und SnO_2 betrachtet werden, um eine Aussage über eine mögliche Bildung etwaiger Mischphasen zu treffen [10]. Für die Bildung von SiO_2 ist dies im zur Synthese eingestellten Temperaturbereich von 1000 bis 1050 °C in Abschnitt 4.1 beschrieben.

Für die entsprechende Reaktion zur Bildung von SnO_2 ,



liegt der Wert für $\ln(K)$ bei 985 °C bei 2,04 und bei 1065 °C bei 1,46.

Das Gleichgewicht liegt somit zwar auf der Produktseite, allerdings nicht so weit wie im Falle des SiO_2 . Aus thermodynamischer Sicht sollte eine Darstellung von SnO_2 unter diesen Bedingungen gelingen.

5.2 Durchgeführte Synthesen im System Si/Sn/O

Im Vorfeld zu den Versuchen, Mischphasen-Partikel darzustellen, wurde die mögliche Synthese von Zinndioxidpartikeln untersucht. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich zwar ein, für die Abscheidung von Partikeln typischer, nebelartiger Niederschlag bildete, dieser sich aber nicht auffangen lies. Nach Beendigung der Reaktion blieb lediglich eine Flüssigkeit zurück. Bei der Verwendung von Quarzglas als Reaktormaterial kam es zu einem sehr starken Angriff des Rohres, was darauf hindeutet, dass das SnCl_4 eher mit dem Quarzglas reagiert, als Partikel zu bilden, wie auch in [11] beschrieben.

SiO_2 scheidet sich wie in 4.3 beschrieben in Form von CSN-Partikeln ab.

Zur Synthese wurde Apparatur I verwendet; die allgemeine Versuchsdurchführung ist Abschnitt 3.1 zu entnehmen. Es wurden insgesamt zwei Versuchsreihen durchgeführt. Die erste beinhaltet die Versuche MSZ-01 bis MSZ-06, die zweite die Versuche MSZ-07 bis 12. Bei der zweiten Reihe wurde die Verweilzeit gegenüber den Versuchen der ersten Reihe erhöht, wobei die Reaktionstemperatur (1000 °C) und der Sauerstoffpartialdruck konstant gehalten wurden. Auf Grund der oben beschriebenen Beobachtungen bei der versuchten Synthese von Zinndioxidpartikeln wurde Korund als Reaktormaterial eingesetzt.

Die folgende Tabelle zeigt die berechneten Stoffmengenanteile der Vorläuferverbindungen in der Gasphase, Sauerstoff außer Acht gelassen:

Tab. 5.1: Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen im System Si/Sn/O

Versuche	$x(\text{SiCl}_4)$	$x(\text{SnCl}_4)$
MSZ-01 / MSZ-07	90 %	10 %
MSZ-02 / MSZ-08	70 %	30 %
MSZ-03 / MSZ-09	50 %	50 %
MSZ-04 / MSZ-10	30 %	70 %
MSZ-05 / MSZ-11	10 %	90 %
MSZ-06 / MSZ-12	2 %	98 %

Im Anhang befindet sich eine detaillierte Tabelle mit den genauen Parametern (Abschnitt 15.3).

5.3 Ergebnisse

Die Produkte wurden hinsichtlich Zusammensetzung, Chlorgehalt, Morphologie und strukturellen Eigenschaften charakterisiert.

Zusammensetzung In Tabelle 5.2 sind die ermittelten Gehalte an Zinn in den Partikeln angegeben. Die Werte zeigen den Anteil von Zinn bezogen auf den Gesamtgehalt an Kationen (also Silicium und Zinn zusammen) an.

$$x(\text{Sn}) + x(\text{Si}) = 1 \hat{=} 100 \text{ mol\%} \quad (5.1)$$

Tab. 5.2: Übersicht über die EDX-Analysen

Versuch	$x(\text{SnCl}_4)$	$x(\text{Sn})$ in mol%	Gesamtvolumenstrom in L/h
MSZ-04	70 %	1,3	10,8
MSZ-05	90 %	0,8	10,8
MSZ-06	98 %	1	10,8
MSZ-07	10 %	0,3	7,4
MSZ-08	30 %	2	7,4
MSZ-09	50 %	2	7,4
MSZ-10	70 %	1,6	7,4
MSZ-11	90 %	3	7,4
MSZ-12	98 %	4,1	7,4

Bei Versuch MSZ-01 entstand kein Feststoff, bei den Versuchen MSZ-02 und 03 war kein Zinn nachweisbar.

Wie eindeutig zu erkennen ist, weichen die ermittelten Anteile an Zinn sehr stark von den Stoffmengenanteilen an SnCl_4 in der Gasphase ab. Eine erhöhte Verweilzeit scheint jedoch zu einem verstärkten Einbau von Zinn in die Partikel zu führen.

Es bleibt jedoch festzustellen, dass auch bei extrem hohem Stoffmengenanteil von SnCl_4 in der Gasphase nur sehr wenig Zinn in die CSN-Matrix eingebunden wird.

Chlorgehalt Der Chlorgehalt wurde nur für die Proben der zweiten Versuchsreihe bestimmt. Dabei wurde beobachtet, dass der Massenanteil an Chlor von 33 % bei MSZ-07 fast kontinuierlich auf 22,1 % bei MSZ-12 abgenommen hat.

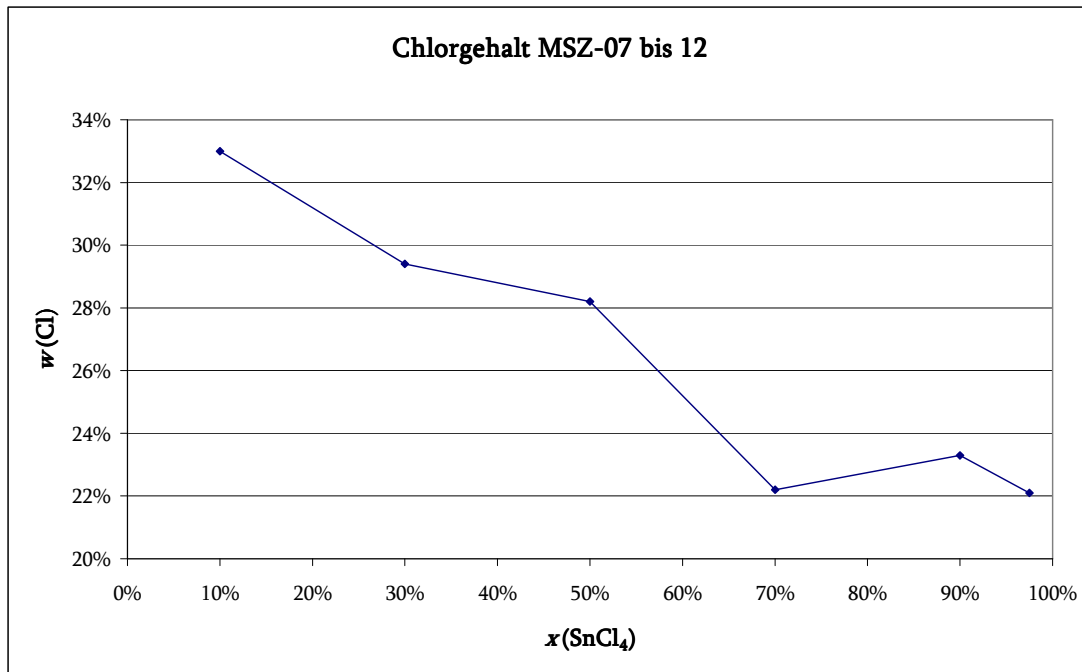


Abb. 5.1: Chlorgehalte der Versuche MSZ-07 bis 12

Die Massenanteile an Chlor sind allgemein sehr hoch. CSN-Partikel die unter vergleichbaren Bedingungen dargestellt werden, weisen eher einen geringeren Chloranteil auf [1].

Morphologie Bei sämtlichen Produkten, außer dem von Versuch MSZ-12, ist eine mehr oder weniger starke Tendenz zur Aggregation zu beobachten. Am deutlichsten ist dies bei den Versuchen MSZ-03 und 04 auszumachen (Abb. 5.2 und 5.3).

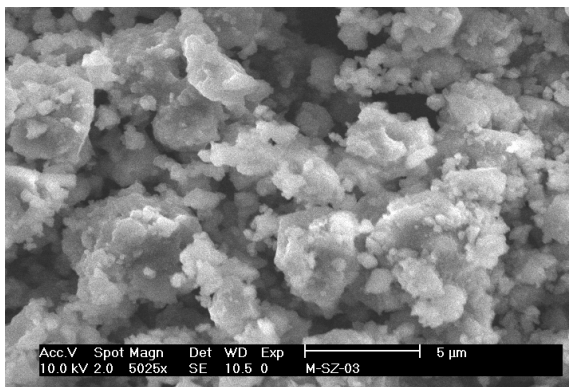


Abb. 5.2: REM-Aufnahme von MSZ-03

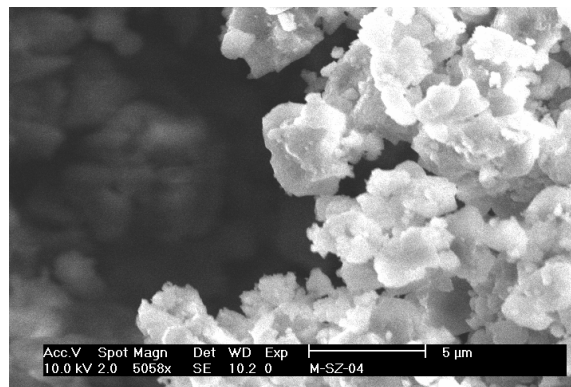


Abb. 5.3: REM-Aufnahme von MSZ-04

Diese beiden Proben enthalten keinerlei isolierte und kaum noch wenig aggregierte Primärpartikel. Bei den restlichen Proben sind diese zumindest deutlich zu sehen, auch

wenn sie nach optischem Eindruck gegenüber den isolierten Primärpartikeln deutlich überwiegen. Die wird beispielhaft in Abb. 5.4 gezeigt.

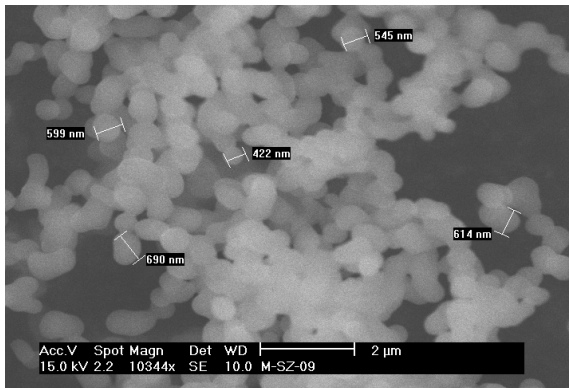


Abb. 5.4: REM-Aufnahme von MSZ-09

Im Folgenden sind Aufnahmen der Partikel von Versuchen mit höherem Gasphasenanteil an SnCl_4 , MSZ-05, 06, 11 und 12, zu sehen. Die Partikel von MSZ-12 sind deutlich kleiner als die der anderen.

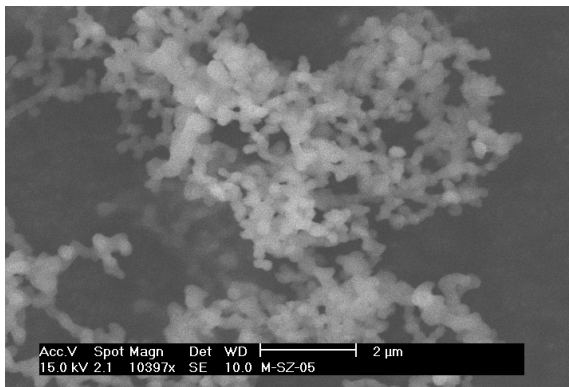


Abb. 5.5: REM-Aufnahme von MSZ-05

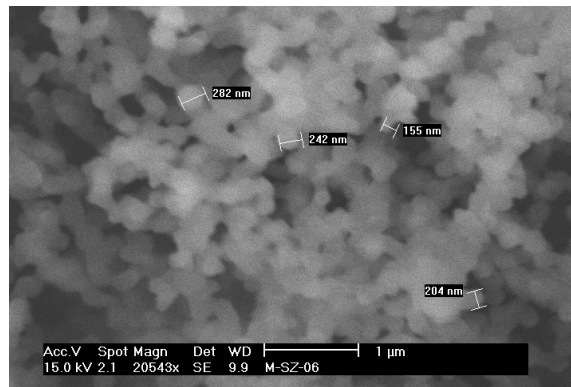


Abb. 5.6: REM-Aufnahme von MSZ-06

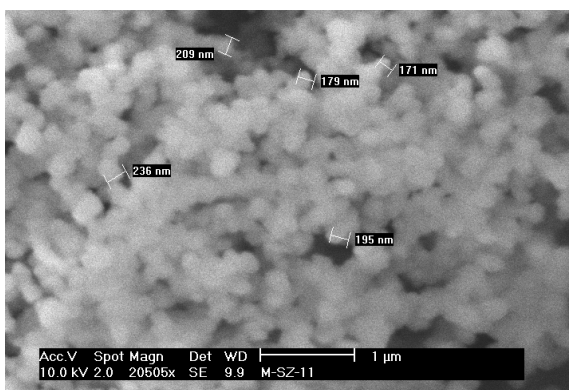


Abb. 5.7: REM-Aufnahme von MSZ-11

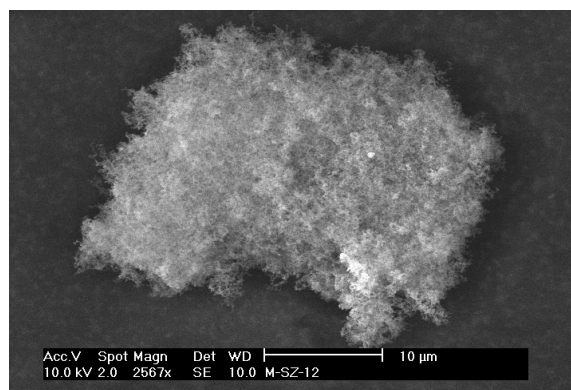


Abb. 5.8: REM-Aufnahme von MSZ-12

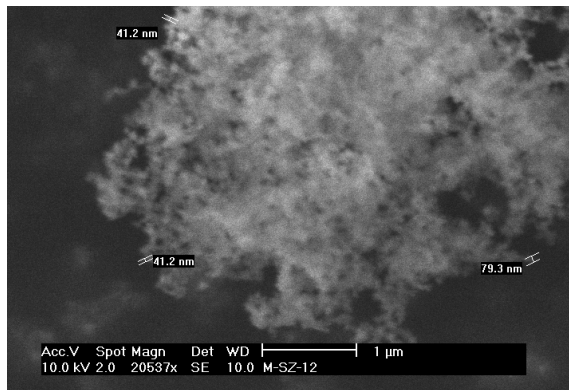


Abb. 5.9: REM-Aufnahme von MSZ-12

Sie sind fast ausschließlich kleiner als 100 nm, während die Partikel bei allen anderen Versuchen, so denn vorhanden, eher im Bereich von 150 bis 800 nm liegen.

Tendenziell ist aber zu erkennen, dass ein größerer Anteil an SnCl_4 in der Gasphase zur Bildung kleinerer Partikel führt, wie auch die Aufnahmen von MSZ-05, 06 und 11 schon andeuten.

Strukturelle Eigenschaften Die Pulverdiffraktogramme der Proben sämtlicher Versuche zeigen keinerlei Reflexe, die auf kristalline Anteile in den Partikeln schließen lassen.

5.4 Fazit

CSN-Partikel sind bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff bis hin zum Siliciumdioxid als eine Art Zwischenprodukt anzusehen. Der Chlorgehalt gibt im Prinzip einen Hinweis darauf, wie weitgehend die Reaktion vom SiCl_4 bis zum SiO_2 abgelaufen ist. Daher scheint das SnCl_4 in diesem System die Reaktion zum SiO_2 zu stören, worauf der allgemein sehr hohe Chloranteil der Partikel hindeutet.

Das Einbringen von Zinn in CSN-Partikel verläuft unter den gewählten Bedingungen nicht sehr effektiv. Der maximal erreichte Anteil an Zinn ist mit 4,1 mol% (entsprechend 95,9 mol% Si) sehr gering. Ein hoher Anteil an SnCl_4 in der Gasphase führt zum Entstehen kleinerer Partikel.

Eine Darstellung von Mischphasen-Partikeln in dem System $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ist auf dem Wege der CVS unter den hier gewählten Bedingungen nur sehr begrenzt möglich. In [16] ist beschrieben, dass es über den Sol-Gel-Prozess mit SnI_4 als zinnhaltigem Vorläufer gelingt,

ternäre Si/Sn-Oxide in Partikelform zu erhalten. Das SnO₂ wird dabei in der thermodynamisch stabilen Modifikation des Cassiterit erhalten. Somit scheint es im Bezug die Bildung von SnO₂ aus SnCl₄ über CVS, und somit auch von ternären Oxiden mit Silicium, eine kinetische Hemmung bei der Keimbildung des SnO₂ zu geben. Daher ist die Synthese sowohl von SnO₂-Partikeln als auch von ternär oxidischen Partikeln aus SnO₂ und SiO₂ auf die hier vorgestellte Weise wenig aussichtsreich.

6 Partikelsynthese im System Sn/Ti/O

Ziel der Untersuchungen an diesem Stoffsystem war die Synthese von Mischphasen-Partikeln der Elemente Titan und Zinn durch die gleichzeitige Reaktion der jeweiligen Tetrachloride SnCl_4 und TiCl_4 mit Sauerstoff. In [17] wird die Darstellung von $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ -Kompositpartikeln durch die Reaktion von Titanetraaisopropoxid und Tetramethylzinn mit Sauerstoff im Aerosilbrenner beschrieben. Diese weisen offenbar eine höhere photokatalytische Aktivität als reines Titandioxid auf.

Im Folgenden wird zunächst eine thermodynamische Betrachtung des Systems $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ vorgenommen. Im Anschluss daran werden die durchgeführten Experimente beschrieben, die Analysenergebnisse vorgestellt und diskutiert.

6.1 Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

Das Zustandsdiagramm dieses Systems ist in Abb. 6.1 gezeigt.

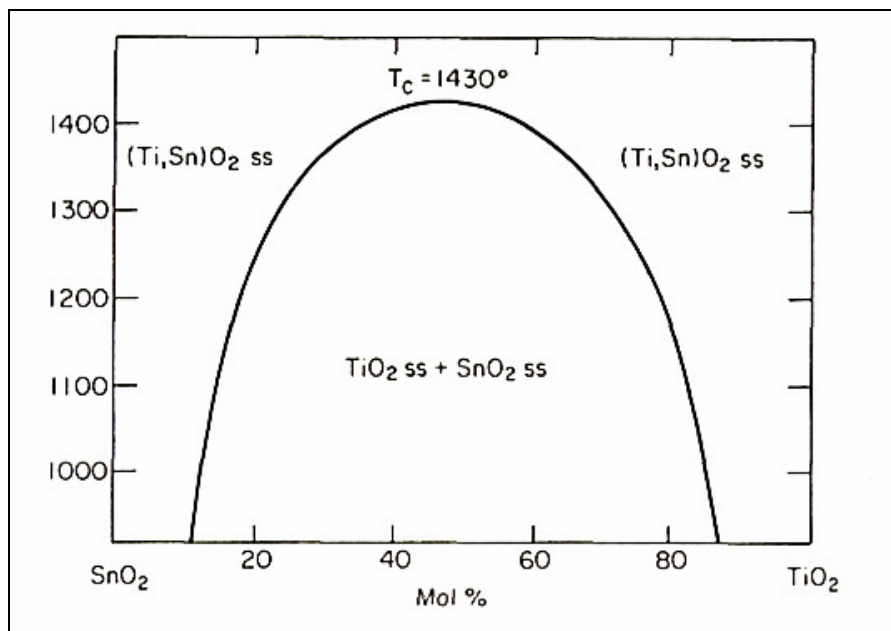


Abb. 6.1: Zustandsdiagramm des Systems $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (T in $^\circ\text{C}$) [9]

Die thermodynamisch stabilen Modifikationen sind im Falle des Titandioxids Rutil und im Falle des Zinndioxids Cassiterit. Es zeigt sich eine Mischungslücke innerhalb der TiO_2 und SnO_2 nebeneinander vorliegen. Bei 1000°C sollten sich jeweils ca. 15 mol%

des einen Oxids im anderen lösen, bei 1050 °C noch etwas mehr. Daher sollte es möglich sein, Mischphasen-Partikel im Rahmen der gegenseitigen Löslichkeit zu synthetisieren. Dass die binären Oxide im gewählten Temperaturbereich von 1000 bis 1050 °C aus den Reaktionen der jeweiligen Tetrachloride mit Sauerstoff aus thermodynamischer Sicht entstehen sollten, ist in den vorangegangenen Abschnitten 4.1 und 5.1 bereits beschrieben worden.

6.2 Durchgeführte Synthesen im System Sn/Ti/O

Die allgemeine Versuchsdurchführung ist Abschnitt 3.1 zu entnehmen; Apparatur I kam zum Einsatz. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, welche sich nur durch die Wahl der Reaktionstemperatur unterschieden. Sämtliche weiteren Parameter wurden weitestgehend konstant gehalten. Die Versuche MTZ-01 bis 05 wurden bei 1000 °C, die Versuche MTZ-08 bis 12 bei 1050 °C durchgeführt. Des Weiteren wurde für die Versuche MTZ-06 und 07 Quarzglas als Reaktormaterial gewählt, um zu überprüfen, ob sich die Partikeleigenschaften im Vergleich zu denen der im Korundrohr dargestellten Partikel merklich ändern.

Die folgende Tabelle zeigt die Stoffmengenanteile der Vorläuferverbindungen in der Gasphase.

Tab. 6.1: Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen im System Sn/Ti/O

Versuche	$x(\text{TiCl}_4)$	$x(\text{SnCl}_4)$
MTZ-01 / MTZ-09	90 %	10 %
MTZ-02 / MTZ-10	70 %	30 %
MTZ-03 / MTZ-08	50 %	50 %
MTZ-04 / MTZ-11	30 %	70 %
MTZ-05 / MTZ-12	10 %	90 %
MTZ-06	50 %	50 %
MTZ-07	40 %	60 %

Eine detaillierte Tabelle mit den genauen Syntheseparametern befindet sich im Anhang (Abschnitt 15.4).

6.3 Ergebnisse

Trotz der Erfahrung, dass sich SnO₂ unter den eingestellten Bedingungen nicht bildet und sich kaum in die CSN-Matrix einbringen lässt (Abschnitt 5), wurde dieses Stoffsystem untersucht. Der Grund dafür war die Annahme, dass es möglich sein sollte, Zinn in eine Struktur zu integrieren, die der des Cassiterits entspricht. Rutil und Cassiterit sind isotyp, wodurch sich die teilweise vorhandene Mischbarkeit erklärt. Allerdings entsteht TiO₂ bei der Darstellung unter den hier eingestellten Bedingungen in der Modifikation des Anatas. Es wäre aber durchaus denkbar, dass ein Einbau von Zinn in die Titandioxidmatrix unter Umwandlung der Struktur von Anatas in Rutil gelingen könnte.

Die Syntheseprodukte wurden hinsichtlich Zusammensetzung, Morphologie und strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Proben von MTZ-04 und 05 wurden zusätzlich mittels TEM untersucht.

Zusammensetzung Die Bestimmung der Anteile der Kationen Titan und Zinn erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX). Im Folgenden gilt analog zu Abschnitt 4.3:

$$x(\text{Sn}) + x(\text{Ti}) = 1 \hat{=} 100 \text{ mol\%} \quad (6.1)$$

und
$$x(\text{SnCl}_4) = \frac{\dot{n}(\text{SnCl}_4)}{\dot{n}(\text{SnCl}_4) + \dot{n}(\text{TiCl}_4)} \quad (6.2)$$

Bezogen auf den Zinngehalt der Partikel ergab sich:

Tab. 6.2: EDX-Analysen im System Sn/Ti/O

Versuch	$x(\text{SnCl}_4)$	$x(\text{Sn})$ in mol%	T in °C
MTZ-01	10 %	1,6 %	1000
MTZ-02	30 %	0,5 %	1000
MTZ-03	50 %	1 %	1000
MTZ-04	70 %	27,6 %	1000
MTZ-05	90 %	61,7 %	1000
MTZ-06	50 %	0,1 %	1000
MTZ-07	60 %	1,5 %	1000
MTZ-08	50 %	0,9 %	1050
MTZ-09	10 %	0,4 %	1050
MTZ-10	30 %	1,4 %	1050
MTZ-11	70 %	2,4 %	1050
MTZ-12	90 %	kein Produkt	1050

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass der Anteil an Zinn in den meisten Fällen sehr gering ist und keineswegs dem in der Gasphase eingestellten Stoffmengenverhältnis der Vorläuferverbindungen entspricht. Lediglich die Versuche MTZ-04 und 05 weisen einen erhöhten Zinngehalt auf. Dabei ist die Diskrepanz des Zinnanteils beim Vergleich der Versuche MTZ-04 und 11 besonders auffällig. Der einzige Unterschied dieser Versuche lag in der Reaktionstemperatur, die bei MTZ-04 1000 °C und bei MTZ-11 1050 °C betrug. Im Zusammenhang mit der Beobachtung, dass bei MTZ-12 kein Produkt aufgefangen werden konnte liegt die Vermutung nahe, dass die Keimbildung bei 1050 °C nicht effektiv verläuft. Es könnte allerdings auch sein, dass die Bildung von TiO_2 -Keimen zwar erfolgt, diese aber aufgrund der geringen Konzentration an TiCl_4 in Verbindung mit der, bei erhöhten Temperaturen größeren Keimbildungsrate nicht mehr die kritische Keimgröße erreichen, welche mit steigender Temperatur ebenfalls wächst (siehe Abschnitt 2.1.1). Da das Entstehen kritischer Keime im Falle des SnO_2 unter den gegebenen Bedingungen ohnehin nicht erfolgt, könnte somit die Bildung wachstumsfähiger Keime fast vollständig unterbunden sein.

Morphologie Sämtliche Proben enthalten Primärpartikel, die an Kristallite erinnern. Bis auf die im Quarzglasreaktor dargestellten Partikel, zeigt sich keinerlei Tendenz zur Aggregation. Die Primärpartikelgröße reicht für den Großteil der Partikel von 50 bis 500 nm, wobei ebenfalls die Proben der Versuche MTZ-06 und 07 eine Ausnahme bilden. Bei ihnen lassen sich vermehrt Partikel mit Durchmessern im Mikrometerbereich beobachten. Für die beiden Versuchsreihen lässt sich festhalten,

dass die Partikelgröße dem elektronenoptischen Eindruck nach mit steigendem SnCl₄-Anteil in der Gasphase abnimmt und bei höherer Temperatur ebenfalls geringer ist. Die folgenden REM-Aufnahmen geben darüber einen Überblick. Weitere Aufnahmen befinden sich im Anhang.

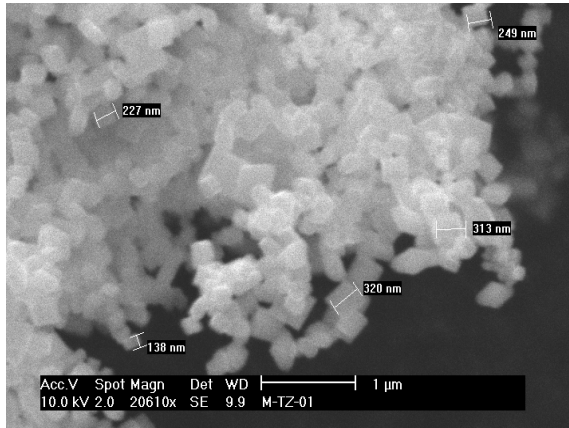


Abb. 6.2: REM-Aufnahme von MTZ-01

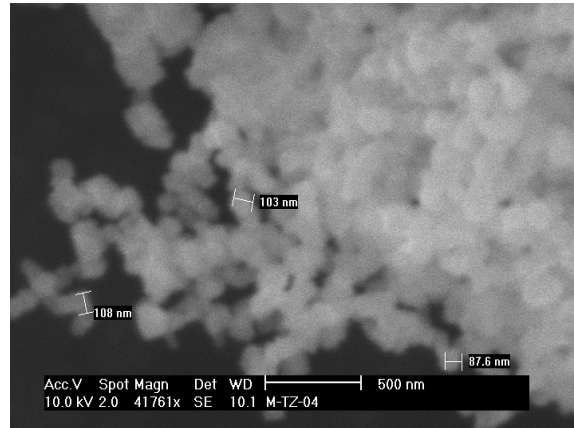


Abb. 6.3: REM-Aufnahme von MTZ-04

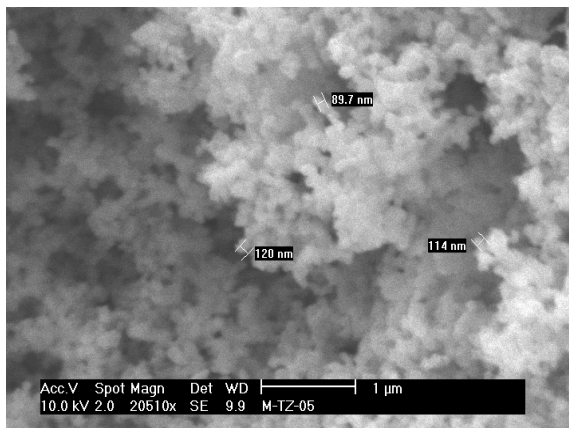


Abb. 6.4: REM-Aufnahme von MTZ-05

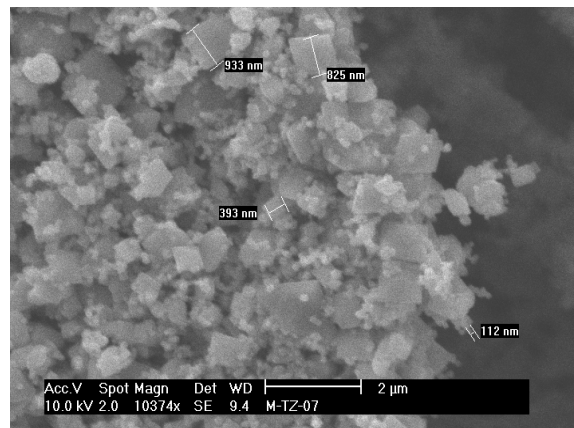


Abb. 6.5: REM-Aufnahme von MTZ-07

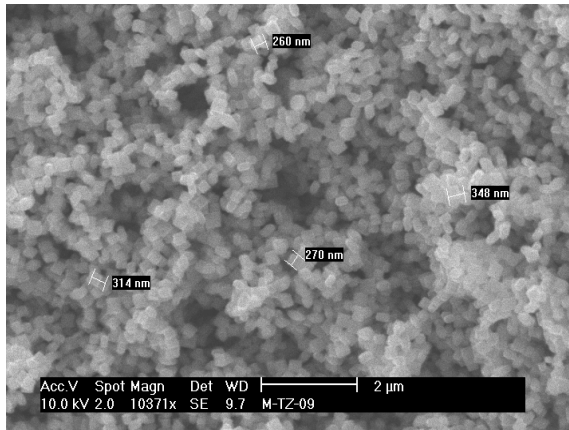


Abb. 6.6: REM-Aufnahme von MTZ-09

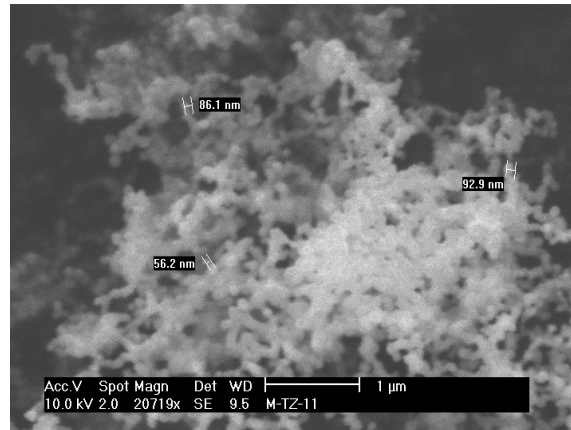


Abb. 6.7: REM-Aufnahme von MTZ-11

Strukturelle Eigenschaften Aufgrund des Auftretens einiger Besonderheiten bei den Proben MTZ-04 und 05 wird zunächst auf die zweite Versuchsreihe, also die Versuche MTZ-08 bis 11 eingegangen. Im Folgenden sind die Diffraktogramme der zweiten Versuchsreihe dargestellt. Sie sind nach steigendem Stoffmengenanteil an Zinn in der Gasphase von unten nach oben geordnet.

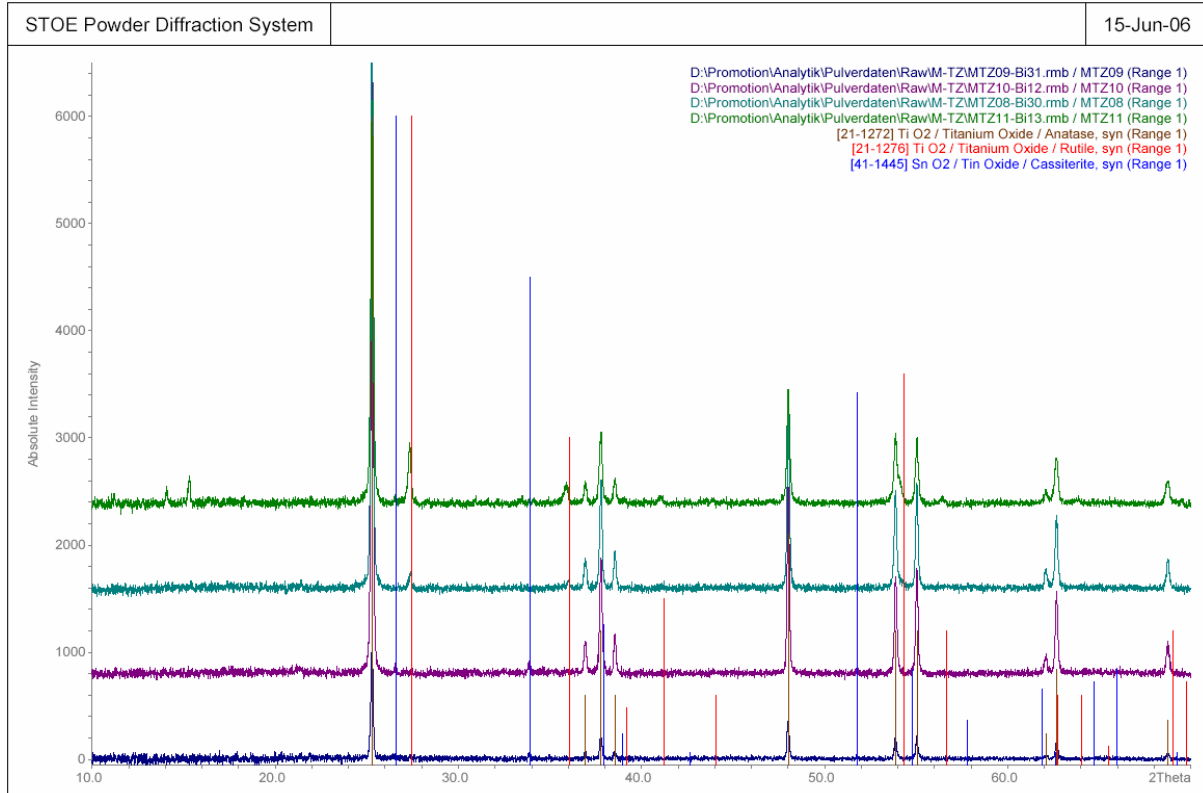


Abb. 6.8: Pulverdiffraktogramme von MTZ-08 bis 11

Es ist interessant, dass bei den Versuchen mit 10 und 30 % SnCl₄ in der Gasphase Reflexe des Cassiterit zu beobachten sind, wenn auch sehr intensitätsschwach, und in den Versuchen mit 50 und 70 % SnCl₄-Anteil lediglich Rutil-Reflexe auftreten. Diese sind aber deutlich zu kleineren Winkeln verschoben. Daher lässt sich annehmen, dass neben dem offensichtlich im Überschuss entstandenen TiO₂ in der Modifikation des Anatas ein Mischoxid aus TiO₂ und SnO₂ gebildet wurde, bei dem etwas Zinn in das Rutil-Gitter eingebaut wurde. Aufgrund der Isotypie von Rutil und Cassiterit kann aus der Reflexverschiebung näherungsweise der Zinnanteil innerhalb der Rutilphase errechnet werden. Es ergibt sich ein SnO₂-Gehalt von 8,8 mol% in TiO₂. Dieser Wert liegt eindeutig innerhalb der thermodynamisch möglichen Mischphase. Korreliert mit der EDX-Analyse würde das bedeuten, dass bei Versuch MTZ-11 in etwa ein Verhältnis von 3 : 1, von TiO₂ in der Modifikation des Anatas zur Mischphase TiO₂ : SnO₂, mit ca. 8,8 mol% SnO₂, vorliegt.

Im Folgenden sind die Pulverdiffraktogramme der Proben aus der ersten Versuchsreihe (MTZ-01 bis 05) dargestellt.

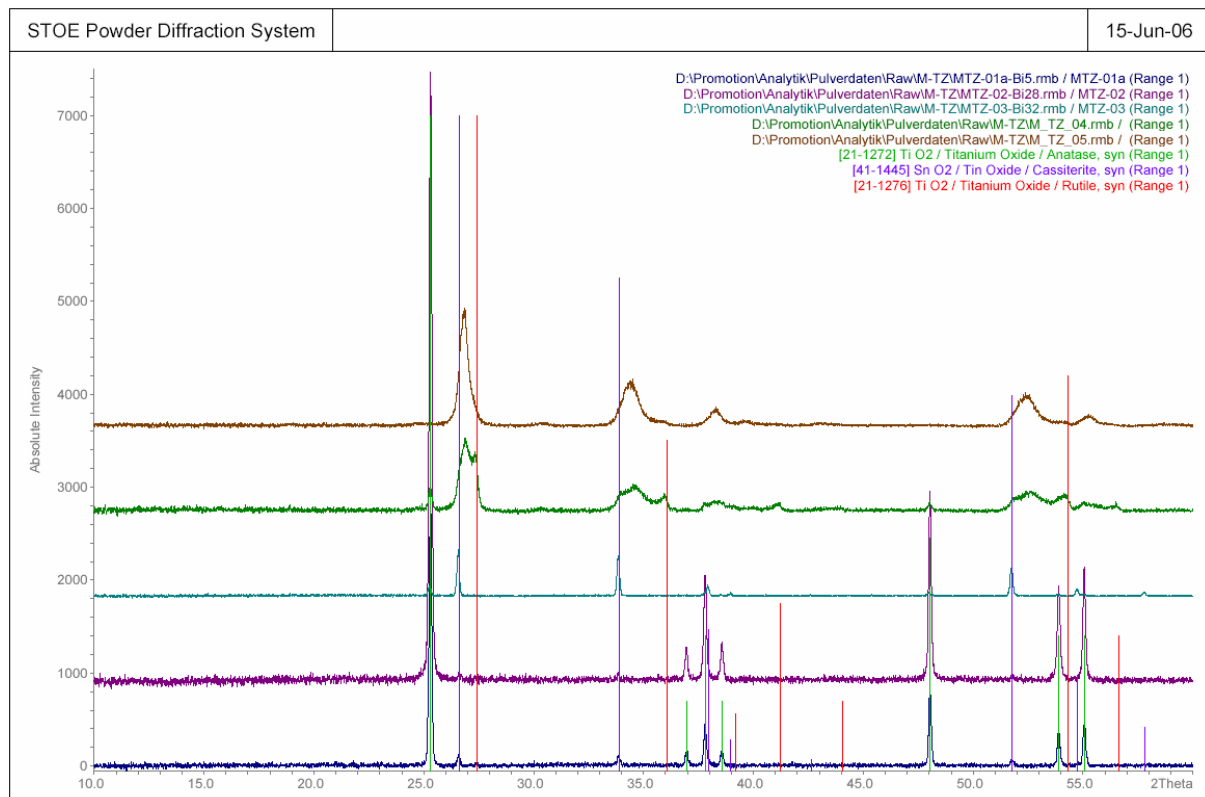


Abb. 6.9: Pulverdiffraktogramme von MTZ-01 bis 05

Es ist deutlich zu sehen, dass die Reflexe des Cassiterits mit steigendem Zinnanteil in der Gasphase zunehmend stärker zu Tage treten. MTZ-02 bildet dabei eine Ausnahme. Dieser Eindruck lässt sich prinzipiell auch mit den EDX-Analysen korrelieren, wobei dann eine Diskrepanz zwischen MTZ-01 und 03 zu sehen ist, da die Reflexe des SnO₂ bei MTZ-03 stärker ausgeprägt sind, wobei laut EDX-Analyse ein geringer Zinnanteil vorliegt (vgl. Tab. 6.2).

Wesentlich interessanter sind allerdings die Pulverdiffraktogramme der Versuche MTZ-04 und 05. Im Falle von MTZ-04 sind die Reflexe des Anatas wieder zu finden, allerdings nicht mehr sehr stark ausgeprägt. Des Weiteren lassen sich die restlichen Reflexe sowohl Cassiterit als auch Rutil zuordnen. Allerdings sind die Reflexe, die dem Cassiterit zuzuordnen sind, zu höheren, diejenigen, die dem Rutil zuzuordnen sind, zu kleineren Winkeln verschoben. Dieser Sachverhalt entspricht den Erwartungen, die sich aus dem Phasendiagramm ableiten lassen. Unter der Annahme, dass bis zu 15 mol% TiO₂ in SnO₂ eingebaut werden können, sollte sich die Elementarzelle durch den Einbau verkleinern, da Ti⁴⁺ etwas kleiner ist als Sn⁴⁺ [18], was zu einer Reflexverschiebung zu höheren Winkeln im Röntgendiffraktogramm führen würde. Umgekehrt resultiert für den Einbau von SnO₂ in TiO₂ eine Vergrößerung der Elementarzelle und somit eine Reflexverschiebung zu kleineren Winkeln.

Interessant ist, dass in der Reihe MTZ-01 bis 05 lediglich bei MTZ-04 Reflexe vom Rutil zu sehen sind. Bei MTZ-05 sind diese nur als sehr kleine Schultern auf den breiten Cassiterit-Reflexen auszumachen. Das Auftreten dieser Schultern legt die Vermutung nahe, dass sich zwei verschiedene Phasen gebildet haben, deren Reflexe übereinander liegen. Um dies zu klären wurde eine Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms durchgeführt.

Mittels dieser lassen sich tatsächlich zwei Phasen bestimmen. Bei der ersten, die einen prozentualen Anteil von 67,9 mol% ausmacht, handelt es sich um ein Mischoxid, bei dem das Sn/Ti-Verhältnis zu 51,3/48,7 berechnet wurde. Die zweite Phase (32,1 mol%) besteht aus einem Mischoxid mit einem Sn/Ti-Verhältnis von 85,7/14,3. Wird der Zinnanteil, gewichtet mit dem Anteil der Phasen berechnet, so ergibt sich ein Zinngehalt von etwa 62 mol% (entsprechend 38 mol% Titan), was überraschend gut mit dem über EDX ermittelten Wert von 61,7 mol% Zinn übereinstimmt. Laut Phasendiagramm ist die Zusammensetzung der ersten Phase in der Mischungslücke anzusiedeln und somit aus thermodynamischer Sicht metastabil.

Von den Proben der Versuche MTZ-04 und 05 wurden des Weiteren TEM-Analysen durchgeführt. Dabei konnte bei MTZ-05 festgestellt werden, dass neben TiO₂-Partikeln mit etwas eingebautem Zinn auch Kern-Mantel-Partikel vorliegen.

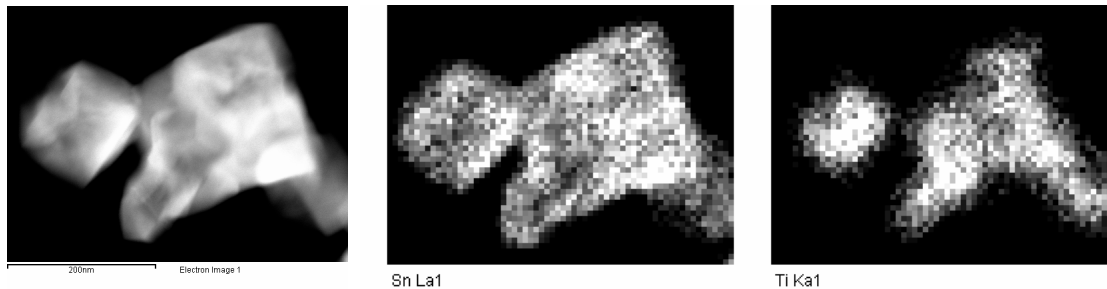


Abb. 6.10: TEM-Aufnahme von MTZ-05 (links) und orts aufgelöste Elementanalysen (Sn, Mitte), (Ti, rechts)

Diese bestehen aus Kernen aus TiO₂ mit SnO₂, etwa im Verhältnis 2 : 1 (Ti : Sn), und Hüllen aus TiO₂ mit SnO₂, etwa im Verhältnis 1 : 8 (Ti : Sn). Wird die gemittelte Zusammensetzung eines solchen Partikels unter Einbezug der Geometrie des Partikels berechnet, ergibt sich ein ungefähres Verhältnis der Kationen von 66 mol% Zinn und 34 mol% Titan. Dies entspricht sehr genau dem mittels EDX und durch Rietveld-Verfeinerung aus dem Pulverdiffraktogramm bestimmten Kationenverhältnis. Dies sollte jedoch nicht überbewertet werden, da die Berechnung sich nur auf ein Partikel bezieht und somit keineswegs repräsentativ für alle Partikel gilt.

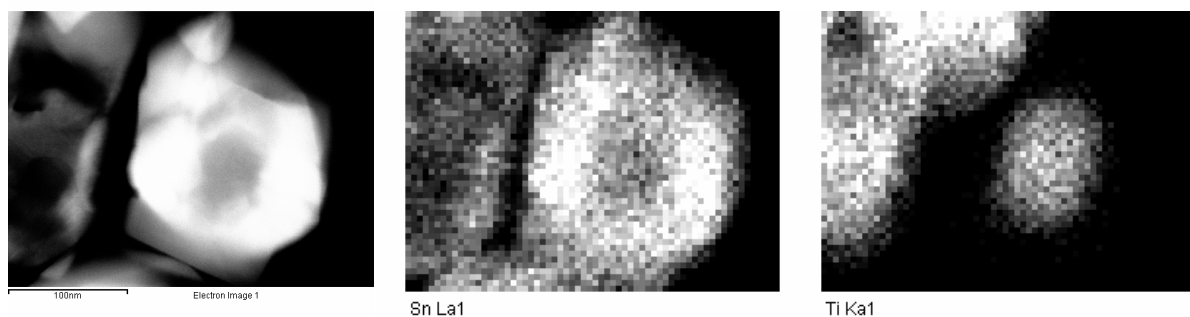


Abb. 6.11: TEM-Aufnahme von MTZ-04 (links) und orts aufgelöste Elementanalysen (Sn, Mitte), (Ti, rechts)

Bei MTZ-04 wurden deutlich weniger Kern-Mantel-Partikel beobachtet, was auf Grund des höheren TiCl₄-Anteils und der damit verbundenen verstärkten Bildung von Titandioxidpartikeln auch zu erwarten war. Bei einem Kern-Mantel-Partikel wurde ein Kern mit einem TiO₂ zu SnO₂ Verhältnis von ca. 1 : 1 (Ti : Sn) und einer Hülle des

Verhältnisses 1 : 8 (Ti : Sn) beobachtet. Warum der Kern hier mehr Zinn als der des eben bei MTZ-05 beschriebenen Partikels enthält, ist unklar. Der Mantel ist jedoch deutlich größer als der des bei MTZ-05 analysierten Partikels. Der insgesamt niedrigere Zinngehalt hängt mit dem Verhältnis der Vorläuferverbindungen zusammen. Die Tendenz zur Ausbildung von Kern-Mantel-Partikeln steigt deutlich mit erhöhtem Zinngehalt.

Die Versuche MTZ-06 und 07 müssen mit den entsprechenden Versuchen der ersten Versuchsreihe verglichen werden, da die Synthesetemperatur identisch gewählt wurde. Beim Vergleich von MTZ-06 mit MTZ-03, welche sich lediglich durch die Wahl des Reaktormaterials unterscheiden, zeigen sich zwei unterschiedliche Bilder.

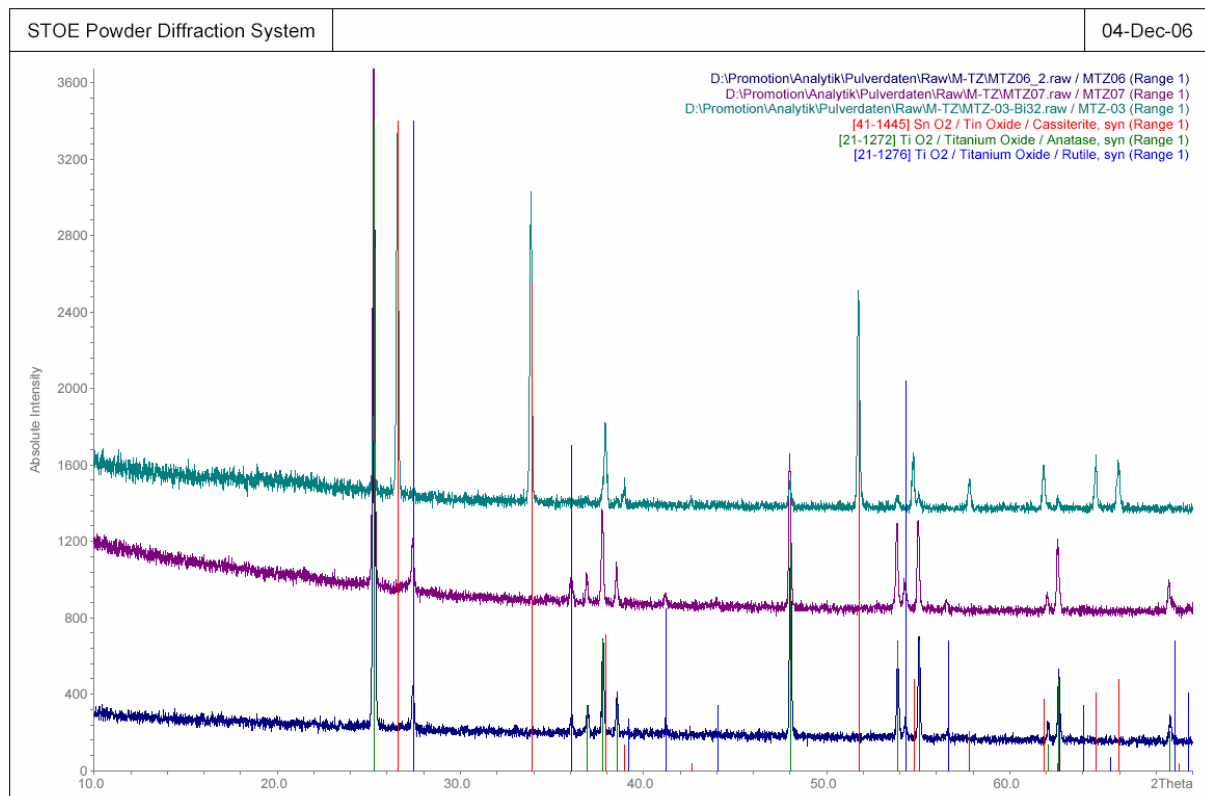


Abb. 6.12: Pulverdiffraktogramme von MTZ-03, 06 und 07

Während bei MTZ-03, also der Synthese im Korundrohr, stark ausgeprägte SnO₂-Reflexe neben weniger starken Anatas-Reflexen im Diffraktogramm zu sehen sind, zeigen sich im Diffraktogramm von MTZ-06 Anatas-Reflexe neben intensitätsschwachen Rutil-Reflexen. Bei MTZ-07 zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei MTZ-06, nur dass die Rutil-Reflexe etwas stärker ausgeprägt sind. Frühere Versuche,

SnO₂ mit dem CVS-Verfahren im Quarzreaktor darzustellen zeigten, dass keine Partikel entstanden, sondern lediglich ein sehr starker Quarzangriff zu sehen war. Daher liegt die Vermutung nahe, dass der Großteil des SnCl₄ nicht umgesetzt wurde. Das Auftreten der Rutil-Reflexe wird so interpretiert, dass der kleine Teil an SnCl₄, der reagiert hat, zur Bildung von TiO₂-Partikeln in Rutil-Modifikation geführt hat, in denen ein wenig Zinn eingebaut wurde, da auch bei diesen Reflexen eine leicht Verschiebung zu kleineren Winkeln zu sehen ist. Die Wahl des Reaktormaterials hat demnach einen sehr großen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen.

6.4 Fazit

Das Abscheiden von ternären Oxiden mit Titan und Zinn ist prinzipiell möglich. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass es gelingen kann, entsprechende Partikel darzustellen. Bei einer Synthesetemperatur von 1000 °C wird offensichtlich mehr Zinnoxid in die Partikel eingebaut als bei 1050 °C. Daher scheint es durchaus sinnvoll, weitere Versuche bei noch geringeren Synthesetemperaturen durchzuführen.

Es ist interessant zu sehen, dass es vom Prinzip her möglich ist, das in reiner Form unter den eingestellten Bedingungen nicht aus der Gasphase abscheidbare SnO₂ durch die „Zugabe“ eines Vorläufers eines potentiell isotyp kristallisierenden Oxids zumindest als ternäres Oxid abzuscheiden. Der Einbau in die Partikel gelingt im Vergleich zum System Si/Sn/O auch deutlich effektiver.

Es treten mitunter Partikel auf, die eine Kern-Mantel-Struktur aufweisen. Bei diesen befindet sich im Kern mehr Titan als im Mantel. Dies deutet darauf hin, dass, wie im Vorfeld erwartet, die Keimbildung des TiO₂ entscheidend für die Entstehung von Partikeln ist. Das Auftreten der Kern-Mantel-Struktur selbst kann allerdings nicht erklärt werden. Wenn es auf Grund des Verbrauches von Titan, durch die Bildung eines Keims in dessen unmittelbarer Umgebung dazu käme, dass zunehmend mehr Zinn aus dem sich zeitlich nach und nach anreichernden SnCl₄ eingebaut würde, so sollte sich eher ein fließender Konzentrationsgradient in den Partikeln beobachten lassen und nicht diese scharf getrennten Bereiche.

Aufgrund der geringen Probenmengen konnten keine UV/Vis-Spektren aufgenommen werden, was im Hinblick auf die Ergebnisse im System Si/Ti/O jedoch interessant gewesen wäre.

In [19] ist beschrieben, dass es gelingt, ternäre Oxide auch innerhalb der Mischungslücke zu synthetisieren. Dies wurde über Heißpressen der entsprechend gemischten binären Oxide erreicht. Somit ist das Auftreten von Partikeln, deren Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke liegt (die Kerne der gezeigten Kern-Mantel-Partikel) nicht völlig überraschend.

7 Partikelsynthese im System Al/Si/O

Ternäre Oxide der Elemente Aluminium und Silicium werden hauptsächlich zum Herstellen von Keramiken eingesetzt [20].

Das Ziel im Rahmen dieser Arbeit war die Synthese von ternären Oxidpartikeln, die Aluminium und Silicium als Kationen enthalten, durch die gleichzeitige Reaktion der jeweiligen Chloride AlCl_3 und SiCl_4 mit Sauerstoff. Dieses wurde primär untersucht, um grundlegende Parameter für die Synthese von Partikeln im System Li/Al/Si/O zu ermitteln. Der Grund für die Wahl dieses Stoffsystems wird an gegebener Stelle erläutert.

Es folgt zunächst eine thermodynamische Betrachtung des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Im Anschluss daran werden die durchgeführten Experimente beschrieben, die Analyseergebnisse vorgestellt und diskutiert.

7.1 Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Die folgende Abbildung zeigt das Zustandsdiagramm des Systems.

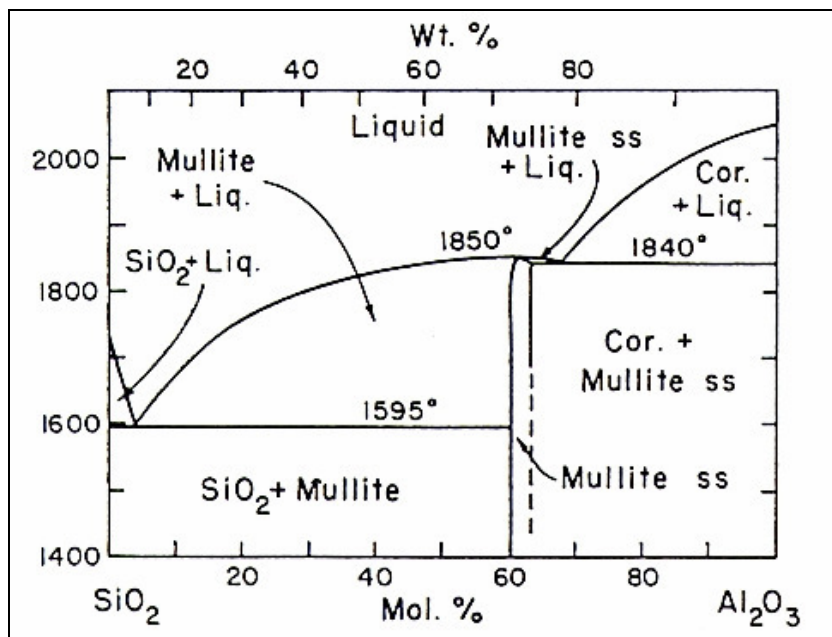
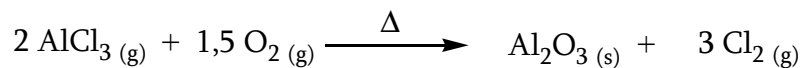


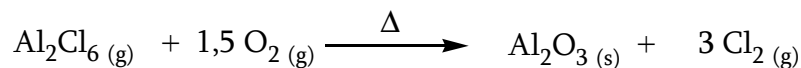
Abb. 7.1: Zustandsdiagramm des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (T in $^{\circ}\text{C}$) [9]

Es zeigt eine bis 1850 °C stabile Verbindung mit ca. 60 bis 63 mol% Al₂O₃, den Mullit. Bei anderen Zusammensetzungen koexistiert Mullit entweder neben SiO₂ oder α-Al₂O₃. Somit ist laut Phasendiagramm zu erwarten, dass die dargestellten Partikel in allen Fällen Mullit enthalten, und daneben weitere Anteile an den binären Oxiden SiO₂ oder Al₂O₃.

Auf die aus thermodynamischer Sicht mögliche Abscheidung von SiO₂ bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff wurde in Abschnitt 4.1 bereits eingegangen. Gleiches wird jetzt für die Bildung von Al₂O₃ aus AlCl₃ und Sauerstoff durchgeführt. Die betrachtete Reaktion lautet demnach:



Da der Dampf von wasserfreiem Aluminiumchlorid unterhalb von 800 °C in Form von dimeren Al₂Cl₆-Molekülen besteht [18], lautet die für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten verwendete Reaktionsgleichung:



Dabei ergab sich für 1000 °C ein Wert für den natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstante von 24. Das Gleichgewicht liegt also weit auf der Seite der Produkte. Aus thermodynamischer Sicht sollte diese Reaktion demnach sehr gut ablaufen.

7.2 Durchgeführte Synthesen im System Al/Si/O

Da dieses System hauptsächlich als Grundlage für die Untersuchung eines komplexeren Systems herangezogen wurde, wurden nur wenige Versuche durchgeführt, die sich im Prinzip alle einer Versuchsreihe zuordnen lassen. Zwar unterschieden sich die Gesamtvolumenströme zwischen einigen Versuchen leicht, lagen aber dennoch in einem engen Bereich. Die Synthese erfolgte in Apparatur II; die allgemeine Versuchsdurchführung ist Abschnitt 3.2 zu entnehmen. Als Reaktormaterial wurde in

allen Fällen Quarz eingesetzt; die Synthesetemperatur betrug 1000 °C. Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht über das Verhältnis der Vorläuferverbindungen in der Gasphase:

Tab. 7.1: Gasphasenzusammensetzung der Versuche im System Al/Si/O

Versuch	$x(\text{AlCl}_3)$	$x(\text{SiCl}_4)$
MAS-04	81 %	19 %
MAS-05	90 %	10 %
MAS-06	70 %	30 %
MAS-07	50 %	50 %
MAS-08	30 %	70 %
MAS-09	12 %	88 %
MAS-10	98 %	2 %
MAS-11	96,5 %	3,5 %
MAS-12	93 %	7 %
MAS-13	89,6 %	10,4 %
MAS-14	83 %	17 %

Die genauen Einstellungen sind in tabellarischer Form im Anhang zu finden (Abschnitt 15.5).

7.3 Ergebnisse

Im Vorfeld wurde ein Versuch zur Darstellung von reinem Al_2O_3 durchgeführt, der zeigte, dass sich Al_2O_3 in der Modifikation des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Partikelform bildet. Die Reflexe im Pulverdiffraktogramm waren allerdings sehr breit und das Signal-Rausch-Verhältnis sehr schlecht, was für eine schlechte Kristallisation und somit für die Existenz amorpher Bereiche spricht. Daher sollte eine Mischbarkeit mit dem ebenfalls überwiegend amorphem CSN möglich sein. Die Aluminiumoxidpartikel weisen einen geringen Massenanteil an Chlor auf (ca. 1,5 %) und sind rund, wie auf der folgenden Abbildung zu sehen.

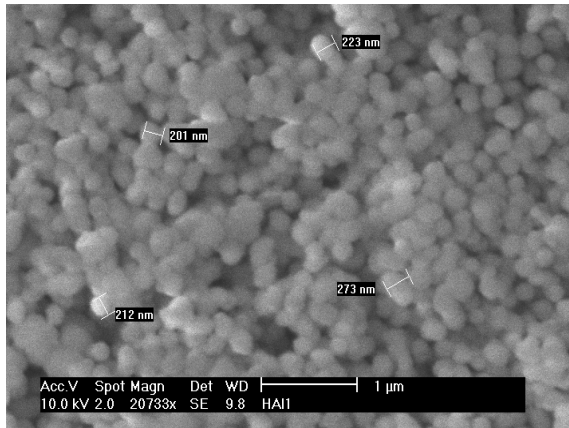


Abb. 7.2: REM-Aufnahme mittels CVS dargestellter Aluminiumoxidpartikel

Die Reaktionsprodukte der Versuche ternär oxidische Partikel darzustellen, wurden hinsichtlich Zusammensetzung, Chlorgehalt, Morphologie und strukturellen Eigenschaften charakterisiert.

Zusammensetzung Die über EDX ermittelten Aluminiumgehalte sind in Tabelle 7.2 wiedergegeben.

Tab. 7.2: EDX-Analysen der Versuche im System Al/Si/O

Versuch	$x(\text{Al})$ in mol%	$x(\text{AlCl}_3)$
MAS-04	74	81 %
MAS-05	73	90 %
MAS-06	52,5	70 %
MAS-07	41	50 %
MAS-08	24	30 %
MAS-09	31	12 %
MAS-10	78	98 %
MAS-11	67	96,5 %
MAS-12	59	93 %
MAS-13	49	89,6 %
MAS-14	71	83 %

Im folgenden Diagramm ist dies graphisch dargestellt.

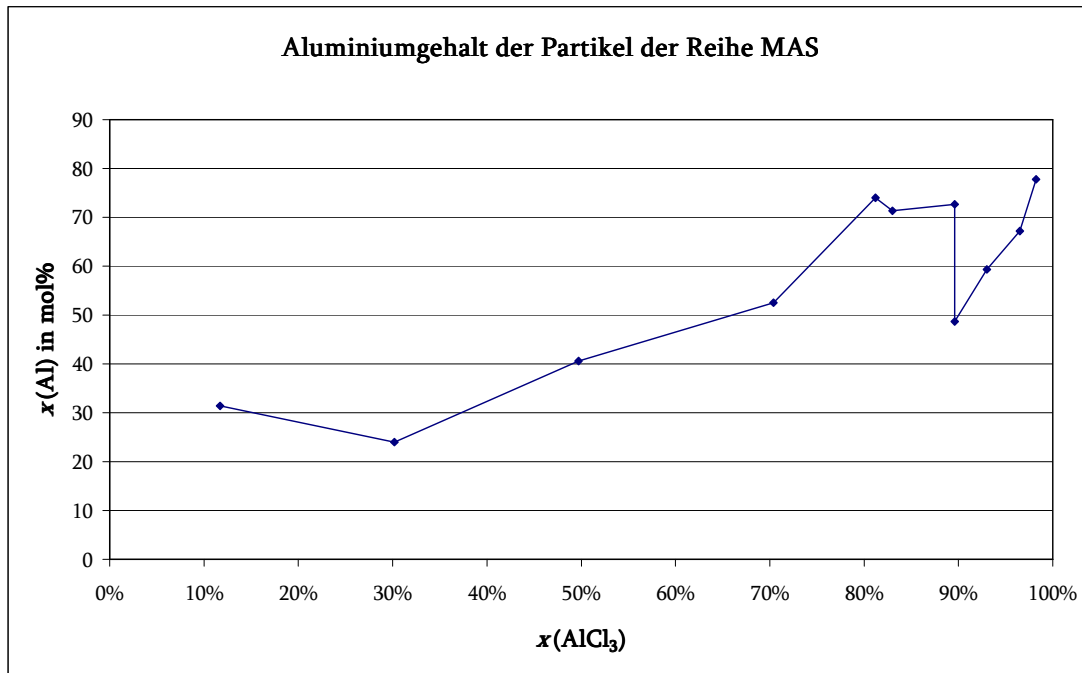


Abb. 7.3: Verlauf der Aluminiumgehalte in Abhängigkeit des Gasphasenanteils von AlCl_3

Es gilt analog zu Abschnitt 4.3

$$x(\text{Al}) + x(\text{Si}) = 1 \hat{=} 100 \text{ mol\%} \quad (7.1)$$

und
$$x(\text{AlCl}_3) = \frac{\dot{n}(\text{AlCl}_3)}{\dot{n}(\text{AlCl}_3) + \dot{n}(\text{SiCl}_4)} \quad (7.2)$$

Wie zu sehen ist, steigt der Aluminiumgehalt prinzipiell mit steigendem AlCl_3 -Anteil an. Der Zusammenhang scheint dabei annähernd linear zu sein. Bei sehr hohen AlCl_3 -Anteilen schwankt der Kurvenverlauf allerdings, was vermutlich zum Teil der Regelgenauigkeit der verwendeten Schwebekörperdurchflussmesser zugeschrieben werden kann.

Offenbar lässt sich das Verhältnis der Elemente Silicium und Aluminium vom Prinzip her beliebig einstellen.

Chlorgehalt Das folgende Diagramm zeigt den ermittelten Chlorgehalt in Abhängigkeit vom Aluminiumanteil der Partikel:

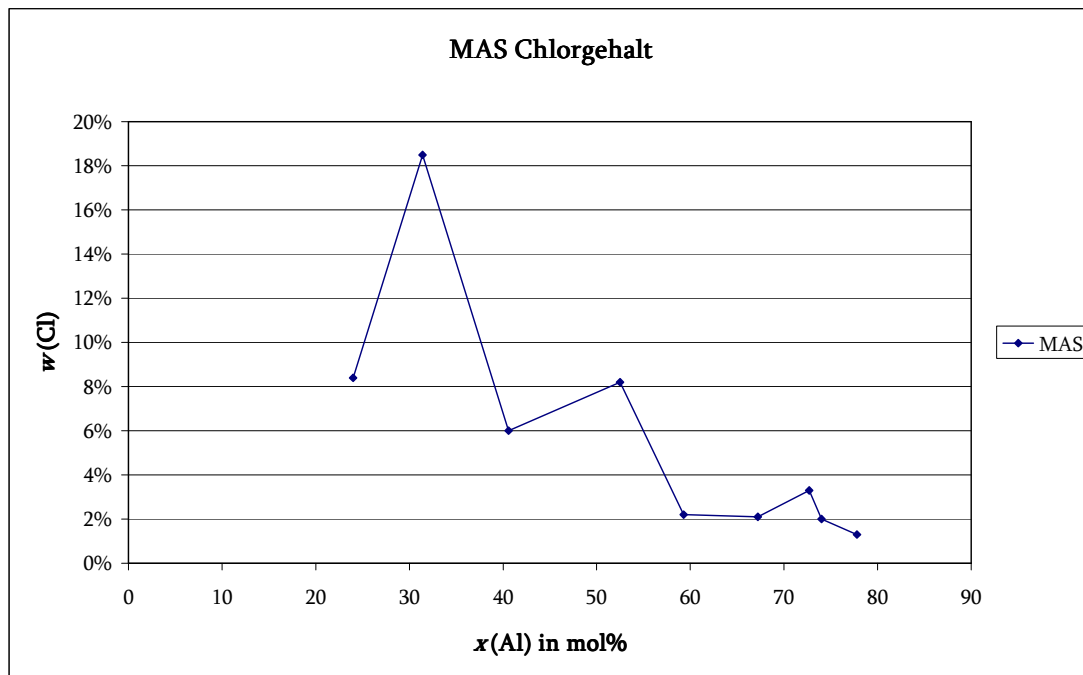


Abb. 7.4: Verlauf des Chlorgehalts in Abhängigkeit des Aluminiumanteils

Aus den Erfahrungen der Chlorgehalte von CSN-Partikeln und anhand des Chlorgehalts der über CVS dargestellten Aluminiumoxidpartikel von etwa 1,5 %, wurde erwartet, dass der Chlorgehalt mit größerem Siliciumgehalt ebenfalls größer sein sollte. Obwohl der erste Messpunkt bei eher geringem Chlorgehalt liegt, scheint sich die Annahme zu bestätigen.

Morphologie Die Beschaffenheit der Partikel zeigt ein ziemlich einheitliches Bild. Es sind bei den Proben aller Versuche Primärpartikel auszumachen, die aber mit steigendem SiCl_4 -Anteil in der Gasphase zunehmend zur Aggregation neigen. Das Ausmaß der Aggregation ist bei MAS-09 am stärksten ausgeprägt und bei MAS-07 und 08 deutlich stärker als bei den restlichen Versuchen, deren Proben zum Großteil aus Primärpartikeln bestehen. Es sind aber in allen Proben immer wieder Bereiche zu finden, in denen stellenweise vermehrt Aggregate zu sehen sind.

Die folgenden REM-Aufnahmen geben darüber einen Überblick. Weitere Aufnahmen befinden sich im Anhang (Abschnitt 15.5).

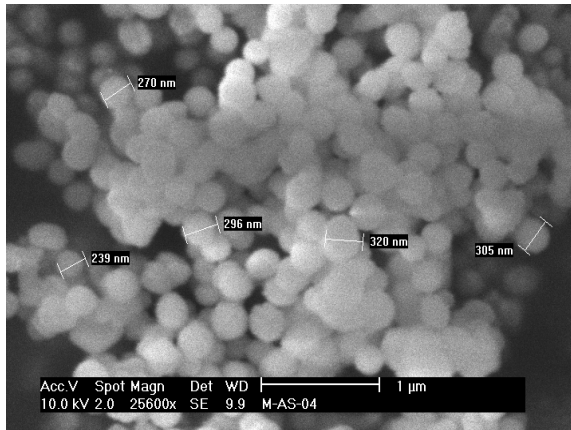


Abb. 7.5: REM-Aufnahme von MAS-04

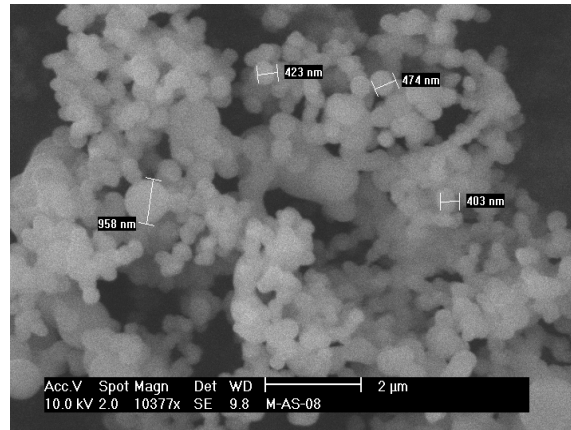


Abb. 7.6: REM-Aufnahme von MAS-08

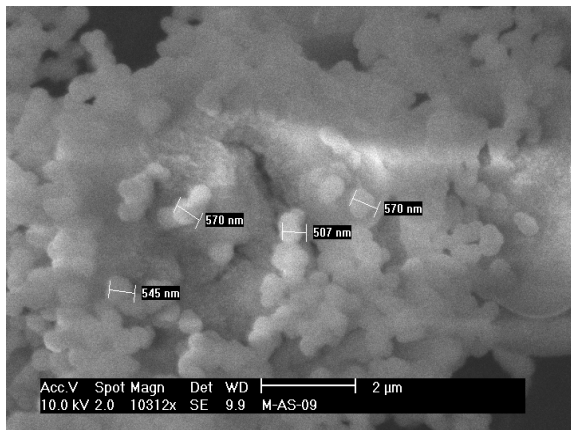


Abb. 7.7: REM-Aufnahme von MAS-09

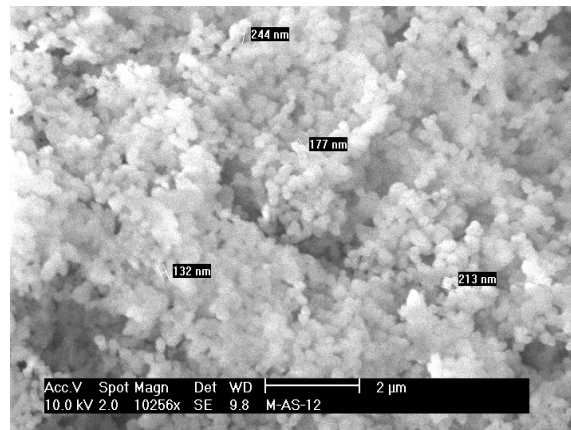


Abb. 7.8: REM-Aufnahme von MAS-12

Die Partikelgrößen liegen allgemein im Bereich von 70 bis 700 nm und die Größenverteilung ist eher breit. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den beobachteten Partikelgrößen und anderen Syntheseparametern oder Partikeleigenschaften konnte nicht gefunden werden.

Röntgenographische Eigenschaften Auf Grund der eher unübersichtlichen Pulverdiffraktogramme der Proben dieser Versuchsreihe, wird lediglich ein Beispiel gegeben und anschließend tabellarisch aufgeführt, welche Phasen bei den jeweiligen Versuchen beobachtet werden konnten.

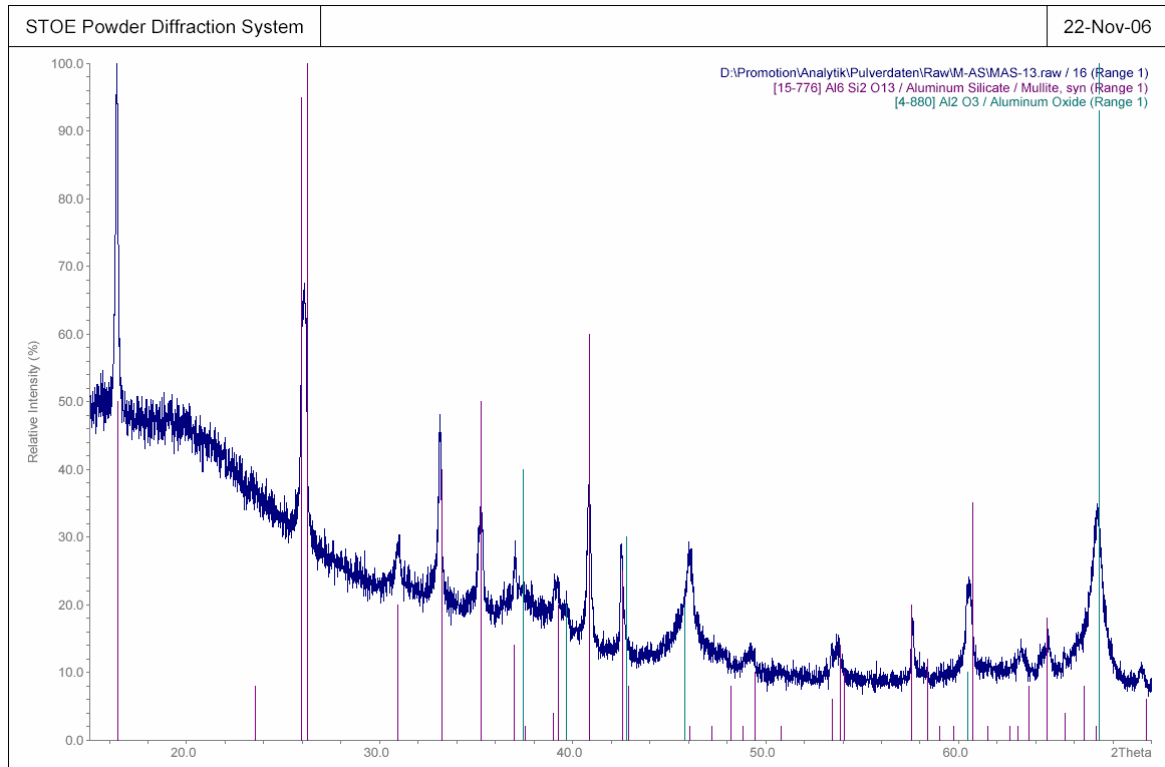


Abb. 7.9: Pulverdiffraktogramm von MAS-13

In Abb. 7.9 ist das Pulverdiffraktogramm von MAS-13 zu sehen. Es treten Reflexe auf, die dem Mullit zuzuordnen sind, aber auch weitere, die vermutlich zu Al_2O_3 gehören. Allerdings stimmen diese mit keiner Referenz absolut überein, liegen aber sehr nah bei allen Referenzreflexen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Da dieses auch bei der Darstellung von reinem Al_2O_3 unter analogen Bedingungen entsteht, werden die entsprechenden Reflexe diesem zugeordnet. Der „Hügel“ im niedrigen 2Theta-Bereich ist ein sehr stark verbreitertes Signal, das SiO_2 zuzuordnen ist. Es ist gut zu erkennen, dass auch hier ein eher verrauschtes Diffraktogramm mit breiten Reflexen vorliegt, was wiederum dafür spricht, dass die Partikel weitgehend amorph sind. Dies ist bei allen Diffraktogrammen der Reaktionsprodukte dieses Systems der Fall.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die den jeweiligen Diffraktogrammen zugeordneten kristallinen Phasen.

Tab. 7.3: Kristalline Phasen der Versuche MAS-04 bis 14

Versuch	zugeordnete kristalline Phasen
MAS-04	Mullit; Al ₂ O ₃ (χ -Phase)
MAS-05	Mullit; Al ₂ O ₃ (χ -Phase)
MAS-06	keine
MAS-07	γ -Al ₂ O ₃
MAS-08	Mullit
MAS-09	Aluminiumchloridhydrat AlCl ₃ *6H ₂ O
MAS-10	Mullit; γ -Al ₂ O ₃
MAS-11	Mullit
MAS-12	Mullit
MAS-13	Mullit; γ -Al ₂ O ₃
MAS-14	Mullit; unbekannte Phase

Die Zuordnung der Aluminiumoxidphasen stellt sich als schwierig dar, da sich viele Referenzen nur durch sehr kleine Abweichungen in den 2Theta-Werten unterscheiden. Das Auftreten von Aluminiumchloridhydrat bei Versuch MAS-09 deutet auf Störungen bei der Synthese hin. So erklärt sich aber der hohe Chlorgehalt dieser Probe, womit der Verlauf der Chlorgehalte der anderen Proben der Versuchsreihe wieder ein eindeutiges Bild liefert und der Chlorgehalt der Probe von MAS-08 nicht zu niedrig zu sein scheint (siehe Abb. 7.4). Auch die deutliche Abweichung bei der Morphologie der Probe von MAS-09 überrascht somit nicht weiter.

Es bildet sich in fast allen Fällen zumindest zum Teil Mullit, wie das im Vorfeld erwartet werden konnte. Trotzdem bleibt festzustellen, dass die sehr breiten und meist flachen Reflexe auf hohe Anteile amorpher Strukturen hindeuten.

7.4 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass es gelingt ternäre Oxide aus Aluminium und Silicium mittels des CVS-Verfahrens darzustellen. Die Produkte fallen dabei in Form von Partikeln an, die größtenteils als Primärpartikel vorliegen und Durchmesser im Bereich von 70 bis 700 nm, vereinzelt auch etwas mehr haben. Die Zusammensetzung der Partikel lässt sich sehr gut über das Verhältnis der Vorläuferverbindungen steuern. Darauf lag auch das Hauptaugenmerk bei der Partikelsynthese in diesem System, da es im Hinblick auf die Synthese von noch komplexer zusammengesetzten Partikeln untersucht wurde.

In [20] werden verschiedene Versuche beschrieben, Mullit aus der Gasphase zu synthetisieren. Dies geschah zum Teil in Flammenreaktoren. Dabei kamen ebenfalls die Chloride als Vorläuferverbindungen zum Einsatz. Es zeigte sich, dass höhere Temperaturen die Bildung von Mullit begünstigen, es kam aber neben der Mullitbildung auch immer zum Entstehen von γ -Aluminiumoxid und amorphem Oxid.

ITATANI et. al [21] beschreiben die Umsetzung der Chloride mit Sauerstoff in einem Heißwandreaktor, wie in der vorliegenden Arbeit. Dabei wurden die besten Ergebnisse bei einer Synthesetemperatur von 1200 °C erhalten, wobei Primärpartikel mit Durchmessern um 50 nm abgeschieden wurden, die neben Mullit ebenfalls γ -Aluminiumoxid und amorphes Material enthielten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit fügen sich somit gut in das Bild ein, das in der Literatur beschrieben ist.

In Anbetracht der Tatsache, dass Mullit als Basismaterial für viele Keramiken dient, scheint es sinnvoll, das Wissen über dieses Stoffsystem und auch verwandte Systeme, beispielsweise mit weiteren Dotierungen, zu vertiefen. Die Partikelgröße ist im Hinblick auf eventuelle Sinterereigenschaften interessant, da ein hoher Oberflächenanteil allgemein zur Erniedrigung der Sintertemperatur führt [22].

Sollte die Darstellung noch kleinerer Partikel von Interesse sein, so sollte der Einfluss des Reaktormaterials untersucht werden. Bisherige Erfahrungen haben gezeigt, dass der Einsatz von Korund als Reaktormaterial im Allgemeinen zur Bildung kleinerer Partikel führt.

Das oberflächengebundene Chlor bietet darüber hinaus die Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung.

8 Partikelsynthese im System Al/Ti/O

Aluminiumtitanat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) findet als Keramik mit geringem thermischen Ausdehnungskoeffizient und hoher thermischer Stabilität Anwendung [23].

Das Ziel im Rahmen dieser Arbeit war die Synthese von ternär oxidischen Partikeln der Elemente Aluminium und Titan durch die gleichzeitige Reaktion der jeweiligen Chloride AlCl_3 und TiCl_4 mit Sauerstoff. Dieses wurde analog zum vorangegangenen System vor dem Hintergrund untersucht, grundlegende Kenntnisse für die Synthese des um Lithium erweiterten Systems (Li/Al/Ti/O) zu erlangen.

Es folgt zunächst eine thermodynamische Betrachtung des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Im Anschluss daran werden die durchgeführten Experimente beschrieben, die Analysenergebnisse vorgestellt und diskutiert.

8.1 Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Im Zustandsdiagramm (Abb. 8.1) sind zwei ternäre Phasen zu sehen, $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ und $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

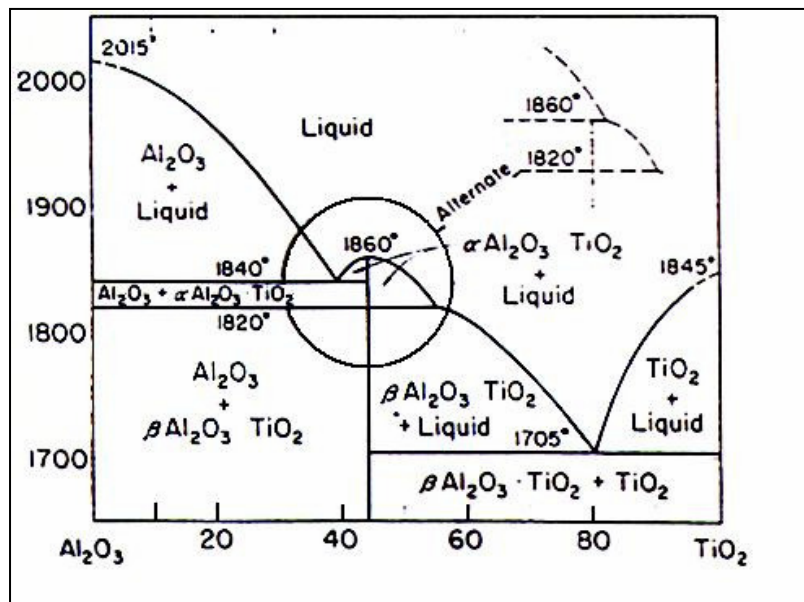


Abb. 8.1: Zustandsdiagramm des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (T in °C) [9]

In neuerer Literatur werden zwei weitere stabile ternäre Oxide beschrieben. In [24] wird die Verbindung $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{TiO}_2$) beschrieben und in [25] die Verbindung $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$, in welcher allerdings Titan zum Teil auch in der Oxidationsstufe +III vorliegt. Eine Reduktion von Ti^{4+} kann mit Sicherheit auf Grund des hohen Sauerstoffpartialdrucks ausgeschlossen werden. Daher ist das Entstehen dieser Verbindung nicht möglich.

Bei der gewählten Synthesetemperatur von 1000 °C ist $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ neben dem jeweiligen binären Oxid, abhängig von der Zusammensetzung, thermodynamisch stabil.

Die Bildungen der jeweils binären Oxide Al_2O_3 und TiO_2 aus den Chloriden und Sauerstoff, bei den hier eingestellten Reaktionstemperaturen, wurden in den vorangegangenen Abschnitten (4.1 und 7.1) bereits beschrieben.

8.2 Durchgeführte Synthesen im System Al/Ti/O

Da auch dieses System als Grundlage für die Untersuchung eines komplexeren Systems herangezogen wurde, wurden nur wenige Versuche durchgeführt. Diese lassen sich einer einzigen Versuchsreihe zuordnen. Die Synthese erfolgte in Apparatur II; die allgemeine Versuchsdurchführung ist Abschnitt 3.2 zu entnehmen. Als Reaktormaterial wurde Korund eingesetzt. Die Synthesetemperatur betrug 1000 °C. In der folgenden Tabelle 8.1 sind die Anteile der Vorläuferverbindungen in der Gasphase angegeben.

Tab. 8.1: Gasphasenzusammensetzung der Versuche im System Al/Ti/O

Versuche	$x(\text{AlCl}_3)$	$x(\text{TiCl}_4)$
MAT-01	50 %	50 %
MAT-02	10 %	90 %
MAT-03	20 %	80 %
MAT-04	70 %	30 %
MAT-05	90 %	10 %
MAT-06	5 %	95 %
MAT-07	2,5 %	97,5 %
MAT-08	1 %	99 %
MAT-09	0,5 %	99,5 %
MAT-10	0,3 %	99,7 %

Eine Tabelle mit den weiteren Syntheseparametern ist im Anhang zu finden (Abschnitt 15.6).

8.3 Ergebnisse

Die Produkte wurden hinsichtlich Zusammensetzung, Morphologie, strukturellen und optischen Eigenschaften charakterisiert. Aufgrund oftmals geringer Probenmengen konnte der Chlorgehalt nicht bei allen Versuchen ermittelt werden und es soll daher nur erwähnt sein, dass die untersuchten Partikel einen Massenanteil an Chlor im Bereich um 5 % aufwiesen.

Zusammensetzung In der folgenden Tabelle sind die über EDX-Analyse ermittelten Aluminium- und Titananteile der Proben aufgeführt.

Tab. 8.2: Zusammensetzung der Proben im System Al/Ti/O

Versuch	$x(\text{TiCl}_4)$	$x(\text{Ti})$ in mol%	$x(\text{Al})$ in mol%
MAT-01	50 %	8	92
MAT-02	90 %	20,5	79,5
MAT-03	80 %	16,5	83,5
MAT-04	30 %	4	96
MAT-05	10 %	0,1	99,9
MAT-06	95 %	18	82
MAT-07	97,5 %	27	73
MAT-08	99 %	37	63
MAT-09	99,5 %	42,5	57,5
MAT-10	99,7 %	40	60

Wie zu sehen ist, zeigt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Gasphasenzusammensetzung und der Zusammensetzung der Proben. Die ermittelten Anteile der Kationen weichen jedoch deutlich vom eingestellten Verhältnis der Vorläuferverbindungen ab, der Titangehalt der Proben liegt in allen Fällen deutlich unter dem theoretisch berechneten Titananteil in der Gasphase. Dieses Phänomen ist bereits im System Si/Ti/O aufgetreten. Die mögliche Erklärung, dass die Zuleitung nicht an jeder Stelle gut geheizt wurde, wodurch es zur Kondensation von TiCl_4 im Bereich der Zuleitung gekommen sein kann, kann auch hier geltend gemacht werden. Trotzdem konnte bei den Si/Ti/O-Partikeln deutlich mehr Titan in die Partikel gebracht werden als es hier der Fall ist.

Morphologie Die folgenden REM-Aufnahmen geben einen Eindruck über die hier entstandenen Syntheseprodukte. Weitere Bilder befinden sich im Anhang (Abschnitt 15.6).

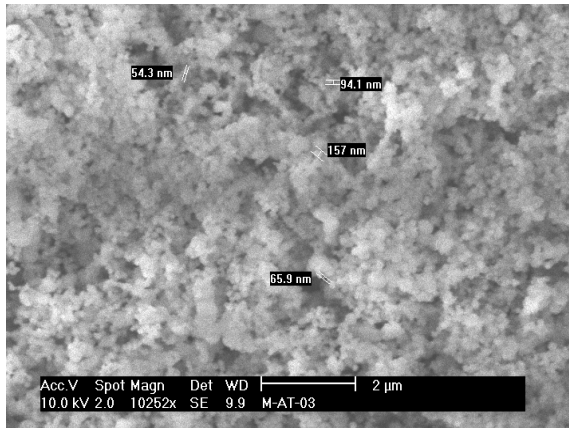


Abb. 8.2: REM-Aufnahme von MAT-03

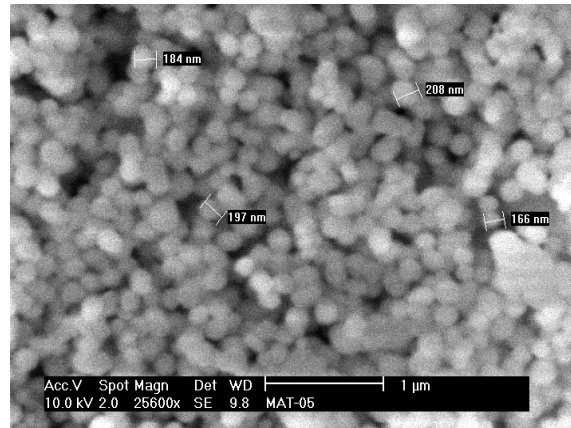


Abb. 8.3: REM-Aufnahme von MAT-05

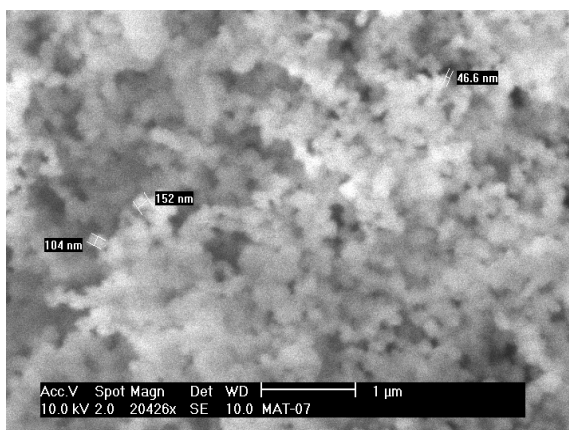


Abb. 8.4: REM-Aufnahme von MAT-07

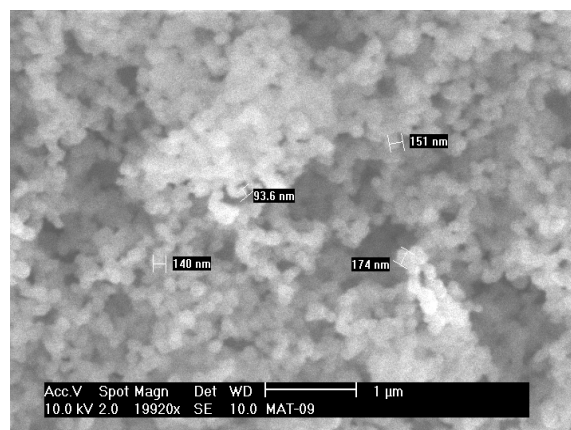


Abb. 8.5: REM-Aufnahme von MAT-09

Nach elektronenoptischem Eindruck bestehen die Proben überwiegend aus Primärpartikeln mit Durchmessern im Bereich von 50 bis 250 nm. Bei den Versuchen MAT-04 und 05 sind die Primärpartikel etwas größer, etwa zwischen 100 und 500 nm. In allen Proben finden sich vereinzelt Aggregate oder größere Zusammenschlüsse, die aber mit steigendem Titananteil der Proben weniger vorzukommen scheinen. Am häufigsten lassen sie sich bei den Versuchen MAT-04 und 05 beobachten, die die Proben mit den geringsten Titangehalten darstellen.

Des Weiteren lassen sich bei den Proben der Versuchsreihen MAT-07 bis 10 eindeutig Partikel mit kantigen Formen ausmachen. Im Hinblick auf die Tatsache, dass bei der

Darstellung von Aluminiumoxid mittels des CVS-Verfahrens runde Partikel entstehen (Abb. 7.2), spiegelt sich der höhere Titananteil auch in der Partikelform wider.

Röntgenographische Eigenschaften Die folgende Abbildung zeigt Pulverdiffraktogramme einiger Proben dieser Versuchsreihe. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nicht alle Diffraktogramme gezeigt.

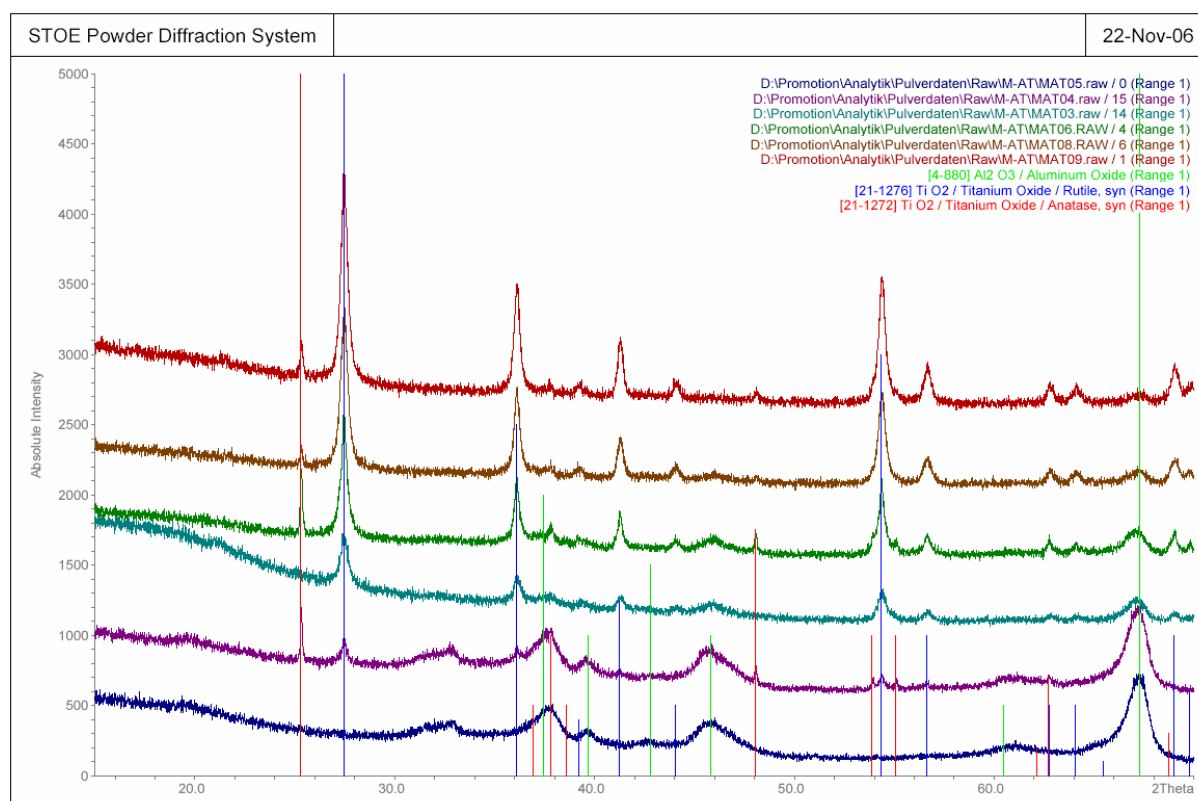


Abb. 8.6: Pulverdiffraktogramme von MAT-03, 04, 05, 06, 08 und 09

Die Diffraktogramme sind von unten nach oben nach steigendem Titananteil der Proben sortiert. Laut Phasendiagramm koexistieren Al₂O₃ und TiO₂ nicht, sondern α - bzw. β -Al₂TiO₅ neben dem jeweiligen binären Oxid. Reflexe eines der ternären Oxide sind jedoch nicht in den Pulverdiffraktogrammen zu beobachten. Daher scheint bei der Bildung der ternären Oxide eine kinetische Hemmung vorzuliegen.

In den Diffraktogrammen ist gut zu sehen, dass die Reflexe, die sich Rutil zuordnen lassen, mit steigendem Titananteil zunehmend stärker werden, wohingegen die Aluminiumoxidreflexe schwächer werden. Zudem sind weitere Reflexe dem Anatas zuzuordnen. Dabei wird es sich aller Erfahrung nach um reine TiO₂-Partikel handeln,

die unter den eingestellten Bedingungen entstehen können. Allerdings verhält sich die Reflexintensität der dem Anatas zuzuordnenden Reflexe eher zufällig und nicht proportional zum Titangehalt der Proben. Die nicht aufgeführten Diffraktogramme ordnen sich analog ihres Titananteils in das oben gezeigte Bild ein.

Der qualitative Verlauf der Reflexintensitäten lässt sich mit den über EDX-Analysen ermittelten Elementanteilen der Proben korrelieren.

Das prinzipielle Auftreten von TiO_2 in Rutilform als bevorzugter Modifikation ist überraschend, da dies bislang nur in Verbindung mit dem Auftreten von ternären Oxiden mit dem isotyp kristallisierenden SnO_2 beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 6). Der Grund für dieses Kristallisationsverhalten des Titandioxids ist im Falle des Systems Al/Ti/O jedoch unklar.

Optische Eigenschaften Im Hinblick auf die interessanten Ergebnisse im System Si/Ti/O wurden auch hier UV/Vis-Spektren aufgenommen. Das folgende Diagramm zeigt die erhaltenen Spektren.

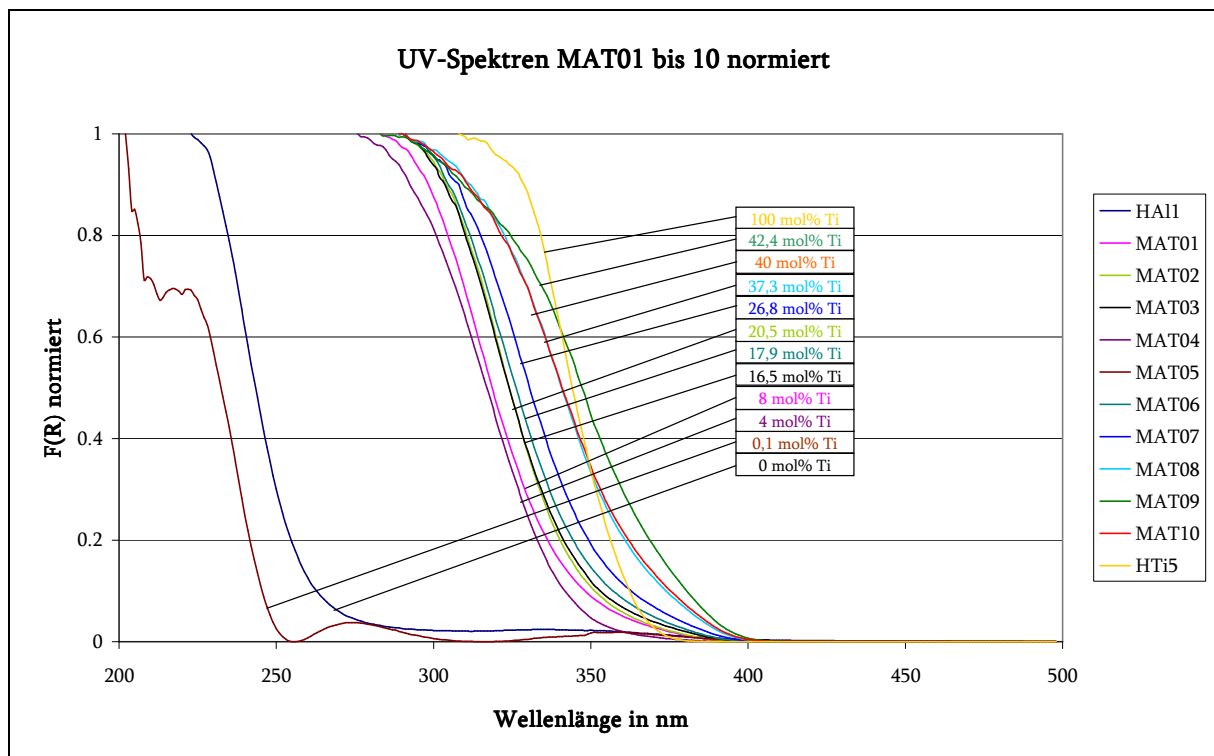


Abb. 8.7: UV/Vis-Spektren der MAT-Reihe

Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie in Abb. 4.15, nämlich, dass die Lage der Absorptionskante von der Zusammensetzung abhängt. Da in diesem System das Titandioxid allerdings hauptsächlich als Rutil auftritt, welcher eine Absorptionskante bei ca. 410 nm [13] hat, beginnen die dargestellten Partikel bereits bei höheren Wellenlängen zu absorbieren als die TiO₂-Referenz in Anatas-Modifikation.

8.4 Fazit

In diesem Stoffsystem lassen sich Partikel darstellen, die bezüglich der Morphologie recht homogen sind. Allerdings zeigen die durchgeführten Analysen nicht zweifelsfrei, dass es sich um ternäre oxidische Partikel handelt. In den Pulverdiffraktogrammen sind hauptsächlich Reflexe der Phasen Rutil und γ -Al₂O₃ zu sehen, hingegen keine, die sich den Referenzreflexen der Mischphasen α - oder β -Al₂TiO₅ zuordnen lassen. Allerdings ist es anhand der Pulverdiffraktogramme durchaus zu vermuten, dass die Proben auch amorphe Anteile aufweisen, in denen sich, analog zu den Si/Ti/O-Partikeln, beide Kationenarten finden lassen könnten. Untersuchungen mittels TEM könnten dies eindeutig klären.

Ein klares Indiz dafür, dass sich ternäre oxidische Partikel gebildet haben, ist der Verlauf der Absorptionskanten. Diese lassen sich, wie bei den Partikeln, die im System Si/Ti/O erhalten wurden, mit steigendem Titangehalt zu größeren Wellenlängen verschieben.

Die Tatsache, dass die bevorzugte TiO₂-Modifikation in diesem System die des Rutils ist, ist zunächst unerwartet. Sollte ein geringer Anteil von Aluminium bei einer etwaigen Anwendung nicht stören, so bietet sich die Möglichkeit, Rutilpartikel zu synthetisieren. Die Verschiebbarkeit der Absorptionskante, die nicht vorhandenen photokatalytischen Aktivität von Rutil [13] und das kovalent an der Oberfläche gebundene Chlor, bieten Möglichkeiten im Hinblick auf potentielle Anwendungen.

9 Partikelsynthese im System Li/Al/Si/O

Dieses System ist für die Herstellung von Glaskeramiken von großer Bedeutung und findet beispielsweise Anwendung bei Ceran[®]-Kochfeldern [26].

Es wurde hier im Hinblick auf eine eventuell mögliche Leitfähigkeit der Lithiumionen gewählt. Der Grundgedanke war der, dass der Ersatz von Silicium durch Aluminium in der CSN-Matrix formal zum Fehlen einer positiven Ladung führt, die dann durch das Lithium ausgeglichen werden kann. Diese Überlegung ist für geordnete Verbindungen mit Aluminium- und Siliciumatomen in tetraedrischer Umgebung sinnvoll. Allerdings ist fraglich, ob dies in Anbetracht der amorphen Struktur der CSN-Matrix so angemessen ist. Es könnte vielmehr durch das Einbringen von Aluminium zu größeren Hohlräumen kommen, da das Aluminium eine Valenz weniger als das Silicium absättigen muss. Durch diese Störungen könnte die Beweglichkeit der Lithiumionen erhöht werden.

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, stellen Störungen im Kristallgitter Orte höherer Diffusivität dar. Eine amorphe Matrix ist ein extrem ungeordnetes System, das daher schon an sich eine höhere Ionenbeweglichkeit aufweist als ein kristallines System entsprechender Zusammensetzung. Somit sollten ungeordnete Partikel theoretisch eine hohe Lithiumionenbeweglichkeit zeigen.

Im Folgenden wird zunächst eine thermodynamische Betrachtung des Systems Li/Al/Si/O vorgenommen. Anschließend werden die durchgeführten Versuche beschrieben und die Analyseergebnisse dargestellt und diskutiert.

9.1 Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

In der folgenden Abbildung ist das Phasendiagramm dieses Stoffsystems dargestellt.

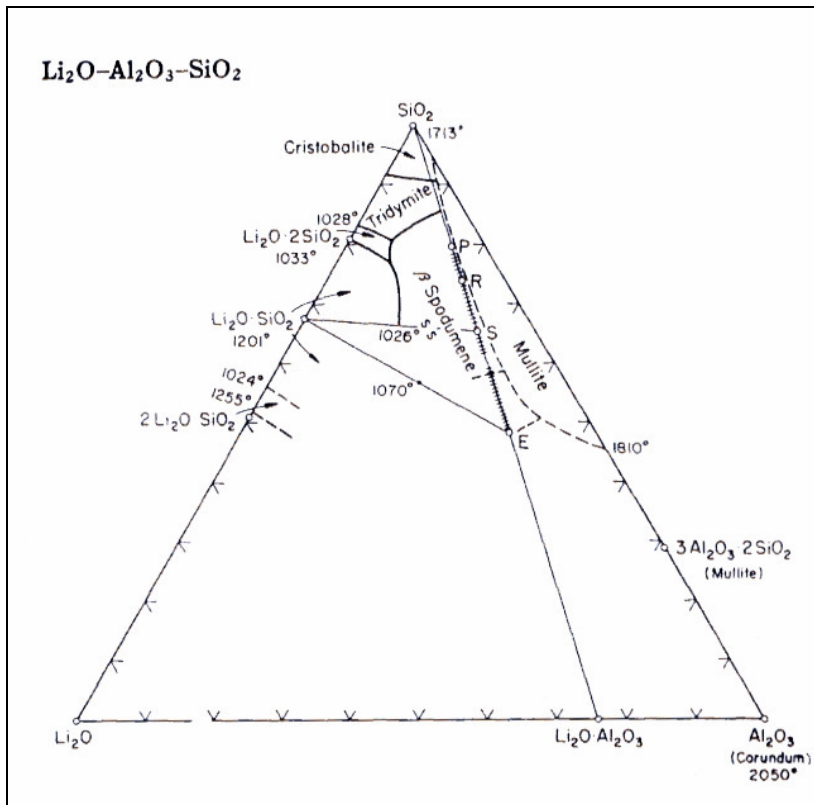
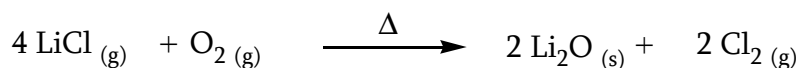


Abb. 9.1: Zustandsdiagramm des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (T in °C, Achsen in wt.%) [9]

Neben den auf den Achsen verzeichneten ternären Oxiden, sind noch vier stabile quaternäre Oxide zu erkennen. Diese sind die Verbindungen Petalit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SiO}_2$; bei Punkt P), Lithiumorthoklas ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$; bei Punkt R), Spodumene ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$; bei Punkt S) und Eukryptit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$; bei Punkt E).

In den Abschnitten 4 und 7 wurde bereits auf die Gleichgewichtskonstanten bei der Darstellung der binären Oxide SiO_2 und Al_2O_3 aus den jeweiligen Chloriden mit Sauerstoff eingegangen. Es wurde gezeigt, dass SiO_2 und Al_2O_3 aus thermodynamischer Sicht bei den eingestellten Synthesetemperaturen entstehen sollten. Analog wird nun die Gleichgewichtslage für die entsprechende Bildung von Li_2O betrachtet.



Für diese Reaktion ergibt sich der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten bei 1000 °C zu -22 und bei 1100 °C zu -24,5. Das Gleichgewicht liegt bei den eingestellten

Reaktionstemperaturen also deutlich auf der Seite der Edukte. Bis zu einer Temperatur von etwa 550 °C liegt es auf der Produktseite. Daher ist eine Entstehung von Li₂O bei den eingestellten Temperaturen ausgeschlossen. Sollte nicht umgesetztes LiCl vorhanden sein, so könnte dieses während des Abkühlens des Gasstroms, nach Austritt aus der heißen Reaktionszone, mit überschüssigem Sauerstoff reagieren. In Anbetracht der sehr kurzen Abkühldauer ist es jedoch fraglich, ob dies geschehen wird.

Im Hinblick auf die Bildung eines quaternären Oxids, wurde die Gleichgewichtslage zur Bildung von Eukryptit aus den eingesetzten Vorläuferverbindungen bei 1000 °C berechnet. Dabei ergibt sich ein Wert für $\ln(K)$ von 29. Die Bildung eines lithiumhaltigen quaternären Oxids ist demnach gegenüber der Bildung von Lithiumoxid begünstigt und aus thermodynamischer Sicht möglich.

9.2 Durchgeführte Synthesen im System Li/Al/Si/O

Die Synthesen in diesem Stoffsystem erfolgten in Apparatur III; die allgemeine Versuchsdurchführung ist Abschnitt 3.3 zu entnehmen. Gesteuert wird der LiCl-Dampfdruck über die Temperatur der oberen Heizzone des Dreizonenofens. Bei diesem Aufbau ist demnach von Nachteil, dass nicht alle Syntheseparameter unabhängig voneinander eingestellt werden können, da eine Änderung der Temperatur der oberen Heizzone, und damit des LiCl-Dampfdrucks, auch einen Einfluss auf die Partikelbildung hat. Dieses Problem gilt es zukünftig zu beheben, wenn die Ergebnisse weitere Untersuchungen dieses Systems rechtfertigen.

Die Synthesetemperatur betrug in allen Fällen 1000 °C, abgesehen davon, dass die oberste der drei Heizonen zur Einstellung höherer LiCl-Konzentrationen auf bis zu 1100 °C geheizt wurde. Des Weiteren fanden alle Versuche im Quarzglasreaktor statt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die wichtigsten weiteren Versuchsparameter. Genauere Angaben sind im Anhang zu finden (Abschnitt 15.7).

Tab. 9.1: Syntheseparameter der Versuche im System Li/Al/Si/O

Versuch	$x(\text{AlCl}_3)$	$x(\text{LiCl})$	$x(\text{SiCl}_4)$	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	\dot{V}_{Gesamt} in L/h	$T(\text{obere Heizzone})$ in °C
MALS-01	15 %	45 %	40 %	4	8,4	1000
MALS-02	8 %	45 %	47 %	4	8,4	1000
MALS-03	16 %	45 %	39 %	4	8,4	1000
MALS-04	28 %	45 %	27 %	4	8,4	1000
MALS-05	39 %	45 %	16 %	4	8,4	1000
MALS-06	49 %	45 %	6 %	4	8,4	1000
MALS-07	10 %	62 %	28 %	4	8,4	1050
MALS-08	19 %	62 %	19 %	4	8,4	1050
MALS-09	10 %	80 %	10 %	8	10,2	1050
MALS-10	0 %	80 %	20 %	8	10,2	1050
MALS-11	20 %	80 %	0 %	8	10,2	1050
MALS-12	42 %	58 %	0 %	8	10,2	1050
MALS-13	6 %	88 %	6 %	8	10,2	1100
MALS-14	0 %	88 %	12 %	8	10,2	1100
MALS-15	12 %	88 %	0 %	8	10,2	1100

Die Werte für die angegebenen Stoffmengenanteile $x(\text{AlCl}_3)$, $x(\text{LiCl})$ und $x(\text{SiCl}_4)$ sind dabei folgendermaßen zu verstehen:

$$x(\text{AlCl}_3) = \frac{\dot{n}(\text{AlCl}_3)}{\dot{n}(\text{AlCl}_3) + \dot{n}(\text{LiCl}) + \dot{n}(\text{SiCl}_4)} \quad (9.1)$$

$$x(\text{LiCl}) = \frac{\dot{n}(\text{LiCl})}{\dot{n}(\text{AlCl}_3) + \dot{n}(\text{LiCl}) + \dot{n}(\text{SiCl}_4)} \quad (9.2)$$

$$x(\text{SiCl}_4) = \frac{\dot{n}(\text{SiCl}_4)}{\dot{n}(\text{AlCl}_3) + \dot{n}(\text{LiCl}) + \dot{n}(\text{SiCl}_4)} \quad (9.3)$$

9.3 Ergebnisse

Die erhaltenen Produkte wurden hinsichtlich Zusammensetzung (Aluminium- und Siliciumgehalt), Chlorgehalt, Morphologie und strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Einige Proben wurden zusätzlich mittels temperaturabhängiger ^7Li -NMR-Analyse untersucht. Bei diesen Proben wurde auch der Lithiumgehalt, zur besseren Interpretation der NMR-Ergebnisse bestimmt. Die Probe von Versuch MALS-13 wurden des Weiteren mittels TEM untersucht.

Zusammensetzung Die über EDX-Analyse bestimmten Partikelzusammensetzungen beziehen sich hier lediglich auf die Anteile an Aluminium und Silicium. Der Lithiumanteil lässt sich mit dieser Methode vom Prinzip her nicht bestimmen. Der Lithiumgehalt wurde bei den Proben, die über ^7Li -NMR-Experimente charakterisiert wurden von einem externen Analysenlabor bestimmt.

Zunächst sind die Ergebnisse der EDX-Analysen dargestellt, wobei folgender Zusammenhang festgelegt wurde:

$$x(\text{Al}) + x(\text{Si}) = 1 \hat{=} 100 \text{ mol\%} \quad (9.4)$$

Tab. 9.2: EDX-Analysenergebnisse der Versuche im System Li/Al/Si/O

Versuch	$x(\text{Al})$ in mol%	$x(\text{Si})$ in mol%	Versuch	$x(\text{Al})$ in mol%	$x(\text{Si})$ in mol%
MALS-01	20	80	MALS-09	30	70
MALS-02	7	93	MALS-10	0	100
MALS-03	20	80	MALS-11	100	0
MALS-04	23	77	MALS-12	100	0
MALS-05	58	42	MALS-13	46	54
MALS-06	58	42	MALS-14	0	100
MALS-07	12	88	MALS-15	100	0
MALS-08	40	60			

Im Hinblick auf das eingestellte Verhältnis der Chloride von Aluminium und Silicium in der Gasphase zeigt sich, dass die Anteile der Elemente in den Proben in den meisten Fällen etwa dem berechneten Verhältnis der Vorläuferverbindungen entsprechen. Bei den Versuchen MALS-04, 05 und 09 sind die Abweichungen am größten. Der Grund dafür ist unklar.

Die Analysen des Lithiumanteils der Proben sind Tabelle 9.3 zu entnehmen. Des Weiteren sind die berechneten Anteile an Aluminium, Lithium und Silicium wiedergegeben. Diese wurden unter Einbezug der EDX-Analysen der Aluminium- und Siliciumanteile, und der Annahme, dass die Kationen als Al_2O_3 , Li_2O und SiO_2 vorlagen berechnet. Dies kann auch formal so gemacht werden, da der Sauerstoff die Ladungen der Kationen ausgleichen muss. Die angegebenen Stoffmengenanteile sind auch hier nur auf den Gehalt der Kationen bezogen, so dass gilt:

$$x(\text{Al}) = \frac{n(\text{Al})}{(n(\text{Al}) + n(\text{Li}) + n(\text{Si}))} \quad (9.5)$$

$$x(\text{Li}) = \frac{n(\text{Li})}{(n(\text{Al}) + n(\text{Li}) + n(\text{Si}))} \quad (9.6)$$

$$x(\text{Si}) = \frac{n(\text{Si})}{(n(\text{Al}) + n(\text{Li}) + n(\text{Si}))} \quad (9.7)$$

Tab. 9.3: Ergebnisse der Li-Bestimmung und errechnete Stoffmengenanteile der Kationen

Versuch	w(Li) in g / kg	x(Al) in mol%	x(Li) in mol%	x(Si) in mol%
MALS-07	6,1	10,9	9,5	79,6
MALS-09	32	18,7	37,8	43,6
MALS-10	15	0	21,6	78,4
MALS-13	56	21,1	54,0	24,8
MALS-14	68	0	62,2	37,8

Beim Vergleich mit den berechneten Gasphasenanteilen der Vorläuferverbindungen (Tab. 9.1) wird deutlich, dass weniger Lithium in die Partikel eingebaut wird als maximal möglich. Es zeigt sich jedoch, dass sich die Verhältnisse der Kationengehalte mit steigender Synthesetemperatur den berechneten Verhältnissen der Vorläuferverbindungen annähern. MALS-10 fällt dabei etwas aus dem Bild.

Es bleibt jedoch festzuhalten, dass der Lithiumgehalt der Partikel über den hier eingesetzten apparativen Aufbau prinzipiell gesteuert werden kann.

Chlorgehalt Die Massenanteile an Chlor der Proben liegen im Bereich von 0,6 bis 10,6 %. Die Werte streuen stark, so dass eindeutige Aussagen nur schwer getroffen werden können. Drei Tendenzen scheinen aber auszumachen zu sein:

1. Höhere Temperaturen der oberen Heizzone und damit erhöhte LiCl-Dampfdrücke führen tendenziell zu geringeren Chlorgehalten.
2. Höhere Verweilzeiten begünstigen einen höheren Chlorgehalt.
3. Die höchsten Chlorgehalte werden von den Proben mit den höchsten Siliciumanteilen erreicht.

Die folgende Tabelle enthält die ermittelten Chlorgehalte. Bei den Versuchen MALS-11 und 15 konnten auf Grund zu geringer Probenmengen keine Analysen des Chlorgehalts durchgeführt werden.

Tab. 9.4: Chlorgehalte der Versuche im System Li/Al/Si/O

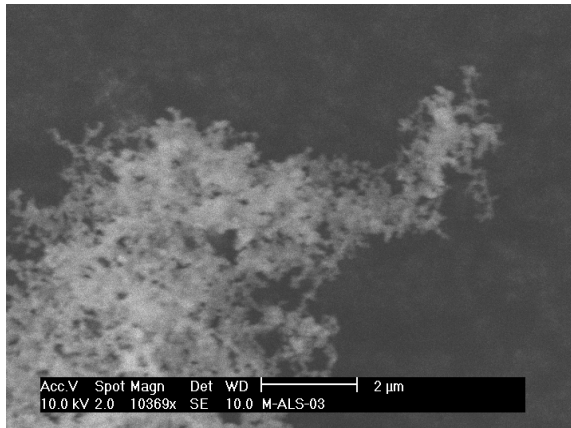
Versuch	w(Cl) in %	Versuch	w(Cl) in %
MALS-01	7,9	MALS-08	2,4
MALS-02	10,6	MALS-09	1,1
MALS-03	3,5	MALS-10	2,3
MALS-04	4,2	MALS-12	1,5
MALS-05	1,6	MALS-13	2,5
MALS-06	6,8	MALS-14	0,6
MALS-07	4,6		

Morphologie Die Reaktionsprodukte können ihrem Erscheinungsbild nach in drei Gruppen eingeteilt werden. Es treten wenig aggregierte, stark aggregierte Partikel und größere, verwachsene Strukturen auf, bei denen keine Primärpartikel mehr zu beobachten sind. Diese größeren Verwachsungen sind bei den Proben fast aller Versuche zu finden. Die Einteilung bezieht sich auf den nach elektronenoptischem Eindruck größten Teil der jeweiligen Probe. Eine Angabe von Primärpartikelgrößen kann bei den Proben in denen überwiegend Verwachsungen auftreten nicht angegeben werden. In der folgenden Tabelle werden die beobachteten Morphologien der Proben kurz beschrieben und anschließend an einigen REM-Aufnahmen gezeigt.

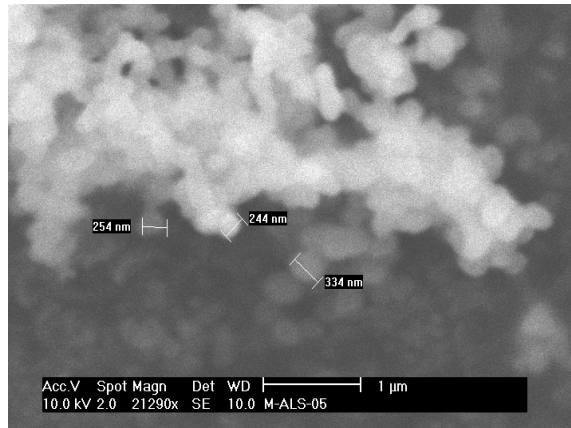
Tab. 9.5: Morphologiebeschreibungen der Versuche im System Li/Al/Si/O

Versuch	Morphologiebeschreibung	Partikeldurchmesser in nm
MALS-01	wenig bis stark aggregierte Primärpartikel	200-600
MALS-02	wenig bis stark aggregierte Primärpartikel	60-400
MALS-03	wenig aggregierte Primärpartikel	<100
MALS-04	wenig bis stark aggregierte Primärpartikel	<100
MALS-05	stark aggregierte Primärpartikel	240-340
MALS-06	Verwachsungen; stellenweise Primärpartikel	-
MALS-07	Verwachsungen; stellenweise Primärpartikel	<300
MALS-08	stark aggregierte Primärpartikel	270-1500
MALS-09	stark aggregierte Primärpartikel	260-800
MALS-10	stark aggregierte Primärpartikel	<200
MALS-11	sehr stark aggregierte Primärpartikel	-
MALS-12	Verwachsungen	-
MALS-13	wenig bis stark aggregierte Primärpartikel	50-500
MALS-14	Verwachsungen; stellenweise Primärpartikel	<100
MALS-15	Verwachsungen	-

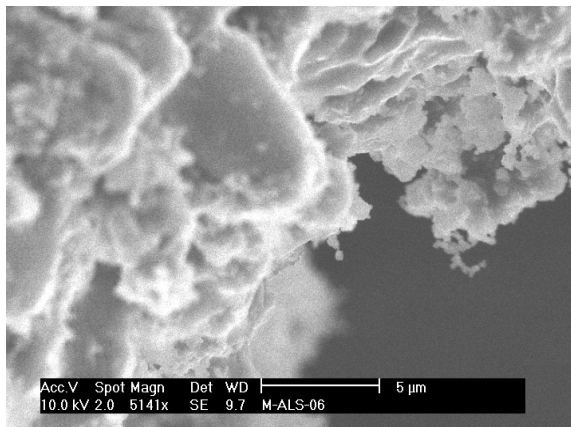
Die folgenden REM-Aufnahmen zeigen beispielhaft wenig aggregierte Partikel, stark aggregierte Partikel und die beschriebenen Verwachsungen.



**Abb. 9.2: REM-Aufnahme von MALS-03
wenig aggregierte Partikel**



**Abb. 9.3: REM-Aufnahme von MALS-05
stark aggregierte Partikel**



**Abb. 9.4: REM-Aufnahme von MALS-06
Verwachsungen**

Das bevorzugte Auftreten der verwachsenen Strukturen lässt sich eindeutig mit dem Aluminiumanteil der Proben korrelieren, da bei höheren Aluminiumgehalten vermehrt Verwachsungen zu beobachten sind.

Die Tendenz zur Aggregation der Primärpartikel kann allerdings nicht mit der Elementverteilung in Zusammenhang gebracht werden. Im Hinblick auf die Erfahrungen in anderen Systemen, dass dem Reaktormaterial ein großer Einfluss auf die Morphologie zukommt, scheint es sinnvoll, die Synthesen im Korundreaktor durchzuführen, was zu engeren Korngrößenverteilungen führen sollte.

Strukturelle Eigenschaften

Die Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie zeigen eindeutige Zusammenhänge zwischen der Elementverteilung von Aluminium und Silicium und dem Auftreten bestimmter Phasen. Der Übersicht halber wurden die

Diffraktogramme jeweils in Abhängigkeit der Temperatur der oberen Heizzone des Ofens zusammengefasst. Innerhalb der folgenden Abbildungen sind die Diffraktogramme von unten nach oben mit steigendem Aluminiumgehalt der Partikel angeordnet. Für eine Temperatur von 1000 °C der oberen Heizzone ergibt sich folgendes Bild.

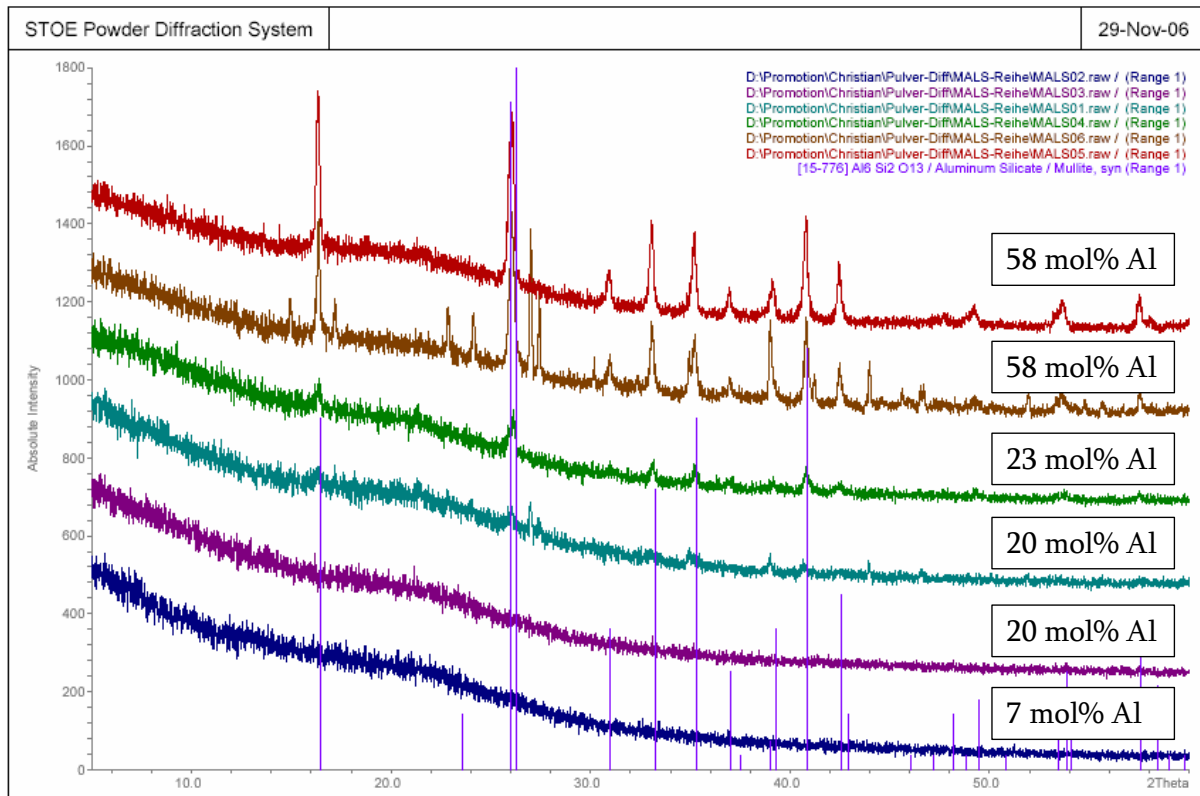


Abb. 9.5: Pulverdiffraktogramme von MALS-01 bis 06

Es ist zu sehen, dass mit steigendem Aluminiumanteil der Partikel zunehmend Reflexe auftreten, die dem Aluminiumsilikat Mullit zuzuordnen sind. Die bei MALS-01 und 06 zusätzlich auftretenden Reflexe konnten keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.

Die Diffraktogramme der Proben von MALS-07 bis 12 (obere Heizzone bei 1050 °C) zeigen folgenden Verlauf.

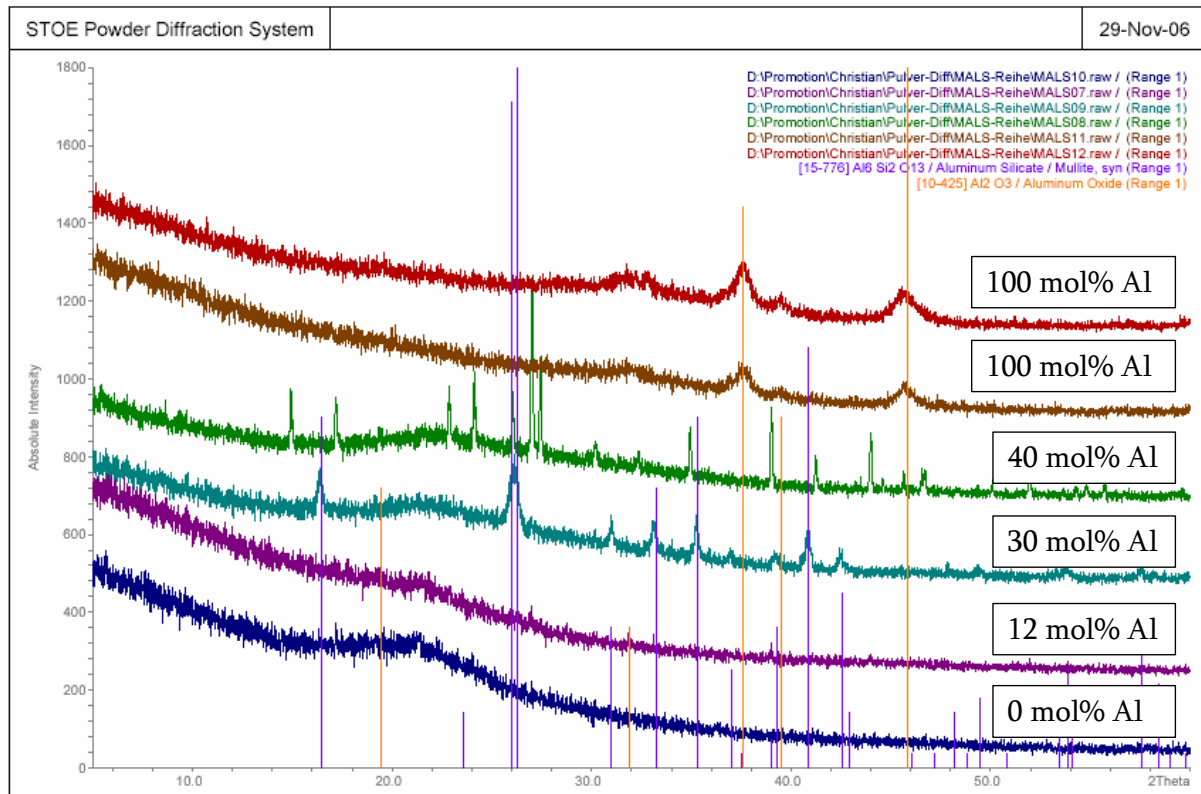


Abb. 9.6: Pulverdiffraktogramme von MALS-07 bis 12

Hier zeigt sich ein analoges Bild zu dem vorhergehenden. Bei den Proben MALS-11 und 12 war kein SiCl_4 an der Reaktion beteiligt. Die Reflexe können γ -Aluminiumoxid zugeordnet werden können. Im Fall von MALS-08 zeigen sich erneut die Reflexe, die bereits bei MALS-01 und 06 zu beobachten waren.

Für die Proben der Versuche MALS-13 bis 15, bei denen die Temperatur der oberen Heizzone 1100 °C betrug, ergibt sich folgender Verlauf der Diffraktogramme.

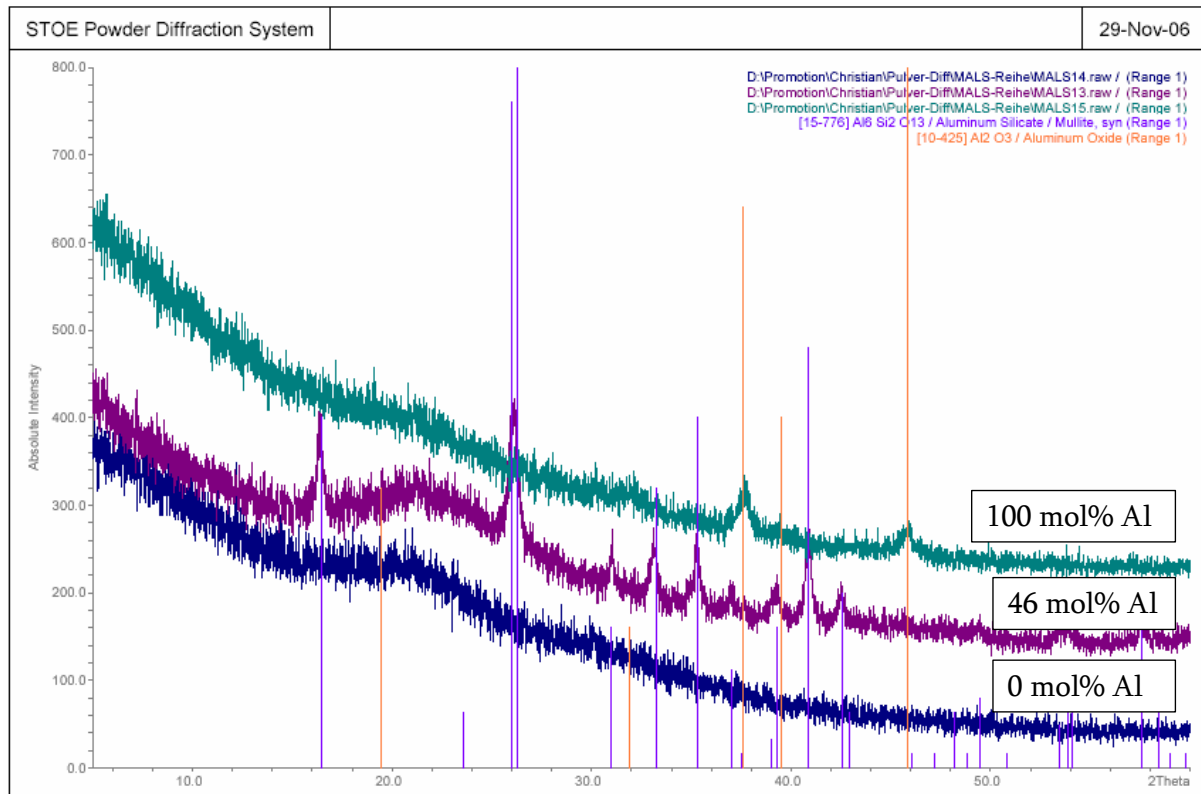


Abb. 9.7: Pulverdiffraktogramme von MALS-13 bis 15

Es zeigt sich das gleiche Bild wie bei den Versuchen MALS-07 bis 12.

Allgemein sind die Reflexe nicht sehr deutlich ausgeprägt, was für einen überwiegend amorphen Charakter der Proben schließen lässt.

Im Zusammenhang mit dieser Beobachtung ist die TEM-Untersuchung von MALS-13 interessant. Sie zeigt, dass die Probe hauptsächlich aus runden Partikeln in der Größe von 50 bis 200 nm besteht. Es sind aber auch Partikel zu finden, die zum Teil kantige Bereiche haben. Ortsaufgelöste EDX-Analysen zeigen eine sehr homogene Elementverteilung der Elemente Aluminium, Silicium und Sauerstoff. Lithium kann mit dieser Technik wie erwähnt nicht detektiert werden. Innerhalb der Partikel zeigen sich aber kristalline Bereiche. Die folgenden Aufnahmen zeigen diese.

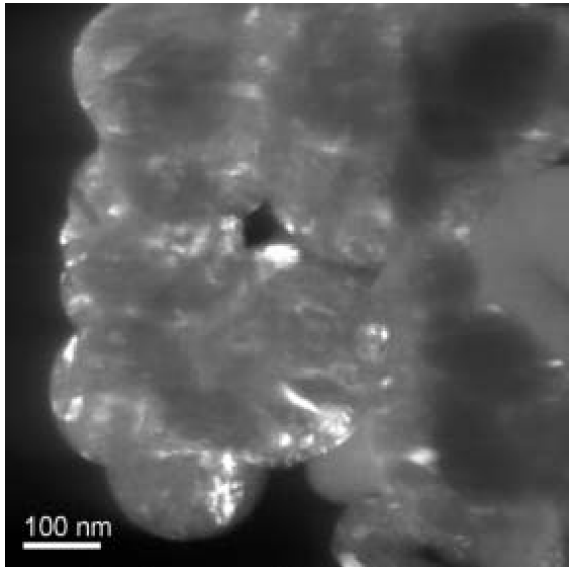


Abb. 9.8: TEM-Dunkelfeldabbildung

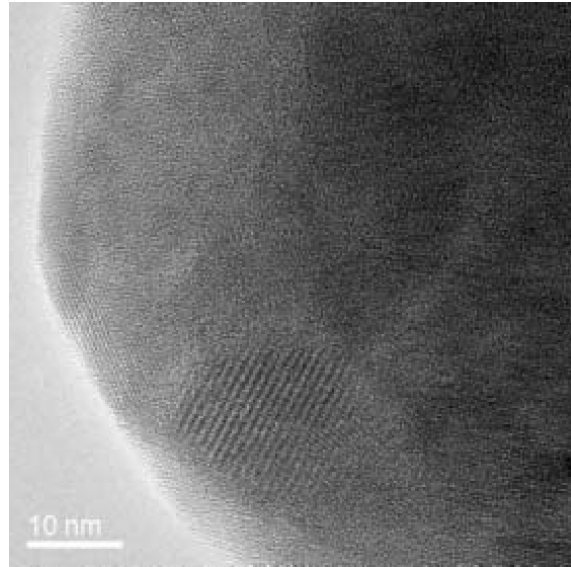


Abb. 9.9: HRTEM-Aufnahme

In der Dunkelfeldabbildung zeigen sich die kristallinen Bereiche als Stellen heller Kontraste innerhalb der Partikel. Die hochauflösende TEM-Aufnahme macht die verschiedenen Netzebenenscharen einiger Einschlüsse in einem Partikel sichtbar. Der aus den Diffraktogrammen gewonnene Eindruck, dass neben den kristallinen Anteilen der Proben auch amorphe Bereiche vorliegen sollten, kann durch diese Aufnahmen eindeutig bestätigt werden.

⁷Li-NMR-Untersuchungen Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten NMR-Untersuchungen wird das Phänomen des so genannten „*motional narrowing*“ ausgenutzt. Dies wird im Folgenden kurz beschrieben [2].

Unterhalb einer gewissen Temperatur ist die Beweglichkeit der Atome, die mittels NMR untersucht werden, eingeschränkt. Ihre Sprungrate, also das Maß, wie oft ein Kern seine Position pro Zeiteinheit wechselt, ist dann viel kleiner als die inverse Relaxationszeit. Auf Grund ihrer verschiedenen chemischen Umgebungen, erfahren die Kerne trotz eines angelegten externen Feldes lokale Magnetfelder. Daher ergibt sich die NMR-Resonanzlinie als Superposition der verschiedenen Beiträge, woraus ein breites Signal in Form einer Gauß-Kurve folgt.

Wenn die Teilchenbewegung durch Erhöhen der Temperatur zunehmend schneller wird und in einen Bereich gelangt, in der die Teilchensprungrate vom Betrag her in der Größe der inversen Spin-Spin-Relaxationszeit liegt, oder größer wird, mitteln sich die unterschiedlichen lokalen Felder durch diffusive Teilchenbewegung zeitlich heraus. Das

NMR-Signal hat dann nur noch eine Restbreite, die sich aus Inhomogenitäten im externen Magnetfeld ergibt. Die Temperatur, bei der diese Verschmälerung der Resonanzlinie (*motional narrowing*) einsetzt, wird als „Onset-Temperatur“ (T_{onset}) bezeichnet. Sie ist nach [27] mit der Aktivierungsenergie für den Sprung eines Ions semi-empirisch verknüpft durch

$$E_A \approx 1,617 \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 10^{-3} T_{onset} \quad (9.8)$$

Die experimentelle Ermittlung von T_{onset} erfolgt dabei graphisch, wie der folgenden Abbildung zu entnehmen ist.

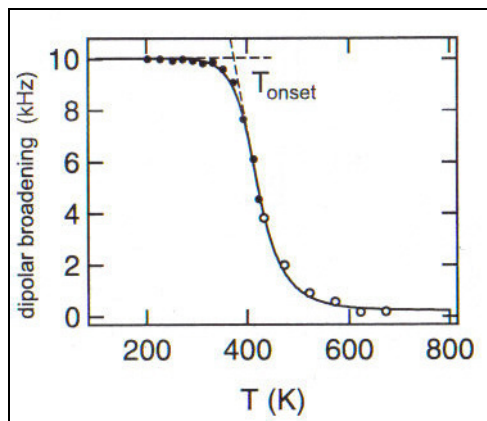


Abb. 9.10: Abhängigkeit der Halbwertsbreite der NMR-Resonanzlinien von T , zur Bestimmung von T_{onset}

Abbildung 9.10 zeigt den Verlauf der Resonanzlinienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel von Lithiumorthosilikat (Li_4SiO_4). Für diesen Fall ergibt sich ein Wert für T_{onset} von ca. 370 K und nach Gleichung 9.8 eine abgeschätzte Aktivierungsenergie von etwa 0,6 eV. In [28] konnte gezeigt werden, dass die Substitution eines Teils der Siliciumatome durch Aluminiumatome zu einer Steigerung der Li-Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen führt, was im Hinblick auf die hier dargestellten oxidischen Partikel sehr interessant ist.

Die Bestimmung der Onset-Temperatur liefert somit eine direkte Aussage über die Aktivierungsenergie und damit über die Ionenbeweglichkeit.

Eine hohe Beweglichkeit der Ionen ist zwar noch keine Garantie für eine gute Ionenleitung, die für potentielle Applikationen die wichtige Größe darstellt, aber sie ist die Grundvoraussetzung für diese.

Die Analyse mittels ^7Li -NMR wurde an Proben der Versuche MALS-07, 09, 10, 13 und 14 durchgeführt. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Tab. 9.6: Onset-Temperaturen im System Li/Al/Si/O

Versuch	T_{onset} in K	Li-Massenanteil in %
MALS-07	(220)	0,61
MALS-09	350	3,2
MALS-10	450	1,5
MALS-13	165	5,6
MALS-14	450	6,8
Li_4SiO_4	370	23,3

Die Richtigkeit des Wertes der Probe MALS-07 ist sehr fraglich, da die Messergebnisse sehr schlecht sind. Dies liegt an dem geringen Li-Gehalt und der damit verbundenen schwachen Signalstärke der ^7Li -Resonanzlinie. Der Wert der bei MALS-13 ermittelt wurde ist außerordentlich niedrig. Die Partikel dieser Probe weisen bereits weit unterhalb von Raumtemperatur (ca. $-108\text{ }^\circ\text{C}$) eine sehr hohe Beweglichkeit der Lithiumionen auf, was im Hinblick auf mögliche Anwendungen sehr interessant ist.

Die Lage der Onset-Temperatur kann nicht unmittelbar mit den ermittelten Lithiumanteilen verknüpft werden. Der Vergleich von MALS-09 und 13, sowie der von MALS-14 mit Lithiumorthosilikat legt jedoch die Vermutung nahe, dass ein höherer Lithiumanteil eine niedrigere Onset-Temperatur begünstigt.

Auch aus dem amorphen Charakter der Partikel allein resultiert noch keine hohe Beweglichkeit der Li-Ionen. Offenbar hat aber der Aluminiumgehalt einen sehr großen Einfluss, wie der Vergleich von MALS-13 und 14 zeigt und wie auch in [28] beschrieben wurde. Um die Zusammenhänge zwischen Partikelzusammensetzung, Struktur und Lithiumionenbeweglichkeit eindeutig zu klären, sind noch weitere Experimente nötig.

9.4 Fazit

In dem System Li/Al/Si/O gelingt es, Partikel darzustellen, die eine homogene Elementverteilung haben. Diese weisen bei den gewählten Syntheseparametern jedoch meist eine sehr breite Korngrößenverteilung auf, welche sich möglicherweise durch den Einsatz von Korund als Reaktormaterial positiv beeinflussen ließe. Strukturell sind die Partikel als überwiegend amorph zu beschreiben. Es lassen sich jedoch auch in einigen

Fällen kristalline Anteile nachweisen, die bei den aluminium- und siliciumhaltigen Partikeln meist dem Aluminiumsilikat Mullit zugeordnet werden können.

Unter Variation der Zusammensetzung ist es möglich, Partikel mit außergewöhnlich hohen Beweglichkeiten der Lithiumionen bei sehr geringen Temperaturen zu synthetisieren. Daran scheint der durch die Synthesetemperaturen bedingte hohe Grad an Unordnung in den Partikeln maßgeblich beteiligt zu sein, der sich zum Teil in dem amorphen Charakter widerspiegelt. Dies deutet sich in einem anderen System (LiNbO_3) [2] an, in dem die amorphen Anteile, als Orte geringerer Ordnung, die Beweglichkeit der Li-Ionen an diesen Stellen lokal deutlich erhöhen. Allerdings hat auch der Aluminiumanteil offenbar einen sehr wichtigen Einfluss auf die Li-Beweglichkeit, wie ein Vergleich der Versuche MALS-13 und 14 zeigt.

In Anbetracht der geringen Anzahl der bisher durchgeführten Versuche und dem damit verbundenen Potential zur Optimierung, scheint sich hier eine sehr interessante Möglichkeit zur Synthese eines lithiumionenleitenden Feststoffes zu bieten. Dieser könnte als Festelektrolyt in sekundären Lithiumbatterien zum Einsatz kommen und so einige Nachteile, die beim Einsatz von Flüssigelektrolyten auftreten (z. B. der Explosionsgefahr beim Überhitzen), umgehen.

10 Partikelsynthese im System Li/Al/Ti/O

Die Verbindung LiAlTiO_4 (Spinnell-Typ) findet Anwendung als Ionentauscher für Lithiumionen [29]. Dieses System wurde hier jedoch im Hinblick auf die Untersuchung der Lithiumionenbeweglichkeit gewählt. Es sollte auch als Vergleich zum im vorigen Abschnitt beschriebenen System Li/Al/Si/O herangezogen werden. Allerdings wurde bislang lediglich ein Versuch durchgeführt, der aber interessante Ergebnisse bezüglich der ^7Li -NMR-Analysen zeigt und daher hier kurz vorgestellt werden soll.

10.1 Thermodynamische Betrachtungen des Systems $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

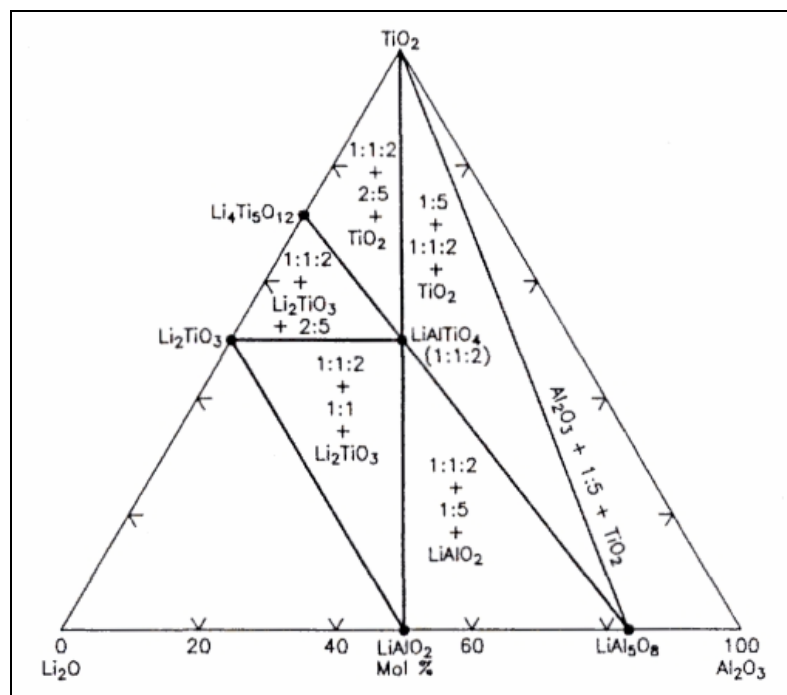


Abb. 10.1: Zustandsdiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [9]

Als einziges thermodynamisch stabiles quaternäres Oxid ist das bereits erwähnte LiAlTiO_4 in der Spinnellstruktur existent. Des Weiteren sind auf den Achsen noch einige ternäre oxidische Mischphasen zu sehen.

Die Rechnungen zu den Gleichgewichtslagen bei den Bildungen der jeweiligen binären Oxide wurden in den vorangegangenen Abschnitten bereits durchgeführt (Abschnitte 4, 6 und 9). Die Bildung von Al_2O_3 und TiO_2 aus den jeweiligen Chloriden und Sauerstoff

ist bei Temperaturen zwischen 1000 und 1050 °C aus thermodynamischer Sicht begünstigt, die von Li₂O hingegen nicht.

10.2 Durchgeführte Synthesen im System Li/Al/Ti/O

Wie eingangs dieses Abschnitts erwähnt, wurde nur ein einziger Versuch durchgeführt. Dabei wurde Anlage III verwendet; die Versuchsdurchführung ist Abschnitt 3.3 zu entnehmen. Als Reaktormaterial kam Korund zum Einsatz. Die obere Heizzone des Ofens, die für den Dampfdruck des LiCl verantwortlich ist, wurde auf 1050 °C geheizt, die unteren Heizzonen auf 1000 °C. Die weiteren Syntheseparameter wurden wie folgt gewählt.

Tab. 10.1: Syntheseparameter des Versuchs MALT-01

Versuch	$x(\text{AlCl}_3)$	$x(\text{LiCl})$	$x(\text{TiCl}_4)$	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	\dot{V}_{Gesamt} in L/h	$T(\text{obere Heizzone})$ in °C
MALT-01	0,3 %	58 %	41,7 %	4	8,4	1050

Die Stoffmengenanteile sind wie in Abschnitt 9.2 beschrieben zu verstehen (Gleichungen 9.1 bis 9.3).

10.3 Ergebnisse

MALT-01 wurde hinsichtlich der Morphologie, der Zusammensetzung, den strukturellen Eigenschaften und den Eigenschaften im Bezug auf die Lithiumionenbeweglichkeit untersucht.

Morphologie Die REM-Aufnahmen einer Probe dieses Versuchs zeigen sehr kleine Partikel, die nicht zur Aggregation zu neigen scheinen. Allerdings lassen sich mit dem verwendeten Rasterelektronenmikroskop nicht so hohe Vergrößerungen einstellen, dass die Partikelform eindeutig auszumachen ist.

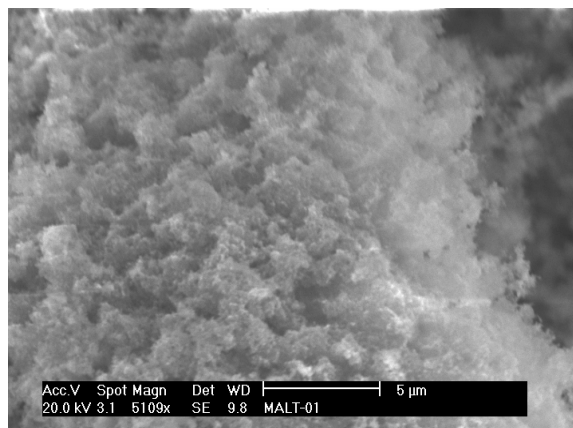


Abb. 10.2: REM-Aufnahme von MALT-01

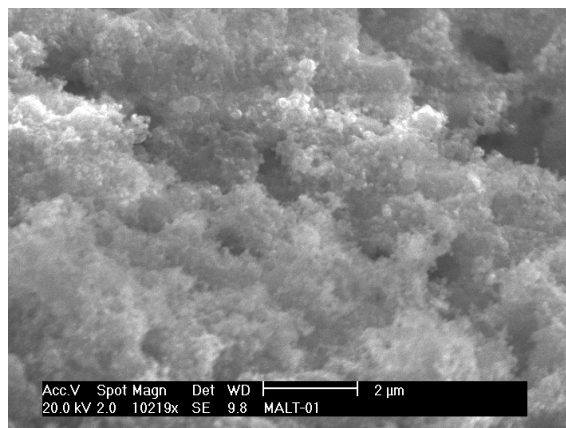


Abb. 10.3: REM-Aufnahme von MALT-01

Die Partikeldurchmesser liegen überwiegend unter 100 nm bei, nach elektronenoptischem Eindruck, sehr einheitlicher Größenverteilung. Somit zeigt sich ein etwas anderes Bild, als bei den Synthesen im System Al/Ti/O (Abschnitt 8). Ob dies der 50 °C heißeren oberen Heizzone oder der Beteiligung des LiCl zuzuschreiben ist, lässt sich anhand eines Versuches nicht abschätzen.

Zusammensetzung Die Gehalte an Aluminium und Titan ($x^*(Al)$ und $x^*(Ti)$) wurden mithilfe von EDX-Analyse bestimmt. Es wurden an zufällig ausgewählten Probenstellen mehrere Analysen durchgeführt, wobei die Elementverteilung etwas variierte. Die Anteile an Aluminium lagen zwischen 46 und 69 mol% und die von Titan dementsprechend zwischen 54 und 31 mol%.

Die Analyse des Lithiumgehalts ergab einen Wert von 15 mg/kg (also 1,5 wt.%). Analog zu Abschnitt 9.3 (Gleichungen 9.5 bis 9.7, unter Ersetzung von Si durch Ti) ergibt sich:

Tab. 10.2: Ergebnisse der Li-Bestimmung und Stoffmengenanteile der Kationen (EDX-Werte und berechnete Kationenanteile)

Versuch	$w(Li)$ in g / kg	$x^*(Al)$ (EDX) in mol%	$x^*(Ti)$ (EDX) in mol%	$x(Al)$ in mol%	$x(Li)$ in mol%	$x(Ti)$ in mol%
MALT-14	15	31	69	23,4	24,5	52,1
	15	46	54	35,2	23,4	41,4

Der Lithiumgehalt ist wie auch schon bei den Versuchen im System Li/Al/Si/O deutlich kleiner als nach den theoretisch berechneten Gasphasenanteilen der Vorläuferverbindungen zu erwarten wäre.

Strukturelle Eigenschaften

Das Pulverdiffraktogramm zeigt mehrere Reflexe, von denen einige Titandioxid in der Modifikation des Rutil und einige Aluminiumoxid in der Modifikation des Korunds zuzuordnen sind. Es sind noch weitere Reflexe zu sehen, die nicht zugeordnet werden konnten.

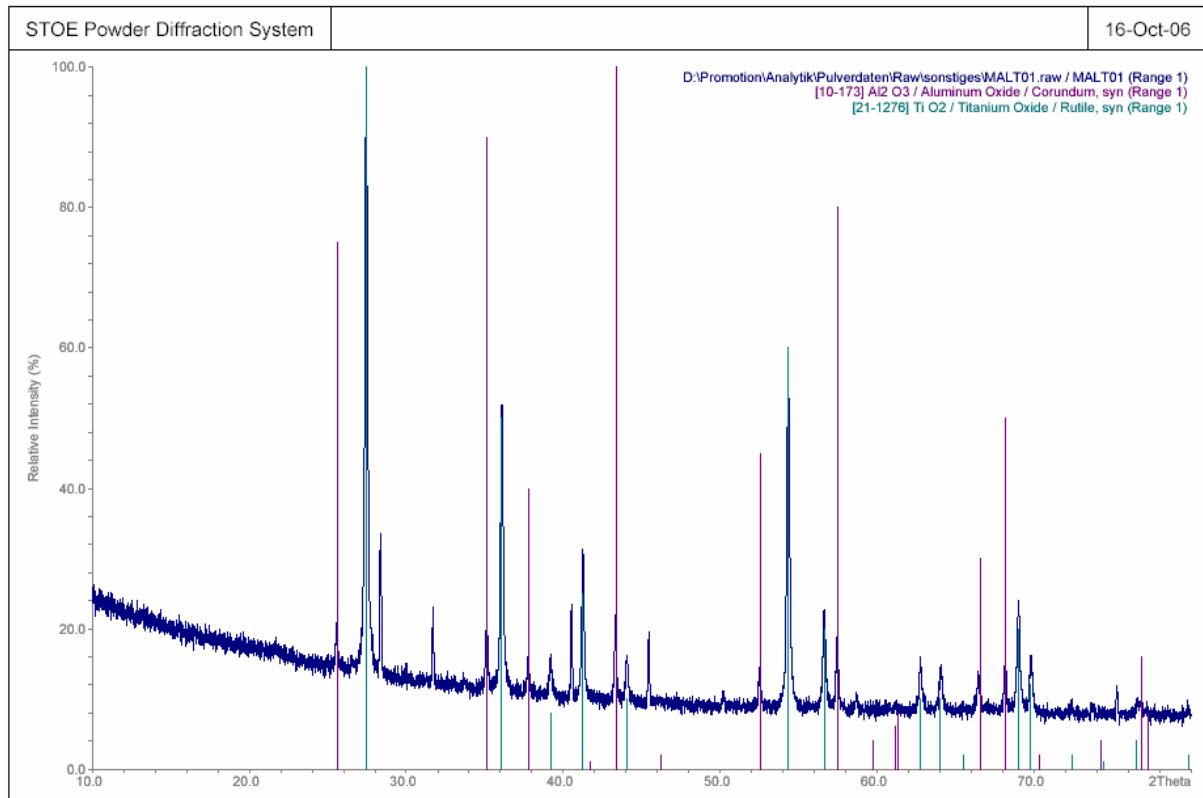


Abb. 10.3: Pulverdiffraktogramm von MALT-01

Wie schon im System Al/Ti/O bildet sich Titandioxid in der Rutil-Modifikation. Das Auftreten von Aluminiumoxid in der Modifikation des Korunds wird allerdings im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal beobachtet. Der Grund dafür ist bislang unklar. Die dem Rutil zuzuordnenden Reflexe sind eindeutig am stärksten ausgeprägt, wenn auch relativ breit, die anderen Reflexe sind schärfer, aber nicht so intensiv. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis deutet darüber hinaus auf amorphe Anteile hin. Dem Röntgendiffraktogramm ist demnach die Existenz drei verschiedener kristalliner Phasen zu entnehmen. In Verbindung mit der zuvor beschriebenen ungleichmäßigen Elementverteilung scheint die Probe nicht aus sehr homogenen zusammengesetzten Partikeln zu bestehen.

^7Li -NMR-Untersuchungen Die vermeintlich ungleichmäßige Probenbeschaffenheit zeigt sich interessanterweise auch bei den NMR-Analysen. Die Auftragung der Halbwertsbreite der Resonanzlinie in Abhängigkeit von der Temperatur liefert folgendes Bild.

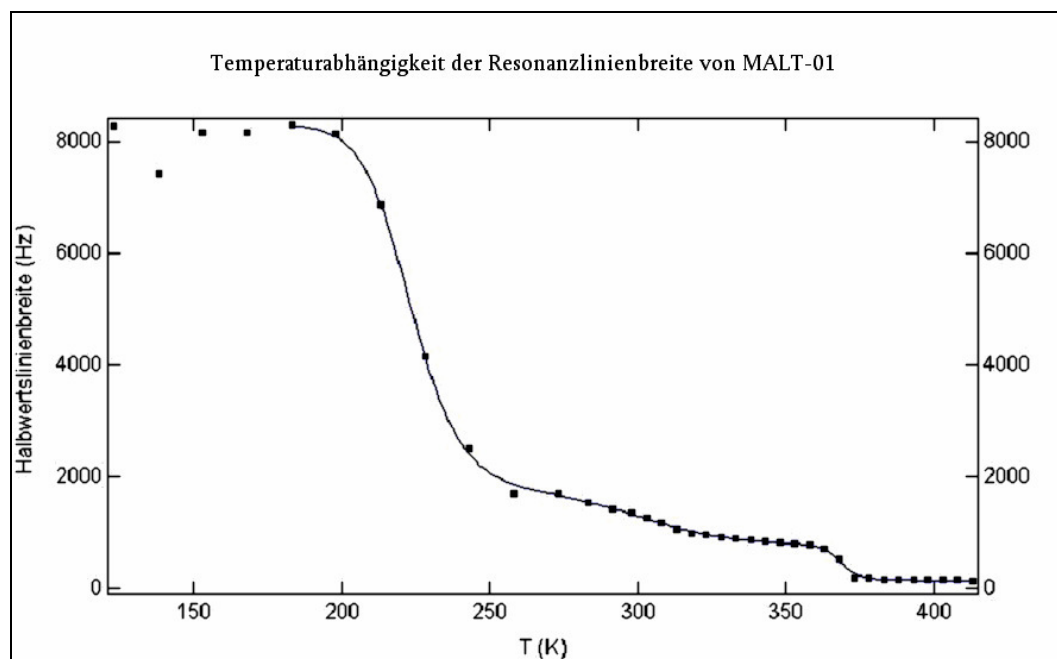


Abb. 10.4: ^7Li -NMR-Untersuchung von MALT-01

Es zeigen sich drei Stufen, denen sich jeweils Onset-Temperaturen zuordnen lassen, welche in etwa bei 210 K, 280 K und 370 K liegen. Das deutet auf das Vorhandensein von drei Lithiumhaltigen Phasen hin. Auch wenn die Onset-Temperaturen nicht ganz so niedrig liegen wie beispielsweise bei MALS-13, so ist zumindest die niedrigste der drei mit 210 K (ca. $-63\text{ }^\circ\text{C}$) in einem für potentielle Anwendungen sehr interessanten Bereich.

10.4 Fazit

Die hier synthetisierten Partikel sind deutlich kleiner als 100 nm, liegen aber strukturell in uneinheitlicher Form vor. Es lassen sich röntgenographisch mindestens drei kristalline Phase ausmachen, neben vermutlich weiteren amorphen Anteilen.

Im Hinblick darauf, dass in diesem System lediglich ein Versuch durchgeführt wurde, zeigt sich sehr hohes Potential für die Synthese von Partikeln mit hoher

Lithiumionenbeweglichkeit. Dafür wäre es sinnvoll zu versuchen, durch Modifizieren der Syntheseparameter die Partikel einheitlich in der Form mit der geringsten Onset-Temperatur darzustellen. Diese könnte dann durch weiteres Optimieren eventuell noch weiter gesenkt werden.

Wie auch für das System Li/Al/Si/O gilt natürlich auch hier, dass die hohe Beweglichkeit der Lithiumionen lediglich den Grundstein für eine eventuelle Lithiumionenleitung legt.

11 Synthese von Kern-Mantel-Partikeln

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Darstellung von Kern-Mantel-Partikeln, die aus einem Titandioxid-Kern und einer Hülle aus CSN bestehen sollen. Gewählt wurde dieses Stoffsystem primär auf Grund der in vorangegangenen Arbeiten erworbenen Kenntnisse über die einzelnen Systeme [1, 11, 12]. Das Hauptziel bestand darin, grundlegende Erfahrungen für das Umhüllen von Partikeln mit einer CSN-Hülle zu erlangen, da diese auf einfache Weise oberflächenmodifiziert werden kann. Das ist im Hinblick auf die Einbindung von anorganischen Materialien in bestimmte Matrices, beispielsweise organischer Natur, von Interesse.

Schematisch lässt sich die Synthese der Kern-Mantel-Partikel folgendermaßen beschreiben:

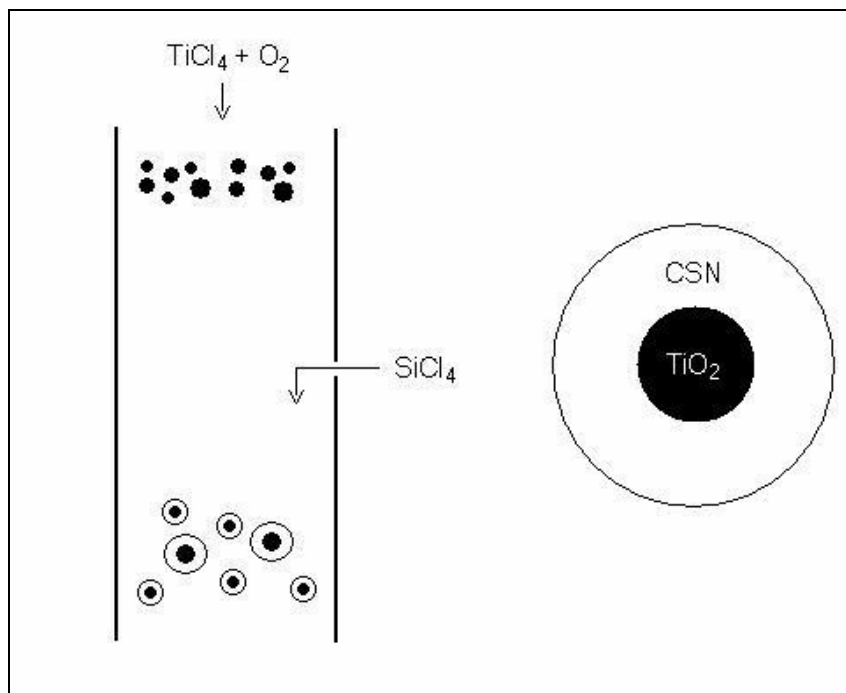


Abb. 11.1: Schematische Darstellung zur Bildung von Kern-Mantel-Partikeln

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, wird der Titandioxid-Kern durch die Reaktion von Titan-tetrachlorid mit Sauerstoff dargestellt und die Hülle durch die Reaktion von SiCl_4 mit dem noch vorhandenen Sauerstoff auf der Oberfläche der TiO_2 -Partikel.

Dem ersten Schritt liegt die CVS zugrunde, während im zweiten die CVD zur Anwendung kommt.

11.1 Durchgeführte Synthesen

Die Synthesen erfolgten in Apparatur IV; die allgemeine Versuchsdurchführung ist Abschnitt 3.4 zu entnehmen. Es wurde lediglich das Verhältnis der Volumenströme der Trägergase und des Sauerstoffs variiert, andere Parameter wie Reaktionstemperatur (1000 °C), Temperatur der Vorläuferverbindungen ($T(\text{SiCl}_4) = 20\text{ °C}$, $T(\text{TiCl}_4) = 96\text{ °C}$) oder Reaktormaterial (Quarzglas) wurden weitestgehend konstant gehalten. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Syntheseparameter bei den durchgeführten Versuchsreihen zu entnehmen.

Tab. 11.1: Syntheseparameter der Versuche zur Darstellung von Kern-Mantel-Partikeln

Versuch	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{TiCl}_4))$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{SiCl}_4))$ in L/h	$x(\text{TiCl}_4) / x(\text{SiCl}_4)$
KM2	4,2	2,5	1,2	69 / 31
KM3	4	2	2	52 / 48
KM4	4	3	1	80 / 20
KM5	8	3	1	78 / 22
KM6	10	10	1	92 / 8
KM7	5	5	1	85 / 15
KM8	5	5	1,5	80 / 20
KM9	5	5	2	75 / 25
KM10	6	6	1,5	83 / 17
KM11	7	7	1,5	85 / 15
KM12	8	8	1,5	86 / 14
KM13	4	4	1,5	76 / 24
KM14	8	2	1	71 / 29
KM15	8	4	1	83 / 17
KM16	8	6	1	88 / 12
KM17	8	8	1	91 / 9

Die Schwankungen des Verhältnisses $x(\text{TiCl}_4) / x(\text{SiCl}_4)$ bei gleichen Verhältnissen der Volumenströme kommen durch Ungenauigkeiten bei der Temperaturregelung des Titan-tetrachlorids, und somit leichten Abweichungen von den oben genannten 96 °C, zustande.

Die Versuche KM2 bis 5 sind als Einzelversuche anzusehen, die anderen lassen sich den folgenden drei Versuchsreihen zuordnen:

1. KM7, 8 und 9 (Variation von $\dot{V}(\text{Ar}(\text{SiCl}_4))$)
2. KM13, 8, 10, 11, 12 (Variation von $\dot{V}(\text{O}_2)$ und $\dot{V}(\text{Ar}(\text{TiCl}_4))$)
3. KM14 bis 17 (Variation von $\dot{V}(\text{Ar}(\text{TiCl}_4))$)

Die für die zweite Reaktionsstufe gewählte Temperatur von 1000 °C liegt oberhalb der Partikelbildungstemperatur von CSN-Partikeln (ca. 930 °C; [12]), somit wird es auch zur Bildung dieser kommen. Da die heterogene Keimbildung der homogenen aus energetischen Gründen jedoch bevorzugt ist (s. Abschnitt 2.1.3), sollte sich trotzdem auf den Oberflächen der Titandioxidpartikel eine CSN-Schicht bilden.

11.2 Ergebnisse

Die Reaktionsprodukte wurden hinsichtlich Zusammensetzung, Chlorgehalt, Morphologie, strukturellen und optischen Eigenschaften charakterisiert. KM7 wurde zusätzlich mittels TEM, sowie auf photokatalytische Aktivität untersucht.

Auf Grund des Versuchsaufbaus ergibt sich zusätzlich die Möglichkeit, die nach der ersten Reaktionsstufe entstandenen Partikel zu untersuchen, da sich diese zum Teil an den Wänden der Bauteile absetzen und somit für Analysen, die nur wenig Probe erfordern, verwendet werden können. Dies kommt der Interpretation der REM-Aufnahmen zu Gute, da ein direkter Vergleich der Morphologien der Zwischen- und Endprodukte angestellt werden kann.

Zusammensetzung Die Untersuchung der Zusammensetzung der Partikel dieser Versuche erfolgte ebenfalls über EDX-Analyse. Allerdings gilt zu bedenken, dass die Quantifizierung des Titans durchaus fehlerhaft sein kann. Der Elektronenstrahl, der die kernnahen Elektronen aus ihren Schalen stoßen soll, muss bei einer erfolgreichen Ummantelung zunächst durch die Hülle dringen, um mit den Titanatomen wechselwirken zu können. Dadurch werden einige der Primärelektronen noch vor Erreichen des Titandioxidkerns abgefangen. Des Weiteren müssen die emittierten Röntgenphotonen nach erfolgter Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit dem TiO₂-Kern auf ihrem Weg zum Detektor ebenfalls durch die CSN-Hülle.

Da der Einfluss der Dicke einer etwaigen CSN-Hülle auf die Analyseergebnisse nicht abgeschätzt werden kann, ist die Aussagefähigkeit dieser Methode im Bezug auf die Quantifizierung der Kernmaterials in Frage zu stellen. Trotzdem sollen die erhaltenen Ergebnisse in der folgenden Tabelle gezeigt werden.

Tab. 11.2: EDX-Analysen der Versuche KM2 bis 17

Versuch	$x(\text{TiCl}_4) / x(\text{SiCl}_4)$	$x(\text{Ti})$ in mol%	$x(\text{Si})$ in mol%
KM2	69 / 31	1,2	98,8
KM3	52 / 48	0,7	99,3
KM4	80 / 20	2	98
KM5	78 / 22	2,2	97,8
KM6	92 / 8	97,3	2,7
KM7	85 / 15	7	93
KM8	80 / 20	5,5	94,5
KM9	75 / 25	3,3	96,7
KM10	83 / 17	10,2	89,8
KM11	85 / 15	5,4	94,6
KM12	86 / 14	12,4	87,6
KM13	76 / 24	3,7	96,3
KM14	71 / 29	2,1	97,9
KM15	83 / 17	2,9	97,1
KM16	88 / 12	5,7	94,3
KM17	91 / 9	6,1	93,9

Wie zu sehen ist, entsprechen die ermittelten Anteile an Titan in den Proben keineswegs den theoretisch berechneten Gasphasenanteilen an TiCl_4 (bezogen auf SiCl_4). Dies kann zum Teil dem erwähnten Effekt auf Grund einer Umhüllung des TiO_2 zugeschrieben werden. Allerdings gilt auch hier zu beachten, dass die in Abschnitt 4.3 beschriebenen Probleme bei der Mitführung des TiCl_4 , also dem möglich Kondensieren innerhalb des Zuleitungsbereiches und der möglichen geringen Sättigung des Ar-Stroms als angenommen, auch hier zum Tragen kommen. Des Weiteren ist der oben genannte Vorteil, dass sich ein Teil der TiO_2 -Partikel an den Wänden der Apparatur im Bereich zwischen den beiden Öfen absetzt, ein weiterer Faktor, der zu geringeren Titananteilen der Proben führt.

Der außergewöhnlich hohe Titangehalt bei Versuch KM6 deutet auf Probleme in der SiCl_4 -Zuleitung hin.

Innerhalb der oben beschriebenen Versuchsreihen entspricht der qualitative Verlauf der ermittelten Anteile von Silicium und Titan dem der Gasphasenzusammensetzung. Lediglich das Ergebnis bei Versuch KM11 fällt aus der Reihe. Das folgende Diagramm veranschaulicht dies.

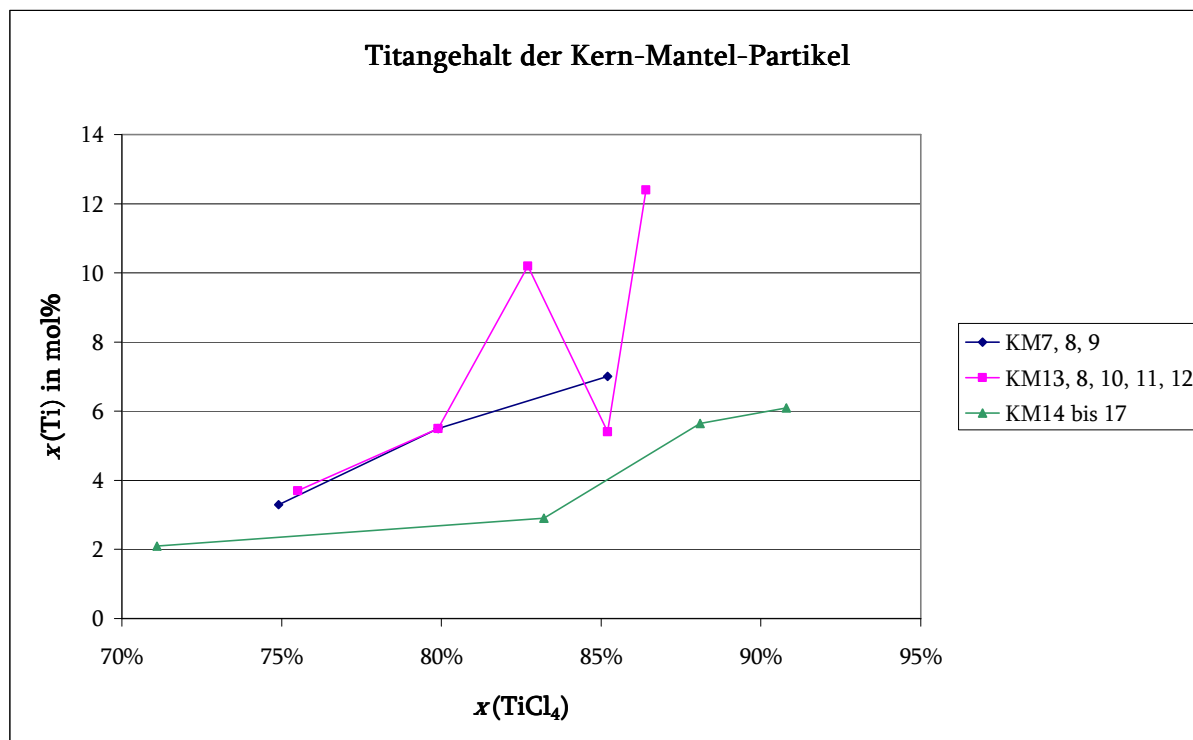


Abb. 11.2: Titangehalte der Proben KM7 bis 17

Außer diesem qualitativen Zusammenhang kann allerdings keinerlei nützliche Information aus den Analysen für die Zusammensetzung gezogen werden. Eine Aussage über eine erfolgreiche Ummantelung kann vom Prinzip her mit dieser Methode nicht getroffen werden.

Chlorgehalt Die ermittelten Werte für den Massengehalt an Chlor der Proben liegen zwischen 12,7 und 33 % und sind somit teilweise sehr hoch. Es konnte allerdings kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Chlorgehalt und den Syntheseparametern oder anderen Analyseergebnissen gefunden werden. Daher ist die wichtigste Aussage die, dass kovalent gebundenes Chlor in allen Fällen vorhanden ist und somit zu einer Modifizierung der Partikeloberflächen genutzt werden könnte.

Morphologie Zunächst sollte erwähnt werden, dass die TiO₂-Partikel, die nach der ersten Reaktionsstufe zurückgeblieben sind, in den meisten Fällen untersucht wurden und ein sehr einheitliches Bild bezüglich der Partikelform zeigen. Lediglich die Partikelgrößen variieren beim Vergleich von Partikeln der „ersten Stufe“ einiger Versuche. In allen Fällen zeigt sich aber die typische kantige Form der TiO₂-Partikel, wie sie sich der folgenden Abbildung entnehmen lässt.

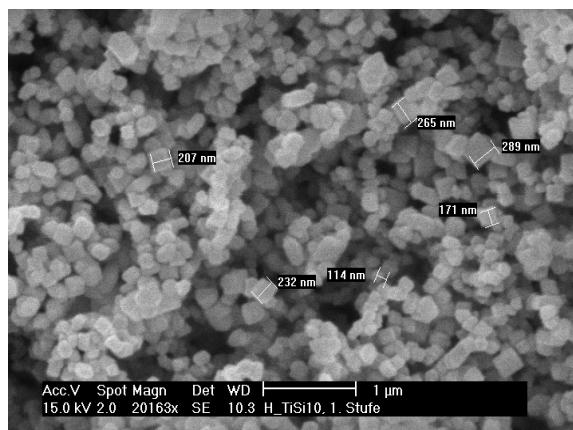


Abb. 11.3: REM-Aufnahme von Partikeln der ersten Stufe von KM10

Die Morphologien der Endprodukte werden mit Bezug auf das Bild, das die Partikel nach der ersten Reaktionsstufe zeigen, diskutiert.

Die Partikel aus Versuch KM6 zeigen ein fast identisches Bild zu dem der TiO₂-Partikel der ersten Stufen. In Zusammenhang mit dem hohen Titangehalt wird die Vermutung eines Problems in der SiCl₄-Zuleitung bei diesem Versuch bekräftigt.

Bei allen anderen Proben zeigen sich mehr oder weniger starke Tendenzen zur Aggregation. Bei einigen Proben ist dieses Verhalten so stark ausgeprägt, dass höchstens sehr vereinzelt Primärpartikel erahnt werden können und die Strukturen die sich dabei zum Großteil ausbilden nicht mehr als Aggregate bezeichnen lassen. Dies ist der Fall bei den Versuchen KM9, 11 und 12, und etwas weniger stark bei KM10 und 13. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen diese größeren Strukturen.

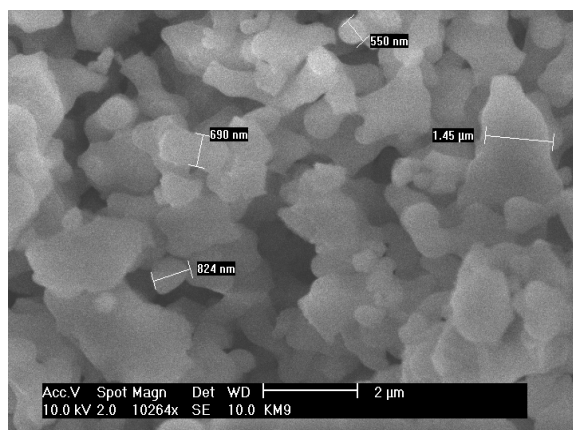


Abb. 11.4: REM-Aufnahme von KM9

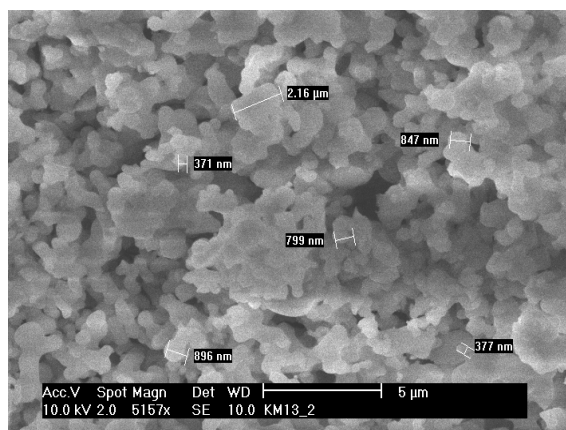


Abb. 11.5: REM-Aufnahme von KM13

Die Größe dieser Verwachsungen variiert sehr stark. Es können bei Morphologien dieser Art keinerlei Partikel beobachtet werden, die an die TiO₂-Partikel der ersten Stufe erinnern. Sollten sich diese in den Proben befinden, so können diese nur in die Verwachsungen mit eingebaut sein.

Das Vorhandensein von aggregierten Partikeln ist bei den Versuchen KM8, 14, 15 und 17 zu beobachten.

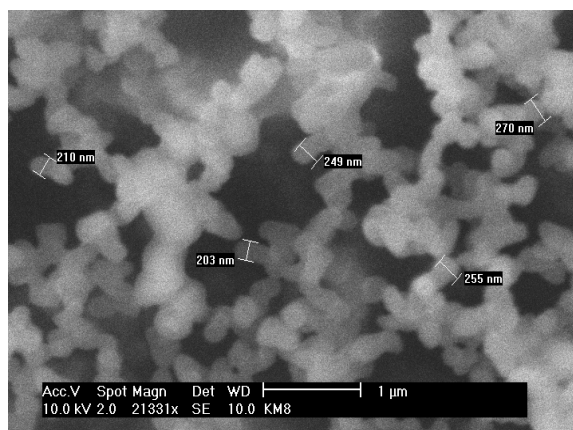


Abb. 11.6: REM-Aufnahme von KM8

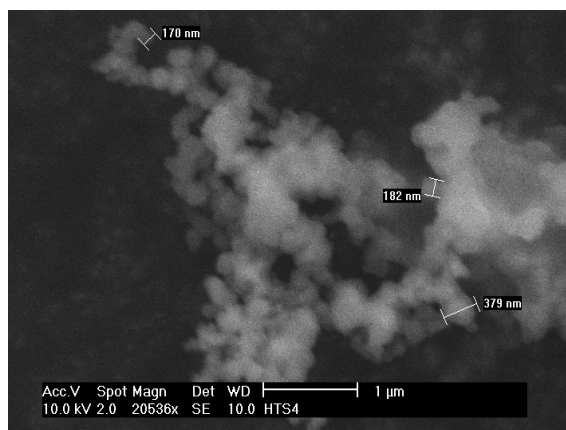


Abb. 11.7: REM-Aufnahme von KM17

Die gemessenen Partikelgrößen der aggregierten Primärpartikel reichen bei diesen Proben von etwa 120 bis 550 nm. Es sind allerdings auch vereinzelt stark verwachsene Strukturen auszumachen, wie auf Abbildung 11.7 auf der rechten Seite zu erkennen ist. Auch hier ist die deutliche Abweichung der Erscheinungsformen der Produkte von den Partikeln der ersten Stufen zu sehen. An einigen Stellen wirken die Partikel jedoch eher kantig, was auf umhüllte TiO₂-Partikel hindeutet (siehe Abb. 11.6).

Bei den verbleibenden Versuchen KM2, 3, 4, 5, 7 und 16 ist die Neigung zur Aggregation am wenigsten ausgeprägt. Nach optischem Eindruck liegen hauptsächlich isolierte Primärpartikel vor, es finden sich aber auch bei diesen Proben vereinzelt Bereiche mit stärkeren Verwachsungen.

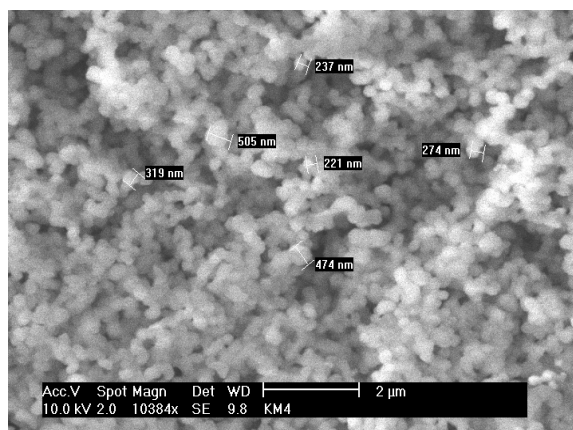


Abb. 11.8: REM-Aufnahme von KM4

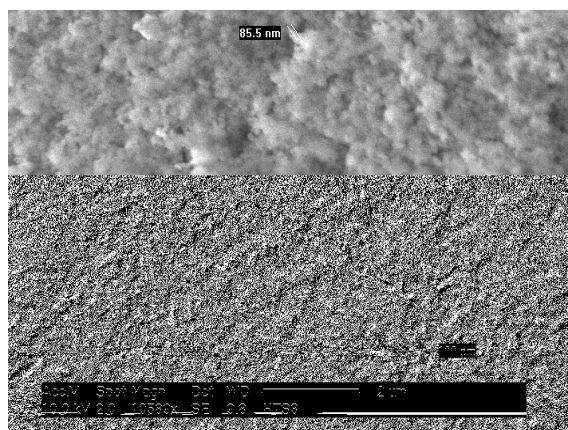


Abb. 11.9: REM-Aufnahme von KM16

Die beobachteten Durchmesser der Primärpartikel liegen im Bereich von 160 bis 500 nm. Lediglich bei Versuch KM16 zeigen sich Partikel im Bereich von ca. 80 bis 180 nm, also zum Teil deutlich kleiner. Der Grund dafür ist jedoch unklar.

Die bei diesen Versuchen entstandenen Partikel weichen ebenfalls von der kantigen TiO₂-Partikelform ab. Dies wird im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit den Ergebnissen der strukturellen Analysen mittels Pulverdiffraktometrie diskutiert.

Das Auftreten der unterschiedlichen Morphologien kann nicht auf bestimmte Syntheseparameter zurückgeführt werden.

Strukturelle Eigenschaften Sämtliche Proben wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht, KM7 wurden wie oben bereits erwähnt zusätzlich mittels TEM analysiert.

Die Pulverdiffraktogramme bestätigen, dass das entstandene TiO₂ in allen Fällen in der Modifikation des Anatas auftritt und das SiO₂ (CSN) amorph ist. Darüber hinaus lassen sich aus den Reflexintensitäten der TiO₂-Reflexe innerhalb einer Versuchsreihe qualitative Aussagen über die Anteile an TiO₂ treffen.

Die Diffraktogramme von KM2 und 3 zeigen keine Reflexe. Laut EDX-Analyse sind dies die beiden Proben mit den geringsten Titangehalten. In allen weiteren Diffraktogrammen treten die Reflexe unterschiedlich stark zu Tage. Zunächst sind nachfolgend die Diffraktogramme der drei Versuchsreihen dargestellt.

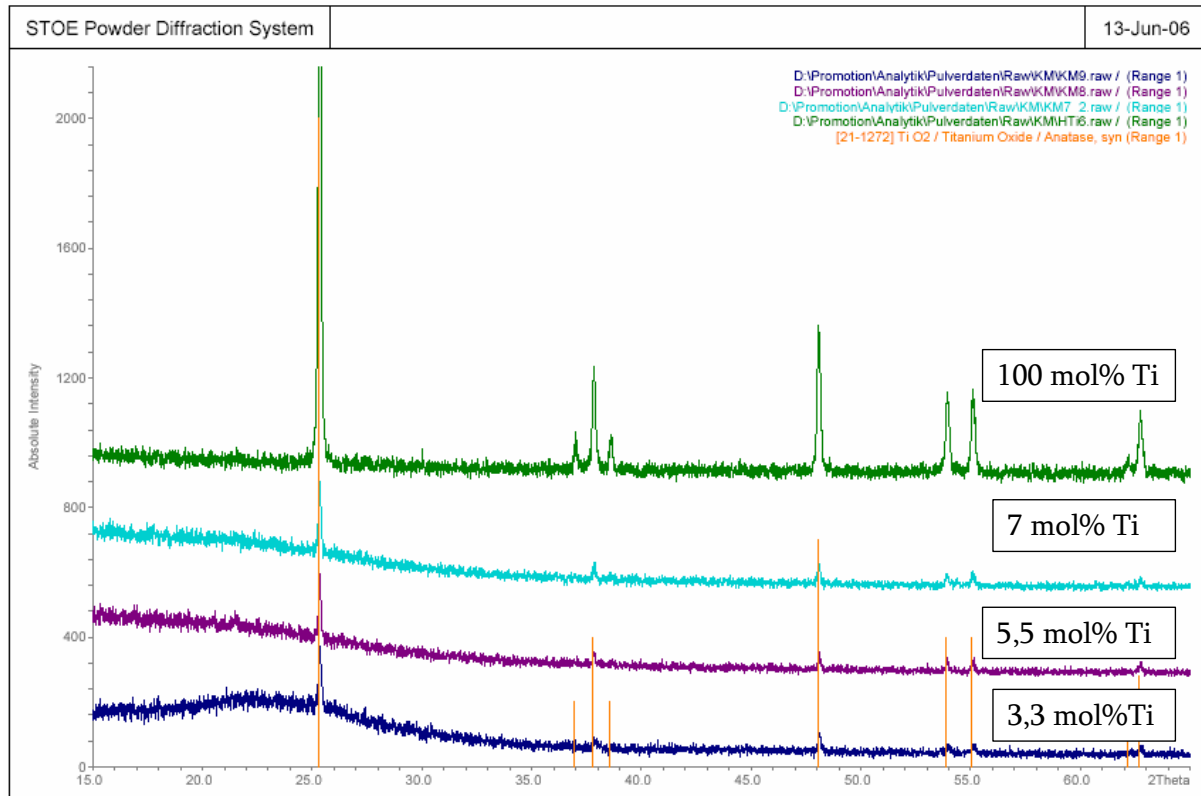


Abb. 11.10: Pulverdiffraktogramme von KM7 bis 9 und einer TiO₂-Referenz

Die Intensitäten der Reflexe von KM7, 8 und 9 sind sehr ähnlich und im Vergleich zur Referenz, einem mittels des CVS-Verfahrens dargestellten TiO₂, sehr gering. Laut EDX-Analyse liegen die Werte für die Titangehalte dieser Proben nah beieinander, was sich durch die ähnlichen Reflexintensitäten qualitativ zu bestätigen scheint.

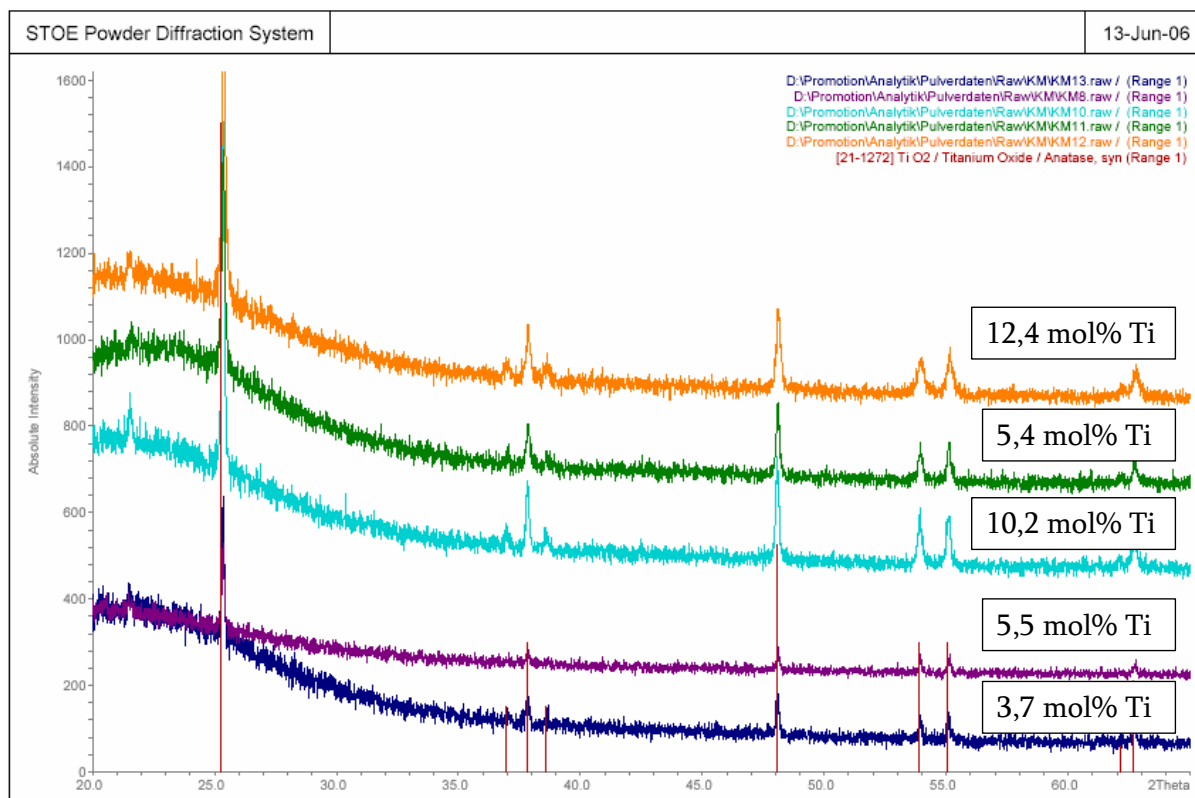


Abb. 11.11: Pulverdiffraktogramme von KM8, 10, 11, 12 und 13

Abbildung 11.11 zeigt die Diffraktogramme der Proben der zweiten Versuchsreihe. Sie sind von unten nach oben nach aufsteigendem TiCl_4 -Gasphasenanteil bei den Versuchen geordnet. Anhand der Reflexintensitäten lässt sich dieser Verlauf nicht nachvollziehen. Die einzige Aussage, die getroffen werden kann, ist die, dass die TiO_2 -Anteile von KM8 und 13 geringer zu sein scheinen als die von KM10 und 12, wie es die EDX-Analysen zeigen. KM11 passt dabei nicht ins Bild, denn laut EDX-Analyse sollte der Titangehalt in etwa dem von KM8 entsprechen, die Reflexe treten aber eindeutig stärker hervor. Im Zusammenhang mit den möglichen Fehlern bei der Elementanalyse über EDX, ist diese Diskrepanz jedoch nicht zu überbewerten.

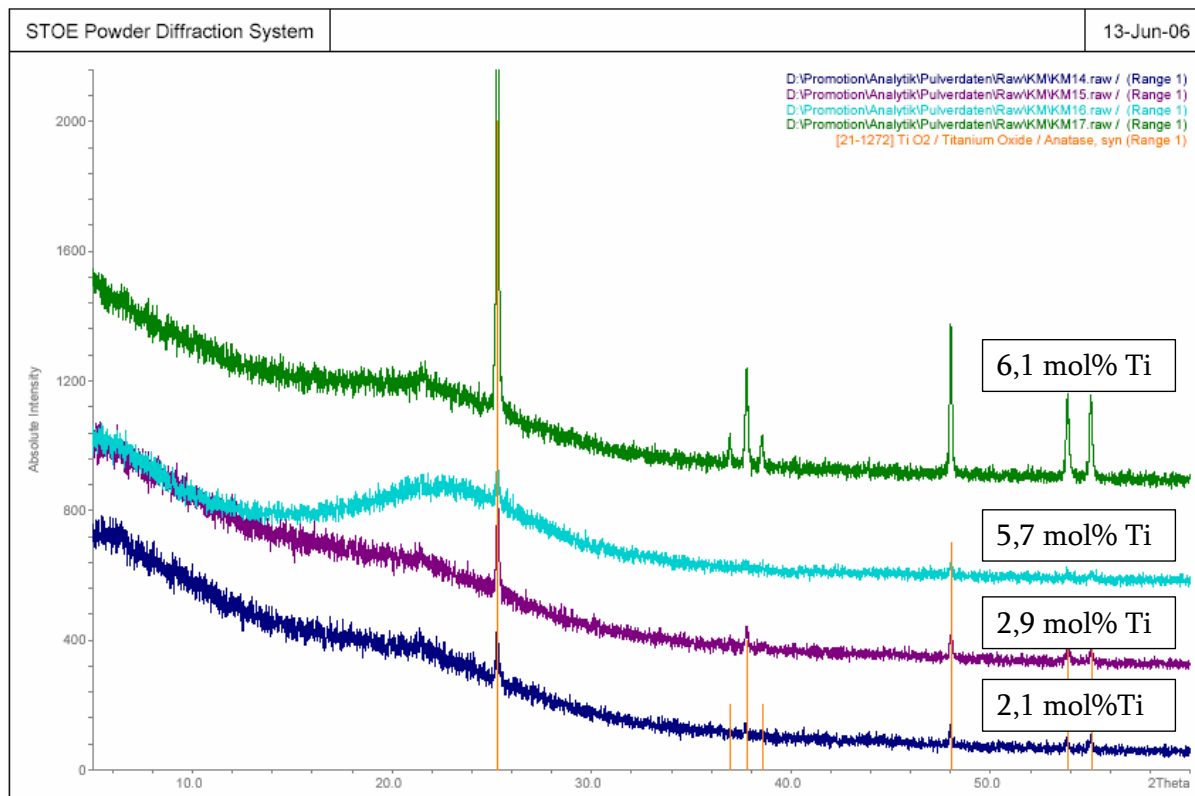


Abb. 11.12: Pulverdiffraktogramme von KM14 bis 17

Mit Ausnahme von KM16 lässt sich der Verlauf der Reflexintensitäten in der Reihe KM14 bis 17 mit den EDX-Ergebnissen korrelieren. Die TiO_2 -Anteile in den Proben, scheinen nach optischem Eindruck von KM14 zu 17 anzusteigen. Der Grund für die kaum vorhandenen Reflexe bei KM16 ist unklar.

Anhand der Pulverdiffraktogramme allein lässt sich also lediglich die Existenz von TiO_2 nachweisen. Weitere Aussagen scheinen sich aus ihnen nicht zu ergeben. In Verbindung mit den REM-Aufnahmen lässt sich allerdings festhalten, dass auch bei den Proben mit den am stärksten ausgeprägten Reflexen keine typischen TiO_2 -Partikel zu beobachten sind. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die TiO_2 -Partikel in die CSN-Martix eingebettet sind.

Da die bisherigen Analysen jedoch nur indirekte Aussagen lieferten, wurde von KM7 zusätzlich eine TEM-Analyse durchgeführt. Dabei wurde diese Probe gewählt, da die Partikel in einer für die TEM-Analyse noch möglichen Größe liegen und Informationen bezüglich der photokatalytischen Aktivität vorliegen, auf die im Anschluss an die Beschreibung der optischen Eigenschaften eingegangen wird.

Die TEM-Untersuchung ergab, dass die Probe von KM7 zum Großteil aus CSN-Partikeln besteht. Es wurden aber auch Partikel beobachtet, bei denen ein TiO_2 -Kern mit einem CSN-Mantel umgeben ist, wie auf den folgenden Abbildungen zu sehen.

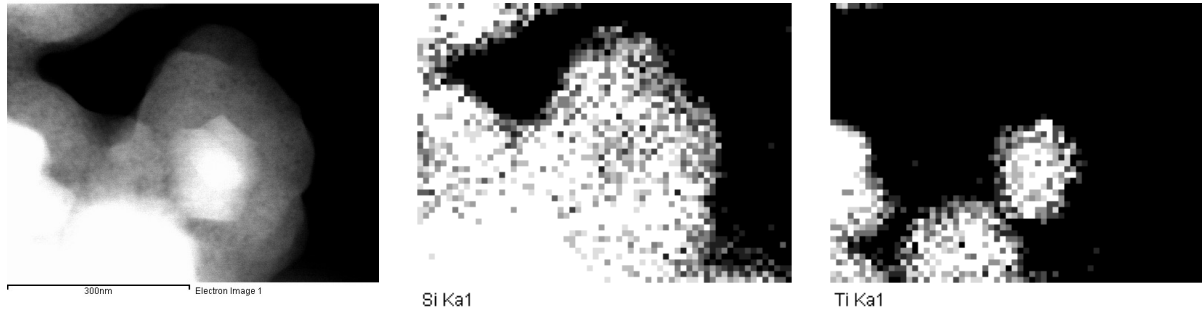


Abb. 11.13: TEM-Dunkelfeldaufnahme eines Kern-Mantel-Partikels (links); Verteilung von Si (Mitte); Verteilung von Ti (rechts)

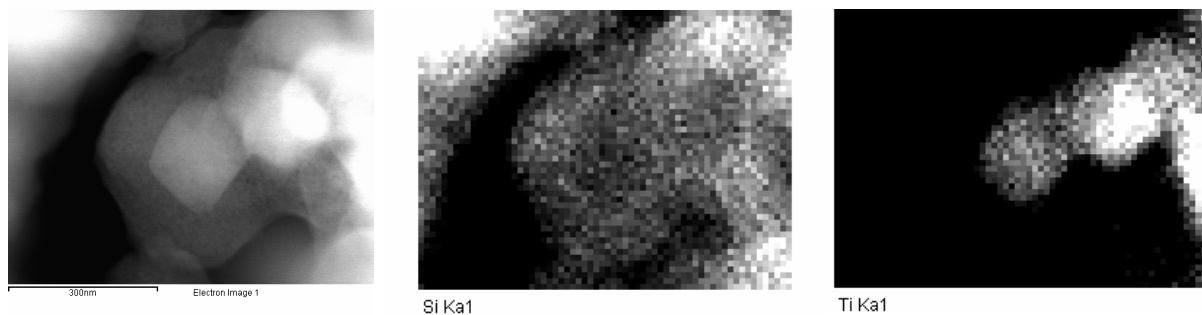


Abb. 11.14: TEM-Dunkelfeldaufnahme eines Kern-Mantel-Partikels (links); Verteilung von Si (Mitte); Verteilung von Ti (rechts)

Abbildung 11.14 zeigt ein Partikel, das aus einem TiO_2 -Kern mit einem Durchmesser von ca. 160 nm und einer ca. 100 nm dicken CSN-Hülle besteht. Auf Grund des Aufwands bei den TEM-Analysen, kann diese nur an wenigen ausgewählten Proben vorgenommen werden. Die Existenz von Kern-Mantel-Partikeln konnte exemplarisch bewiesen werden, womit auch gezeigt wurde, dass die Ummantelung prinzipiell möglich ist.

Optische Eigenschaften Die UV/Vis-Spektren dieser Proben sollten eher denen eines Gemenges von CSN und TiO_2 (Abb. 4.16) entsprechen, als denen von Mischphasen-Partikeln (Abb.4.15), bei denen eine Verschiebbarkeit der Absorptionskante in Abhängigkeit der Elementverteilung zu beobachten war. Am Beispiel der Versuche KM14 bis 17 ist der Verlauf der UV/Vis-Spektren im folgenden Diagramm dargestellt.

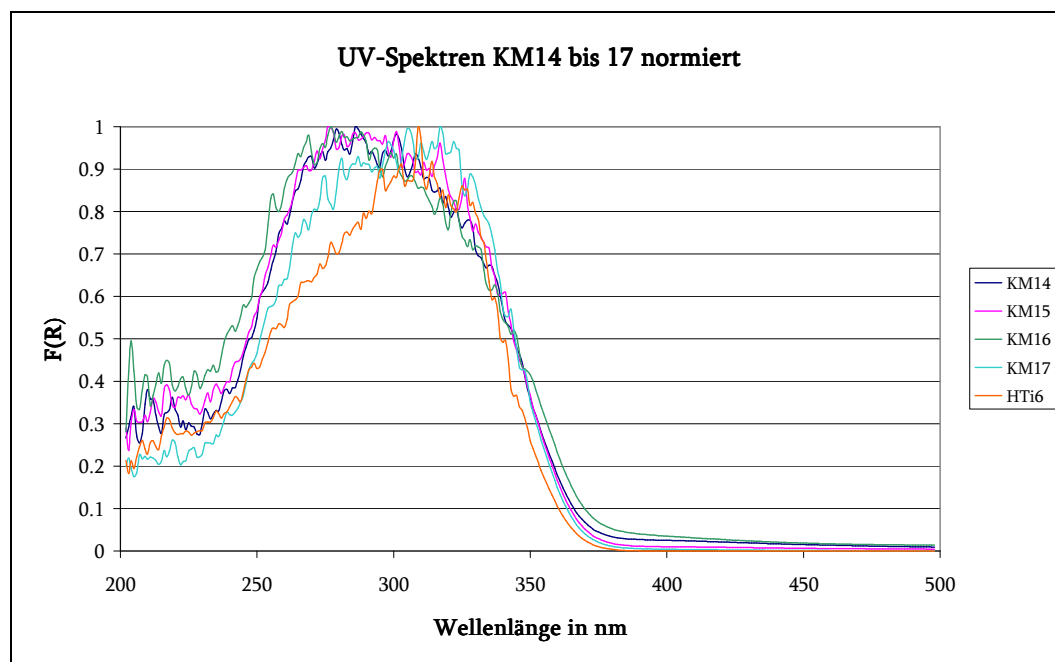


Abb. 11.15: UV-Spektren von KM14 bis 17

Es ist zu sehen, dass die Absorptionskanten der Proben von KM14 bis 17 sehr gut mit der Kante der Referenz aus reinem TiO_2 übereinstimmen. Der Verlauf entspricht somit den zuvor beschriebenen Erwartungen; es ist keine Verschiebung der Absorptionskante zu beobachten. Demnach liegen Titandioxid und CSN nebeneinander vor und bilden keine $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2\text{:Cl}$ -Mischphase.

Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität KM7 wurde, wie oben erwähnt, auf die photokatalytischen Eigenschaften der Partikel untersucht. Dabei wurde die Zersetzung von Dichloressigsäure in einer wässrigen Suspension der Partikel unter Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 320 nm betrachtet [13]. Sollten nicht alle Titandioxidpartikel umhüllt und so durch die CSN-Schicht vor dem Kontakt mit der Dichloressigsäure geschützt sein, muss diese nach und nach zersetzt werden. Nach vier

Stunden Bestrahlung konnte jedoch noch keine Zersetzung der Essigsäure beobachtet werden. Bei allen anderen photokatalytisch aktiven Substanzen, zeigte sich nach dieser Zeit ein deutlicher Abbau. Es konnte somit keinerlei photokatalytische Aktivität nachgewiesen werden

11.3 Fazit

Anhand der REM-Aufnahmen der Partikel nach erster und zweiter Reaktionsstufe in Verbindung mit dem Nachweis der Existenz von TiO_2 über Röntgendiffraktometrie, wurde vermutet, dass die entstandenen Titandioxidpartikel in eine CSN-Matrix eingebettet sind. Allerdings konnte erst durch die exemplarische TEM-Analyse von KM7 die Existenz von Kern-Mantel-Partikeln beweisen und damit zeigen, dass es möglich ist, diese darzustellen.

Darin besteht aber auch das Problem: TEM-Analysen sind sehr teuer und können kaum als Standardanalyseverfahren eingesetzt werden. Das macht es schwierig, dieses Verfahren zu optimieren, was im Hinblick auf eventuelle Applikationen mit Sicherheit nötig wäre.

Anorganische Feststoffe wie TiO_2 kommen in vielen anorganisch/organischen Kompositmaterialien als Verstärkerfüllstoff oder UV-Schutzmittel zum Einsatz. Hier ist die photokatalytische Aktivität des TiO_2 unerwünscht, denn sie führt bei Sonneneinstrahlung im Laufe der Zeit zur Zersetzung der organischen Matrix. In [30] werden nasschemisch hergestellte Titandioxidpartikel mit einer Siliciumdioxidhülle beschrieben, die als UV-Schutzmittel in Cremes eingesetzt werden, welche sich durch die Hüllen um die kantigen TiO_2 -Partikel sehr weich anfühlen sollen. Das hier beschriebene Verfahren stellt eine Alternative hierzu dar.

Es wäre sinnvoll, die Möglichkeit der direkten Synthese von Kern-Mantel-Partikeln auch auf weitere Systeme zu übertragen und nach Möglichkeit so zu optimieren, dass es gelingt, die Größe des Kerns und die Dicke der Hülle nach Belieben einzustellen. Es wäre beispielsweise interessant, wenn es gelänge permanentmagnetische Partikel mit einer CSN-Hülle zu synthetisieren. Auf diesen könnte, auf Grund der einfachen Modifizierbarkeit der Partikeloberflächen, durch Substitution der kovalent gebundenen Chloratome, ein Wirkstoff verankert werden. Solche Partikel könnten dann im Körper durch Anlegen eines Magnetfeldes an eine bestimmte Stelle gebracht werden, wo der Wirkstoff freigesetzt werden und lokal seine Wirkung entfalten kann.

12 Beschichtung von Pigmentpartikeln

Die Beschichtung von Pigmentpartikeln aus der Gasphase wurde in Kooperation mit der Firma Merck® untersucht. Daher wurden die Versuche in einer Technikumanlage auf dem Gelände von Merck in Darmstadt durchgeführt.

Die Versuche sollten grundlegende Kenntnisse über das Aufbringen von oxidischen Schichten auf vorgegebene Pigmentpartikel im Wirbelschichtreaktor erbringen. Beispielhaft sollten CSN- bzw. Zinndioxidschichten aufgebracht werden. SnO_2 war von Interesse, da es die Möglichkeit bietet, es durch Dotierung mit Antimon oder Fluorid elektrisch leitfähig zu machen [31]. Sollte es daher gelingen, eine SnO_2 -Schicht abzuscheiden, so könnte dies entweder gleich bei der Erzeugung oder im Nachhinein entsprechend dotiert werden, wodurch sich elektrisch leitfähige Pigmente darstellen ließen.

Die Grundlage für die Erzeugung einer Schicht um die Pigmentpartikel ist die heterogene Keimbildung. Diese wurde bereits im Theorieteil beschrieben (s. Abschnitt 2.1.3).

Allerdings ist auf Grund der eingesetzten Pigmente, die eine oxidische Oberfläche haben, auch noch eine andere Art des Schichtwachstums denkbar. Nach [32] gelingt es nämlich, die auf der Oberfläche von Oxiden befindlichen OH-Gruppen mit SiCl_4 bzw. SnCl_4 in entsprechende Ankergruppen des Typs O-SiCl₃ bzw. O-SnCl₃ zu überführen. Es wäre denkbar, dass solche Gruppen als Wachstumszentren für die Bildung der Oxidschichten dienen. Sollten diese sehr dicht auf der Pigmentoberfläche angesiedelt sein, könnten sich eventuell zunächst punktförmige Aufwachsungen durch die räumliche Nähe im Zuge ihres Wachstums zu einer dichten Schicht verbinden.

12.1 Durchgeführte Versuche

Die Versuche wurden in Apparatur V durchgeführt; die allgemeine Versuchsdurchführung ist Abschnitt 3.1.5 zu entnehmen.

Zunächst wurden diverse Vorversuche durchgeführt, um einige Syntheseparameter festzulegen. Auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Zeit wurden einige

apparative Einstellungen für alle Versuche gewählt, die unter Umständen einen Einfluss auf die Produktbeschaffenheit haben könnten. Dies betrifft die Einstellung des Rütteltisches, der eine Kanalbildung innerhalb der Pigmentmasse verhindern soll und den eingestellten Gasstrom (Sauerstoff), der auf 50 L/h geregelt wurde, um eine gute Durchmischung der Pigmentmasse zu erreichen. Bei diesem Volumenstrom konnte eine Ausdehnung der Schüttung beobachtet werden, was charakteristisch für eine Wirbelschicht ist. Auf Grund der Wahl eines konstanten Volumenstroms und der Tatsache, dass lediglich ein einziges Gas zum Betreiben des Reaktors zugeführt werden konnte, ergab sich als einzige Möglichkeit, die Konzentration der Vorläuferverbindung in der Gasphase zu variieren, die Änderung des Dampfdrucks.

Da die Temperatur einen sehr großen Einfluss bei der heterogenen Keimbildung hat, wurde innerhalb einer Versuchsreihe zumeist unter Konstanthaltung der anderen Parameter lediglich die Temperatur variiert. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Syntheseparameter angegeben.

Tab. 12.1: Syntheseparameter der Versuche zur Beschichtung von Pigmentpartikeln

Versuche	Temperaturbereich in °C	eingesetztes Pigment	$p(\text{SiCl}_4)$ in mbar	Reaktionsdauer in min	eingesetzte Pigmentmasse in g
WS1 - 6	875 – 925	Fe ₂ O ₃ auf Glimmer	ca. 50	45	50
WS7 – 9	920 – 930	Fe ₂ O ₃ auf Glimmer	ca. 100	45	50
WS10, 11	900 – 925	Fe ₂ O ₃ auf Glimmer	ca. 100	45	100
WS14 – 16	880 – 920	TiO ₂ auf Glimmer	ca. 100	45	100
WS28 - 30	800 – 850	TiO ₂ auf Glimmer	ca. 290	30 – 60	100
Versuche	Temperaturbereich in °C	eingesetztes Pigment	$p(\text{SnCl}_4)$ in mbar	Reaktionsdauer in min	eingesetzte Pigmentmasse in g
WS18 – 23	600 – 850	N-Glimmer	ca. 30	60	50
WS24 - 27	600 - 850	N-Glimmer	ca. 30	120	25

Bei einzelnen Versuchen kam es zu geringen Abweichungen des einen oder anderen Parameters von den anderen Versuchen. Daher ist im Anhang eine detailliertere Tabelle zu finden (Abschnitt 15.8).

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, wurden verschiedene Pigmente eingesetzt. Um die Informationen, die aus den REM-Aufnahmen gewonnen werden besser interpretieren zu können, wurden die eingesetzten Pigmente jeweils für eine gewisse Zeit im Sauerstoffstrom auf hohe Temperaturen erhitzt. Dadurch sollten eventuell auftretende Effekte ausgemacht werden, die nur auf Grund der thermischen Behandlung, durch Unterschiede der Ausdehnungskoeffizienten bei den vorbeschichteten Pigmenten

(Fe_2O_3 auf Glimmer und TiO_2 auf Glimmer) oder durch mögliche Abrieberscheinungen der Pigmentpartikel durch das Verwirbeln im Reaktor auftreten.

12.2 Ergebnisse

Die Pigmentpartikel, die mit CSN beschichtet werden sollten, wurden nur rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Auf Grund des Einsatzes von Pigmenten auf Glimmerbasis, erschienen EDX-Analysen nicht sinnvoll, da Glimmer ein Schichtsilikat ist und somit viel Silicium enthält.

Die Pigmentpartikel, auf denen SnO_2 abgeschieden werden sollte, konnten zusätzlich zum REM auch mittels Pulverdiffraktometrie untersucht werden, da SnO_2 im Gegensatz zu CSN nicht amorph ist und somit über Röntgenbeugung charakterisiert werden kann.

Zunächst werden die nur thermisch behandelten Pigmente gezeigt. Anschließend werden die REM-Aufnahmen der CSN-Beschichtungsversuche interpretiert, bevor die Produkte der Versuche zur SnO_2 -Beschichtung elektronenoptisch und röntgenographisch analysiert werden.

Referenzversuche Wie bereits erwähnt, kamen drei verschiedene Pigmente bei den Beschichtungsversuchen zum Einsatz: Fe_2O_3 auf Glimmer, TiO_2 auf Glimmer und N-Glimmer. Das „N“ steht dabei für eine bestimmte Partikelgröße des Glimmers. Die folgenden Abbildungen zeigen typische Pigmentpartikel nach ihrer thermischen Behandlung im Sauerstoffstrom in der Wirbelschicht.

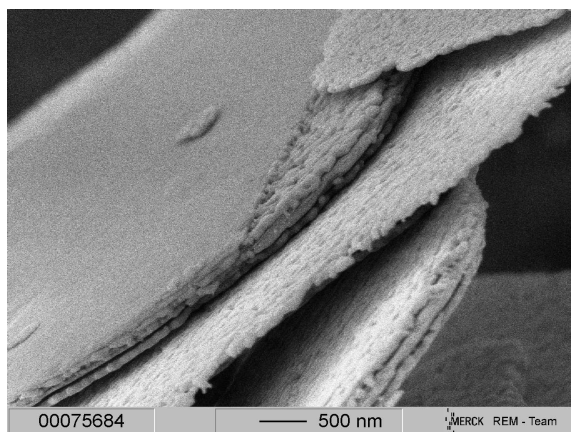


Abb. 12.1: REM-Aufnahme von Fe_2O_3 /Glimmer

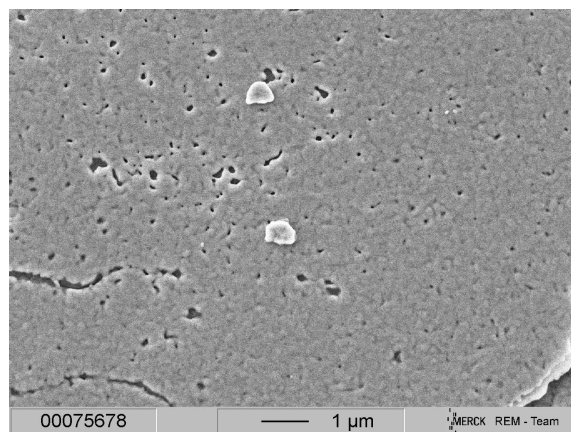


Abb. 12.2: REM-Aufnahme von Fe_2O_3 /Glimmer

An den Kanten der Pigmentpartikel lässt sich gut die Schichtstruktur erkennen. Die äußere Eisenoxidschicht ist relativ glatt mit einigen kleineren Rissen und Löchern. Vereinzelt zeigen sich kleinere Partikel auf den Oberflächen der Pigmente, die vermutlich durch den in der Wirbelschicht auftretenden Abrieb entstehen.

Bei den mit Titandioxid beschichteten Pigmentpartikeln ist die äußere Schicht nicht so glatt. Sie besteht vielmehr aus vielen kleinen, dicht aneinander gelagerten TiO_2 -Partikeln.

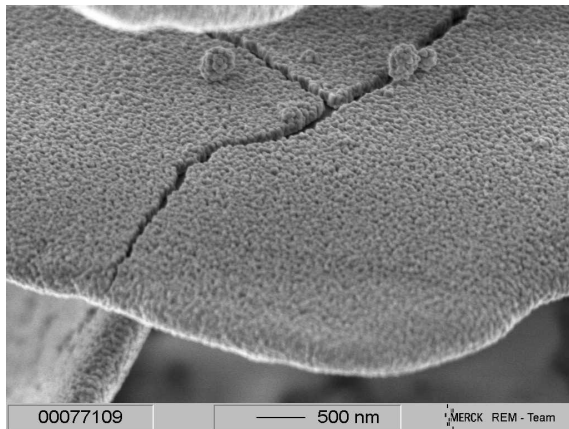


Abb. 12.3: REM-Aufnahme von TiO_2 /Glimmer

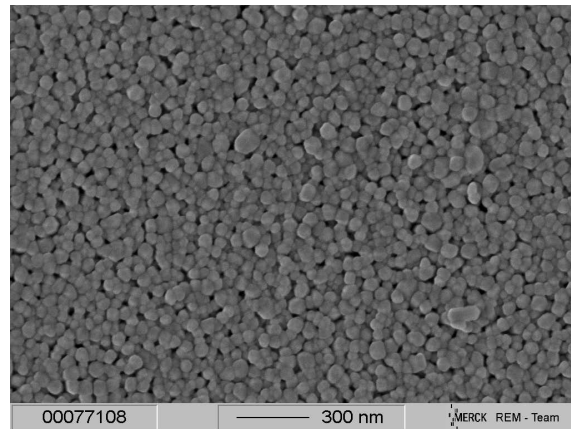


Abb. 12.4: REM-Aufnahme von TiO_2 /Glimmer

Auch hier lassen sich nach thermischer Behandlung in der Wirbelschicht Risse der TiO_2 -Schicht ausmachen. Es treten zudem vereinzelt Teilchen auf, die wie Aggregate der TiO_2 -Partikel aussehen, aus denen sich die äußere Pigmentschicht zusammensetzt.

Die Glimmeroberfläche ist sehr glatt, an einigen Stellen lässt sich der Schichtaufbau sehr gut erkennen. Auch hier kommt es zum vereinzelt Auftreten von kleinen Bruchstücken auf Grund des Abriebs.

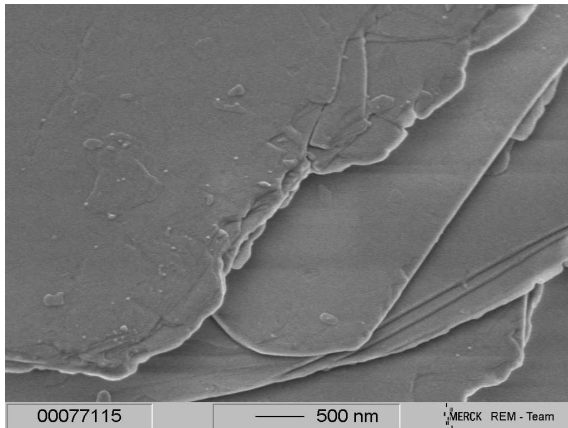


Abb. 12.5: REM-Aufnahme von N-Glimmer

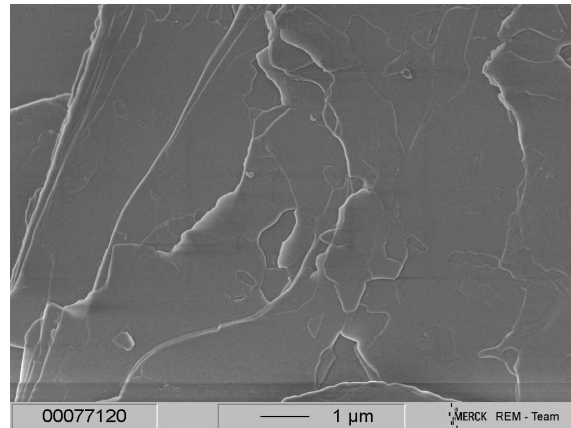


Abb. 12.6: REM-Aufnahme von N-Glimmer

Bei den jeweils eingesetzten Pigmenten zeigen sich einheitliche Bilder, so dass das Auftreten fremdartiger Strukturen gut zu sehen sein sollte.

CSN-Beschichtungsversuche Bei den Versuchen WS1 bis 11, also die, bei denen die Fe_2O_3 /Glimmer-Pigmente zum Einsatz kamen, zeigt sich ein recht einheitliches Bild. Bei den Proben aller Versuche sind Pigmentpartikel zu sehen, die mit CSN-artigen Strukturen in Partikelform oder in Form von aggregierten Partikeln belegt sind. Es folgen einige Abbildungen in denen dies gezeigt ist.

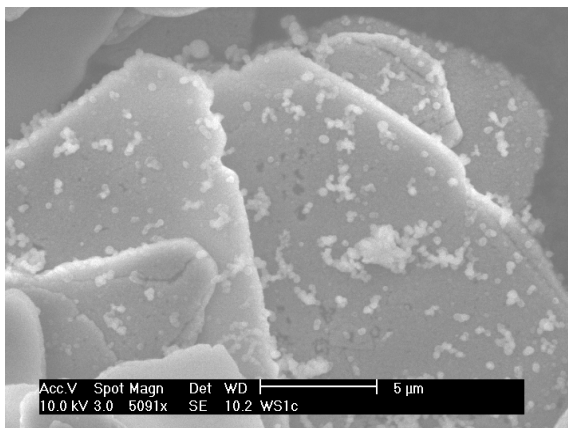


Abb. 12.7: REM-Aufnahme von WS1

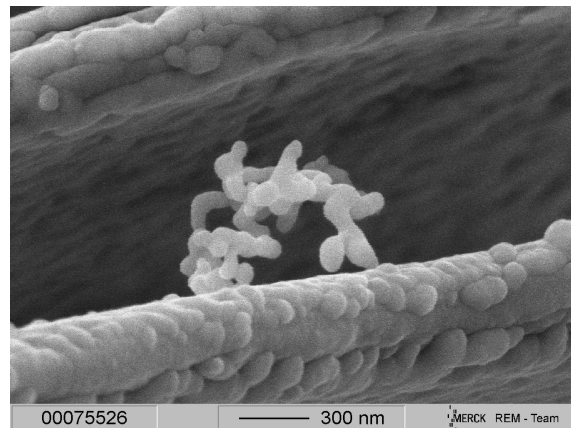


Abb. 12.8: REM-Aufnahme von WS3

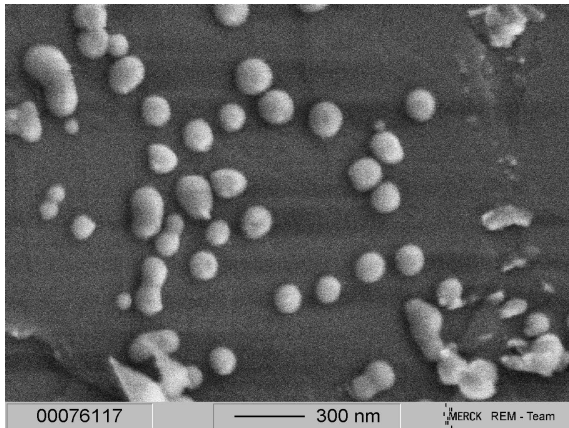


Abb. 12.9: REM-Aufnahme von WS5

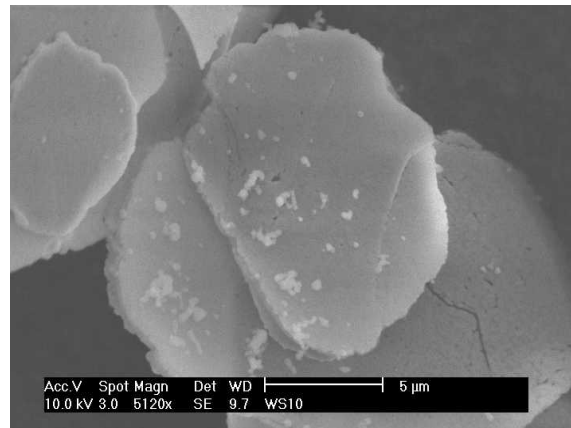


Abb. 12.10: REM-Aufnahme von WS10

Das Auftreten dieser Aufwachsungen nimmt eindeutig mit steigender Temperatur und steigender SiCl_4 -Konzentration zu. Bei den Versuchen WS7 bis 9 wurde in der Nähe der Partikelbildungstemperatur von CSN-Partikeln gearbeitet, im Falle von WS8 sogar darüber. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen REM-Aufnahmen dieser Proben.

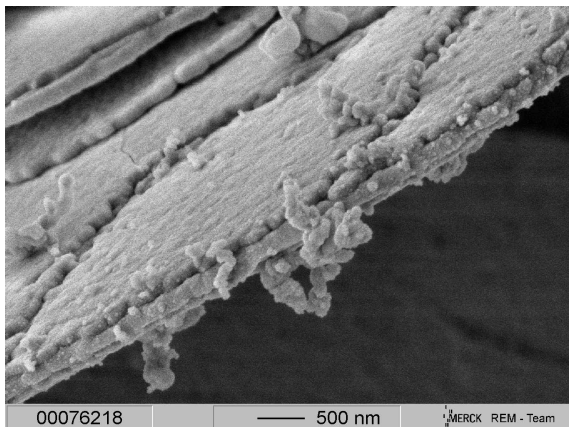


Abb. 12.11: REM-Aufnahme von WS7

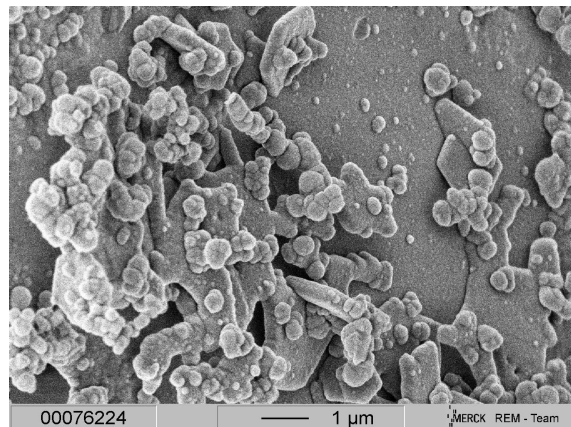


Abb. 12.12: REM-Aufnahme von WS8

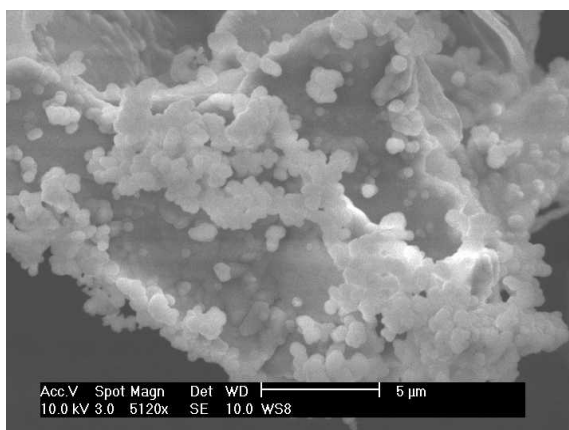


Abb. 12.13: REM-Aufnahme von WS8

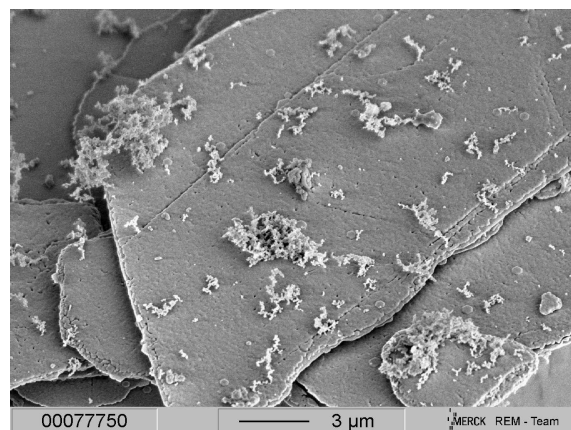


Abb. 12.14: REM-Aufnahme von WS9

Bei den Proben der Versuche WS7 und 9 zeigt sich der beschriebene Effekt, nämlich dass die CSN-Partikel und Aggregate verstärkt auftreten. Am stärksten ist dies bei WS8 der Fall, wobei sich die äußere Schicht der Pigmente teilweise sehr stark abbaut. Allein der Reaktionstemperatur von 930 °C kann dieser Effekt nicht zugeschrieben werden, da bei Versuch WS9 lediglich 5 °C tiefer gearbeitet wurde. Ob das Arbeiten im Bereich der spontanen Keimbildung und die damit verbundene erhöhte Chlorkonzentration einen Einfluss haben, ist fraglich. Bei der Reaktionstemperatur liegt das Gleichgewicht der Reaktion zur Bildung von FeCl_3 aus Fe_2O_3 und Chlor eindeutig auf der Seite des Eisenoxids ($\ln(K) = -6,6$). Nach optischem Eindruck scheint es so zu sein, dass sich die durch homogene Keimbildung entstandenen CSN-Partikel zum Teil auch auf den Oberflächen der Pigmentpartikel absetzen.

Bei keinem der Versuche von WS1 bis 11 konnte eine aufgewachsene CSN-Schicht nachgewiesen werden.

Bei der Verwendung der Pigmentpartikel mit einer TiO_2 -Schicht (WS14 bis 16 und WS28 bis 30), konnten die eben beschriebenen Aufwachsungen ebenfalls beobachtet werden.

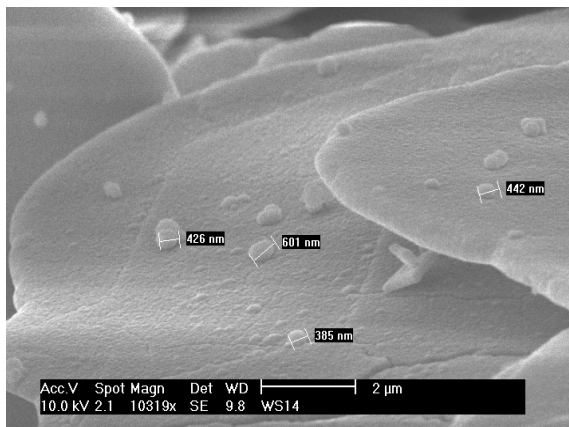


Abb. 12.15: REM-Aufnahme von WS14

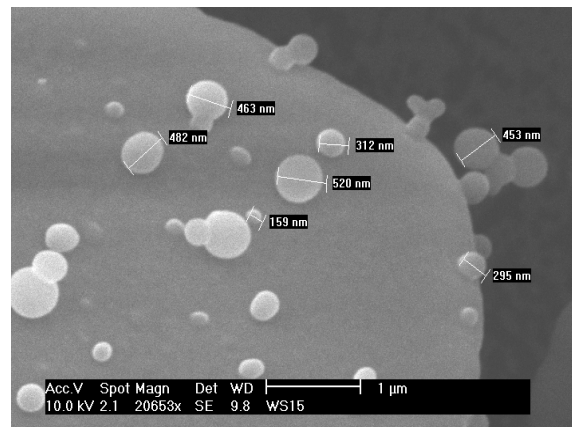


Abb. 12.16: REM-Aufnahme von WS15

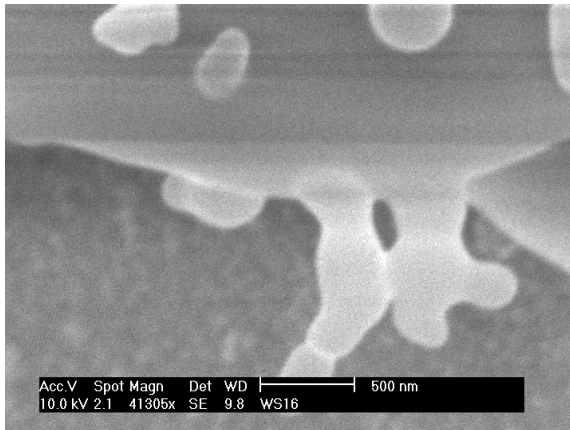


Abb. 12.17: REM-Aufnahme von WS16

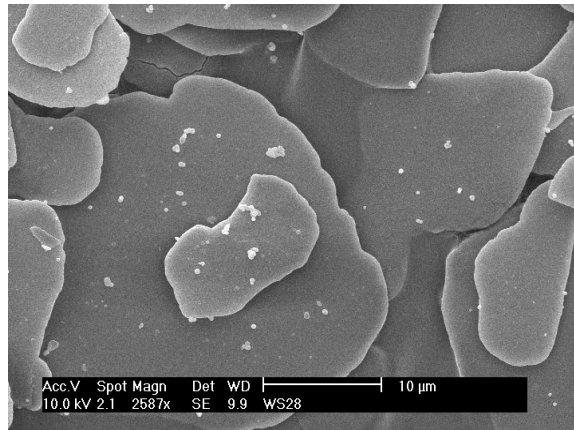


Abb. 12.18: REM-Aufnahme von WS28

Allerdings waren diese weitaus weniger verbreitet als in den Versuchen WS1 bis 11. Dafür waren noch andere Formen von Aufwachsungen zu sehen. Diese sind auf den folgenden Abbildungen gezeigt.

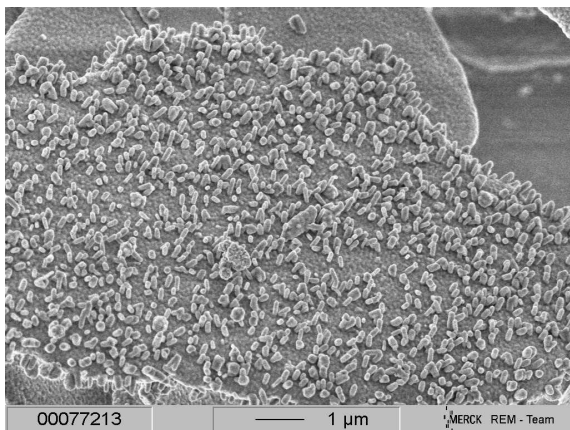


Abb. 12.19: REM-Aufnahme von WS16

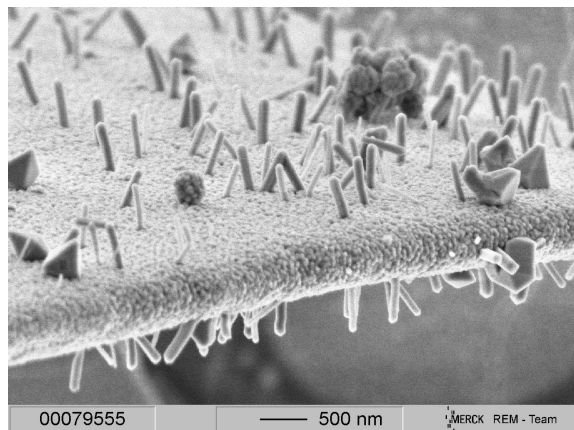


Abb. 12.20: REM-Aufnahme von WS29

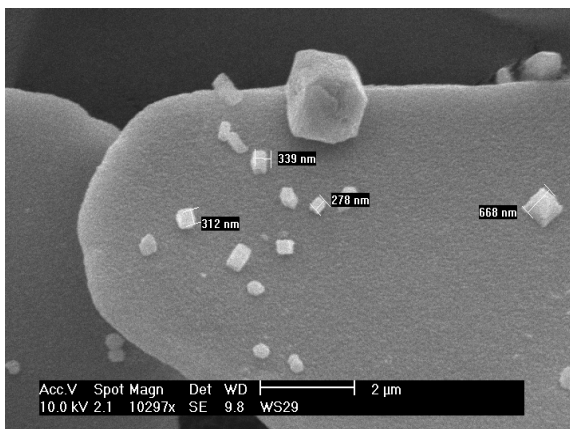


Abb. 12.21: REM-Aufnahme von WS29

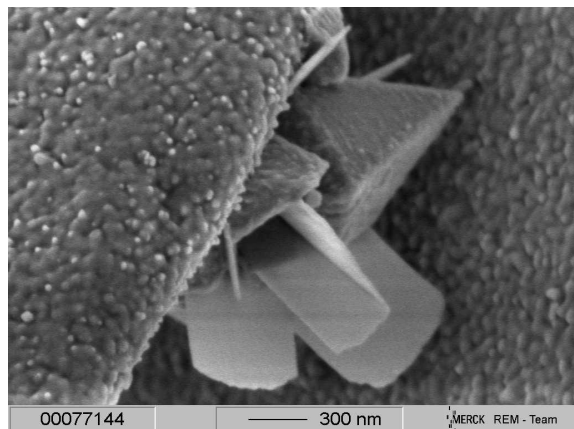


Abb. 12.22: REM-Aufnahme von WS30

Wie zu erkennen ist, weichen die gezeigten Aufwachsungen deutlich von den runden Formen der CSN-Strukturen ab. Zum Teil erinnern diese Teilchen an die mittels des CVS-Verfahrens dargestellten TiO_2 -Partikel (Abb. 12.21), es treten aber auch stäbchenförmige Aufwachsungen (Abb. 12.20) und andere Formen (Abb. 12.22) auf.

Thermodynamische Rechnungen zeigen, dass das SiCl_4 zum Teil mit dem Titandioxid der Pigmentschicht unter Bildung von TiCl_4 reagiert. Dieses sollte dann sofort nach der Bildung mit dem Sauerstoff im Reaktionsraum weiterreagieren, und so im Sinne einer CVD die gezeigten Kristallite auf den Pigmentoberflächen bilden. Diese mit TiO_2 -Kristalliten bewachsenen Pigmentpartikel treten bei den Versuchen WS28 bis 30 häufiger auf. Da bei diesen Versuchen der SiCl_4 -Dampfdruck gegenüber den Versuchen WS14 bis 16 etwa um den Faktor drei höher war, scheint sich diese Theorie zu bestätigen.

Das Vorhandensein dieser Aufwachsungen beschränkt sich meist auf wenige Pigmentpartikel, die dann aber sehr dicht bewachsen sind. Dieser Sachverhalt könnte auf Inhomogenitäten bei der Wärmeübertragung hindeuten. Bei der theoretisch angenommenen Reaktion des SiCl_4 mit dem TiO_2 handelt es sich um eine Reaktion, die an der Pigmentoberfläche stattfindet. Somit muss das reagierende Pigment die nötige Reaktionstemperatur aufweisen.

Es könnte aber auch ein Indiz für eine nicht ideale Durchmischung der Wirbelschicht sein, denn wenn es schlechter durchmischte Bereiche innerhalb der Reaktionsmasse gibt, werden diese weniger reagieren als die besser durchmischten. Anhand der Analysen kann allerdings keine eindeutige Erklärung gefunden werden.

Die Versuche zur CSN-Beschichtung der Glimmerpartikel mit Eisenoxidschicht zeigen die prinzipielle Möglichkeit der Aufwachsung CSN-artiger Strukturen. Dies gelingt jedoch allenfalls punktuell. Der Großteil des umgesetzten SiCl_4 scheidet sich in Form aggregierter CSN-Partikel ab. Die erreichte Abscheidung ist allerdings noch weit davon entfernt einer dichten Schicht zu entsprechen. Die Beschichtungsversuche auf Glimmerpigmenten mit einer Titandioxidschicht zeigen bezüglich der Abscheidung von CSN, ein analoges Verhalten zu den vorangegangenen Versuchen (WS1 bis WS11). Das Aufwachsen vollzieht sich allenfalls punktuell, das meiste abgeschiedene CSN tritt aber auch in Form von angelagerten Aggregaten auf. Dies ist bevorzugt bei den Versuchen WS14 bis WS16 zu sehen.

Die Versuche mit erhöhter SiCl_4 -Konzentration (WS28 bis WS30) zeigen ein etwas anderes Verhalten. Es sind kaum CSN-artige Strukturen zu sehen, dafür aber in

verstärktem Maße stäbchenförmige Aufwachsungen, bei denen es sich vermutlich um TiO_2 handelt.

Im Hinblick auf die Abscheidung einer CSN-Schicht wäre es unter Umständen sinnvoll bei noch höheren Temperaturen zu arbeiten, wie bei der Darstellung der Kern-Mantel-Partikel geschehen (Abschnitt 11). Allerdings wären dafür Pigmente auf Glimmerbasis ungeeignet, da der Glimmer bei zu hohen Temperaturen (ab ca. $930\text{ }^\circ\text{C}$) strukturellen Änderungen unterliegen kann.

SnO₂-Beschichtungsversuche Für die Versuche SnO₂ mittels des CVD-Verfahrens abzuschleiden wurde N-Glimmer als Pigment eingesetzt. Es wurden wie Tabelle 12.1 zu entnehmen ist zwei Versuchsreihen durchgeführt, wobei bei der zweiten (WS24 bis 27) mit der halben Pigmentmasse gearbeitet und die Reaktionszeit verdoppelt wurde. Da sich Zinndioxid nicht aus Zinntetrachlorid und Sauerstoff im Sinne einer CVS darstellen lässt, konnte auch keine Partikelbildungstemperatur bestimmt werden. Daher wurde mit einem breiteren Temperaturfenster als bei den CSN-Beschichtungsversuchen gearbeitet.

Die folgenden REM-Aufnahmen geben einen Überblick über die Versuche WS18 bis 23.

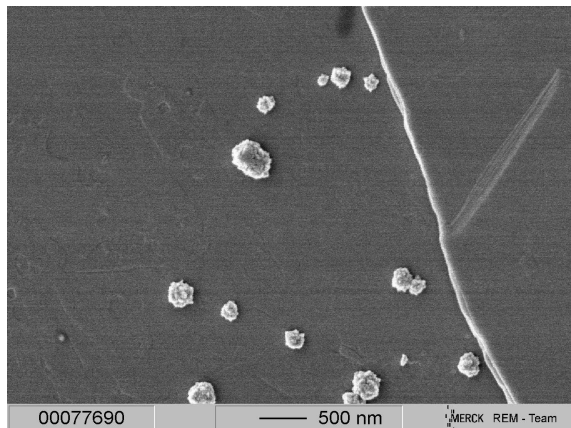


Abb. 12.23: REM-Aufnahme von WS18

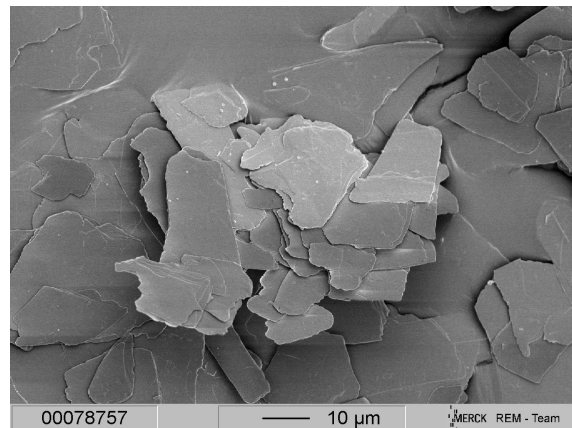


Abb. 12.24: REM-Aufnahme von WS20

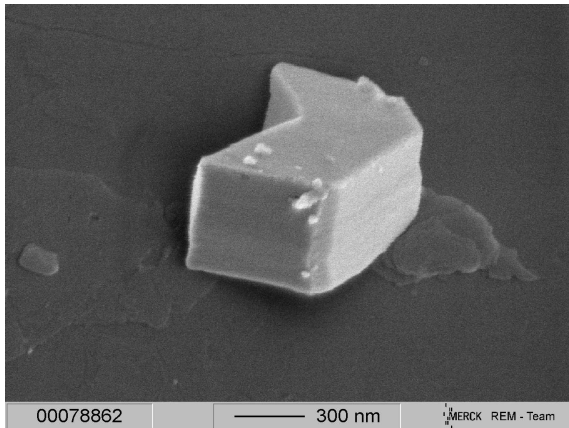


Abb. 12.25: REM-Aufnahme von WS21

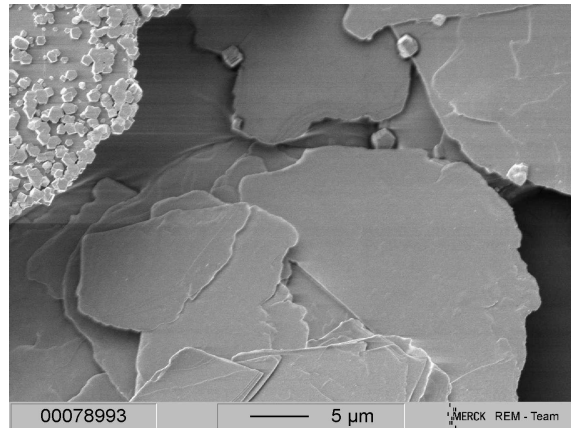


Abb. 12.26: REM-Aufnahme von WS22

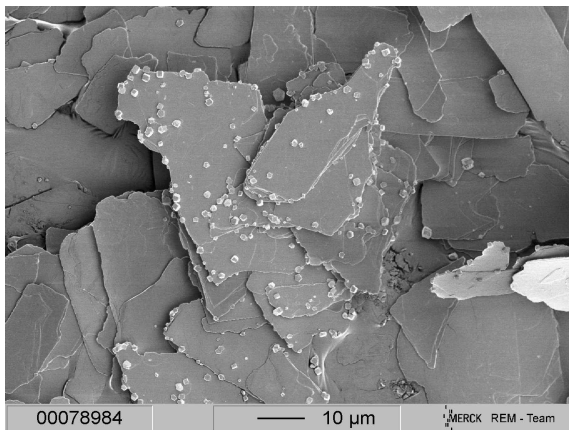


Abb. 12.27: REM-Aufnahme von WS22

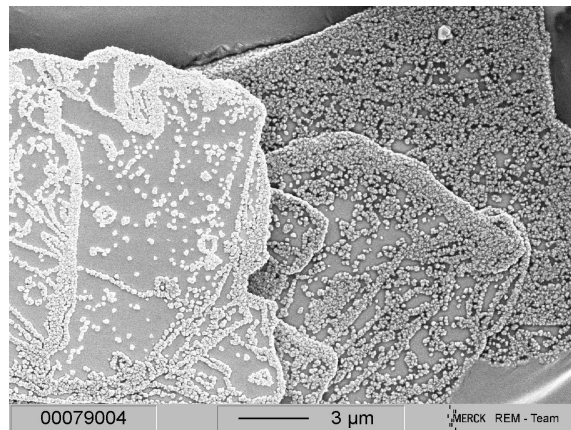


Abb. 12.28: REM-Aufnahme von WS23

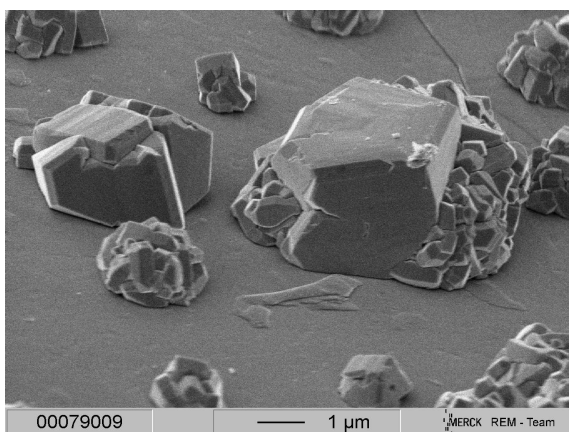


Abb. 12.29: REM-Aufnahme von WS23

Es ist zu beobachten, dass sich bei den Versuchen WS17 bis WS21 höchstens sehr vereinzelt kleinere Partikel auf den Glimmoberflächen abgesetzt haben. Bei WS22 sind einzelne Glimmerpartikel auszumachen, die eine sehr große Belegung mit SnO₂-

Partikeln aufweisen. Diese stark belegten Glimmerpartikel treten bei WS23 noch häufiger auf. Die abgeschiedenen SnO₂-Partikel haben einen gänzlich anderen Habitus als auf äquivalentem Wege dargestellte CSN-Partikel. Dies spricht dafür, dass Zinndioxid in kristalliner Form abgeschieden wurde, worauf später näher eingegangen wird.

In dieser Reihe zeigt sich der große Temperatureinfluss. Beim Übergang von 750 °C (WS21) auf 800 °C (WS22) vollzieht sich ein starker Anstieg der Belegung der Glimmerpartikel.

Des Weiteren zeigt sich sehr deutlich die im Theorieteil beschriebene Bevorzugung der heterogenen Keimbildung gegenüber der homogenen. Es gelingt hier einen Stoff auf einer Oberfläche abzuscheiden, der sich unter gleichen Bedingungen nicht in partikulärer Form bildet.

Die folgenden Abbildungen zeigen Pigmentpartikel der Versuche WS24 bis 27.

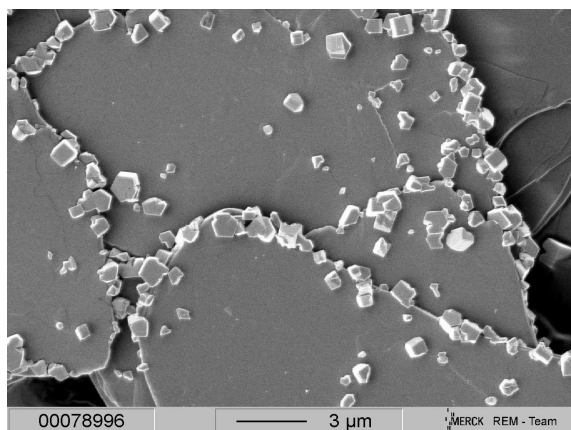


Abb. 12.30: REM-Aufnahme von WS24

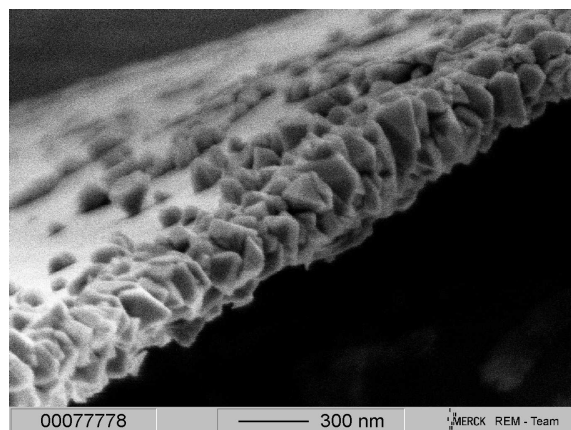


Abb. 12.31: REM-Aufnahme von WS25

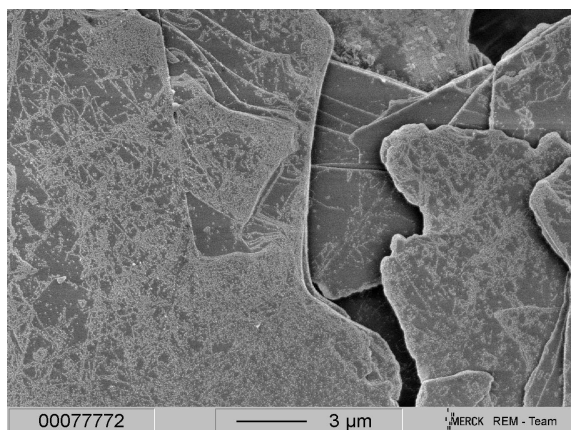


Abb. 12.32: REM-Aufnahme von WS25

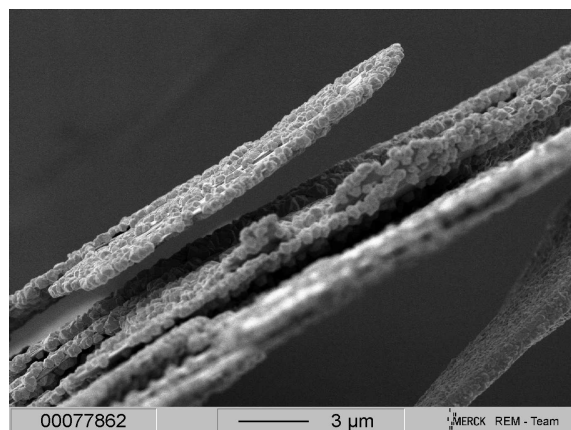


Abb. 12.33: REM-Aufnahme von WS26

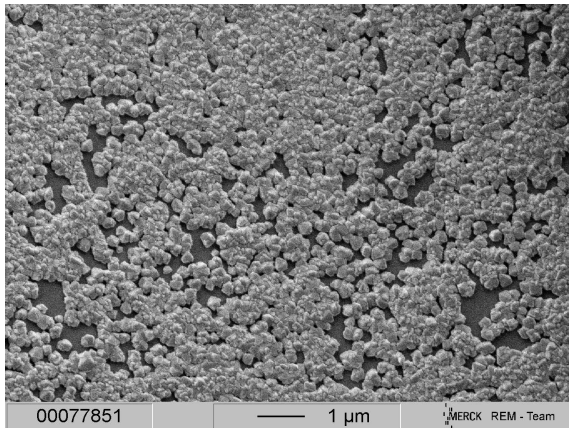


Abb. 12.34: REM-Aufnahme von WS26

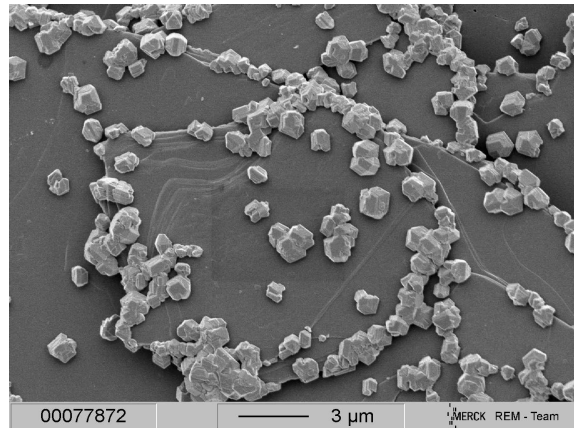


Abb. 12.35: REM-Aufnahme von WS27

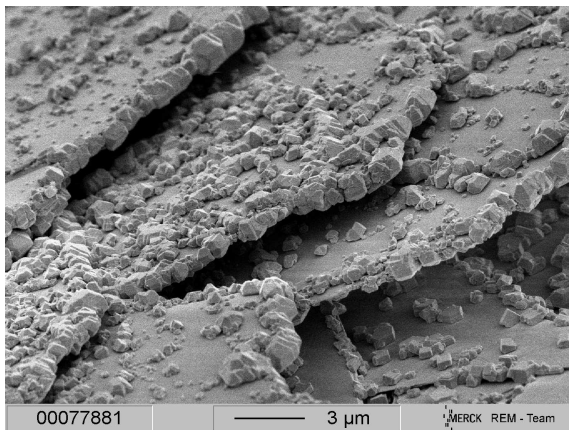


Abb. 12.36: REM-Aufnahme von WS27

Bei allen Versuchen dieser Reihe lassen sich vermehrt stark mit SnO_2 belegte Glimmerpartikel ausmachen. Die Verdoppelung der Reaktionszeit und die Halbierung der Glimmermasse zeigen somit einen deutlichen Effekt. In der vorangegangenen Reihe (WS17 bis 23) entstand der Eindruck, dass sich mit zunehmender Temperatur auch mehr SnO_2 -Partikel auf den Glimmeroberflächen abscheiden. Dieser Trend scheint sich nach elektronenoptischem Eindruck der vorliegenden REM-Aufnahmen in dieser Reihe nicht zu bestätigen. Die am dichtesten belegten Glimmerpartikel sind in der Probe von Versuch WS26 zu beobachten, der in dieser Reihe der Versuch mit der geringsten Reaktionstemperatur ($600\text{ }^\circ\text{C}$) war. Außerdem scheinen die beobachteten SnO_2 -Teilchen bei diesem Versuch im Schnitt kleiner und die Korngrößenverteilung einheitlicher zu sein. Im Hinblick auf eine möglichst großflächige Beschichtung scheinen in diesem Versuch die besten Ergebnisse erzielt worden zu sein. Die anderen Versuche dieser Reihe sind eher mit den Versuchen WS22 und WS23 zu vergleichen, sie weisen tendenziell aber mehr mit SnO_2 belegte Glimmerpartikel auf.

Röntgenographische Eigenschaften der Partikel der SnO₂-Beschichtungsversuche Das auf den Glimmerpartikeln abgeschiedene Zinndioxid bietet die Möglichkeit, den Verlauf der Reflexintensitäten innerhalb einer Versuchsreihe zu verfolgen und zumindest qualitativ zu bewerten.

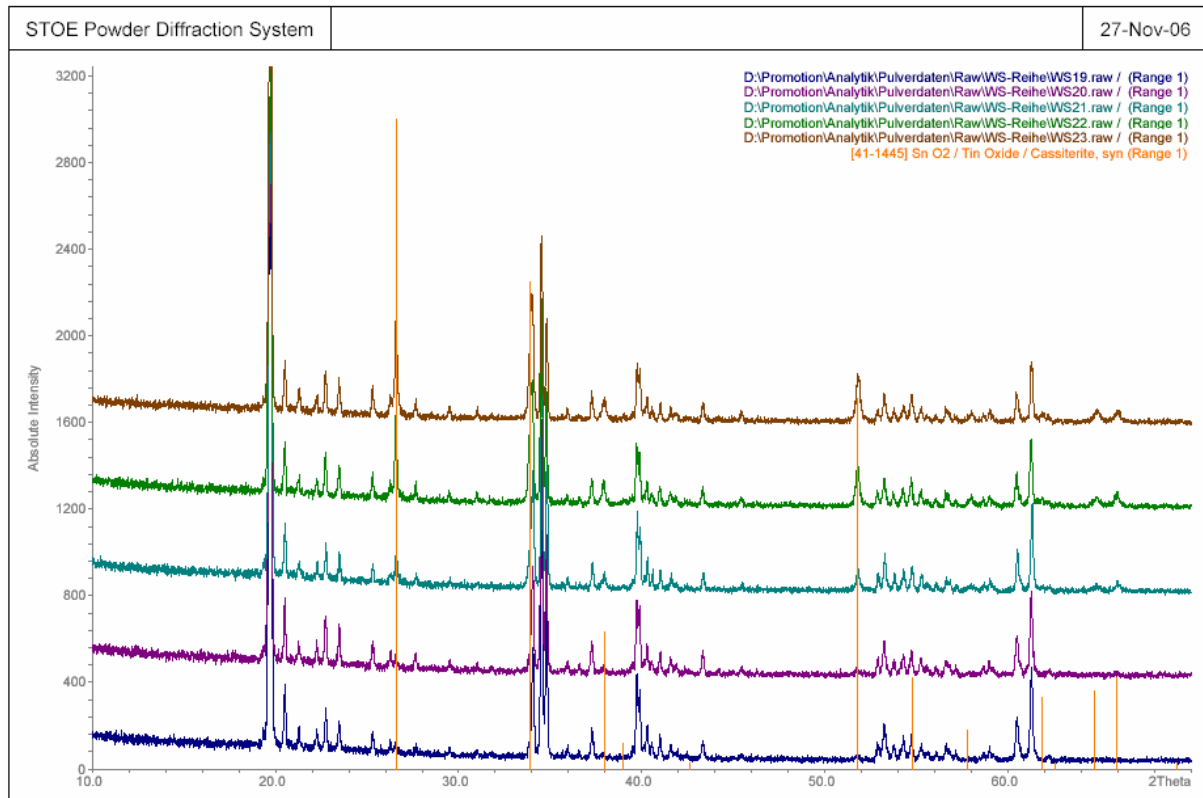


Abb. 12.37: Pulverdiffraktogramme von WS19 bis 23

Die orange markierten Reflexe, die der SnO₂-Modifikation des Cassiterits zuzuordnen sind, treten mit steigender Synthesetemperatur stärker hervor. Daraus lässt sich schließen, dass die Masse an abgeschiedenem SnO₂ bei höheren Temperaturen größer ist, also die CVD, wie im Rahmen der Theorie erwartet, effektiver abläuft.

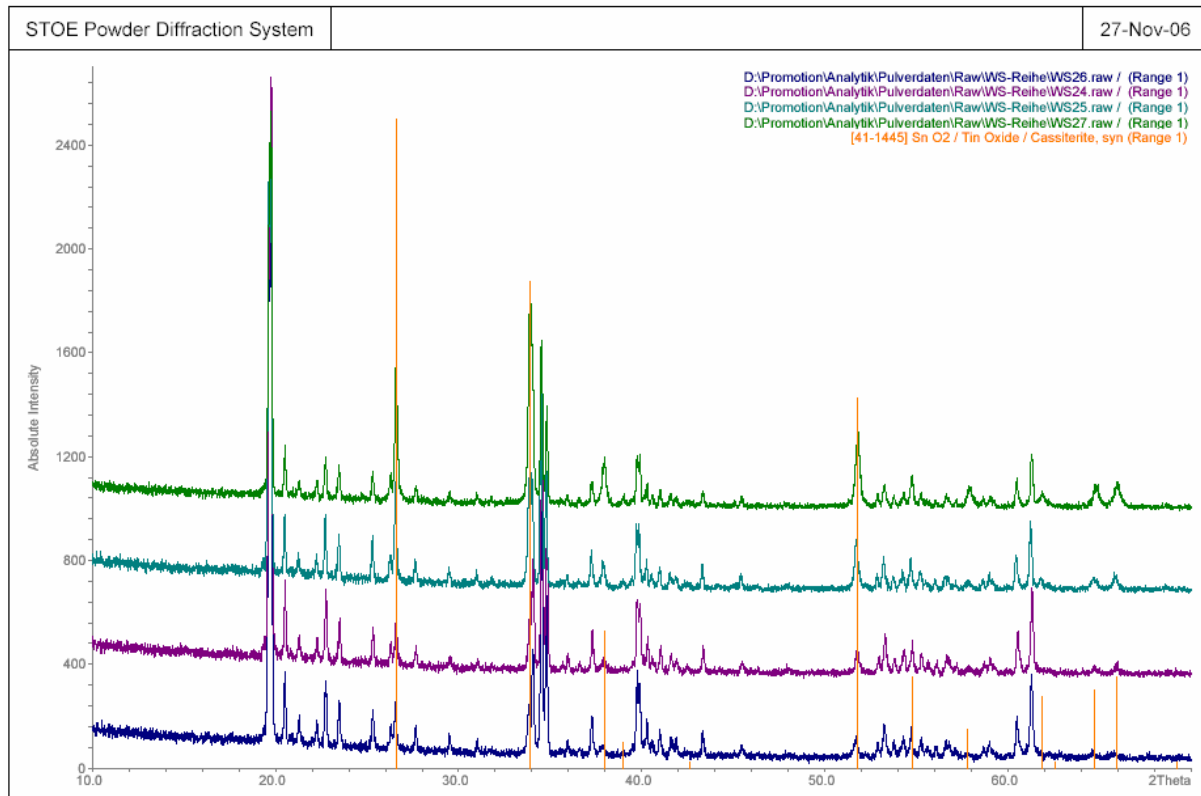


Abb. 12.38: Pulverdiffraktogramme von WS24 bis 27

Die Zunahme der Reflexintensitäten mit steigender Reaktionstemperatur ist auch bei den Versuchen WS24 bis 27 zu beobachten. Die Erhöhung der Reaktionsdauer hatte den erwarteten Effekt, dass die Reflexe der Proben von Versuchen, die bei gleicher Reaktionstemperatur durchgeführt wurden, höher sind und demnach mehr SnO_2 abgeschieden wurde.

Die Versuche zur SnO_2 -Beschichtung haben gezeigt, dass das Abscheiden von SnO_2 auf dem hier verfolgten Weg prinzipiell möglich ist. Im Gegensatz zu den CSN-Beschichtungen gelingt es sogar deutlich besser, großflächige Abscheidungen zu erhalten. Das abgeschiedene SnO_2 tritt in Form kleiner Kristallite auf, die in der Modifikation des Cassiterits vorliegen. Die Aussage der Röntgendiffraktogramme entspricht den Erwartungen, dass die Menge an abgeschiedenem SnO_2 mit steigender Temperatur zunimmt. Die Verwendung von Pigmenten auf Glimmerbasis scheint hier sinnvoller, da bereits bei Temperaturen um $600\text{ }^\circ\text{C}$ partielle Beschichtungen erzielt werden konnten.

12.3 Fazit

Die Beschichtungsversuche in der Wirbelschicht zeigen, dass es vom Prinzip her möglich ist, Oxide auf Fremdpartikeln abzuscheiden. Dies ist bislang jedoch nicht in Form dichter Schichten, sondern eher in Form von punktuellen Aufwachsungen gelungen, die bei genügend großer Dichte natürlich eine zusammenhängende Schicht bilden würden.

Am Beispiel der Versuche zur Beschichtung mit Zinndioxid zeigt sich, dass die heterogene Keimbildung bevorzugt vor der homogenen abläuft.

In der Theorie wurde der bei der CVD mögliche Effekt beschrieben, dass sich die Adsorptionsschicht oft so schnell entleert, dass eine kritische Konzentration zur Keimbildung unterschritten wird und nur die schon gebildeten Keime weiter wachsen. Ob dies der Grund für das Auftreten der punktuellen Abscheidung ist, kann allerdings nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Im Hinblick auf den Einsatz der Wirbelschicht zur Erzeugung von Schichten auf Pigmentpartikeln, müsste noch viel Prozessoptimierung betrieben werden.

Sollte diese Methode so optimiert werden können, dass es gelingt dichte Schichten abzuscheiden, könnten diverse Partikel umhüllt und so geschützt, oder mit funktionellen Schichten (z. B. elektrisch leitfähigen) versehen werden.

13 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gasphasensynthese verschiedener ternärer und quaternärer Oxidpartikel, sowie die Abscheidung oxidischer Schichten auf Fremdpartikeln untersucht. Dabei wurden verschiedene Apparaturen entwickelt, die an die jeweiligen Anforderungen der Synthesen angepasst wurden. Als Vorläuferverbindungen dienten in allen Fällen die Chloride der Metalle oder Halbmetalle.

Partikelsynthese Es gelang in allen untersuchten Stoffsystemen Partikel darzustellen, die zumindest einen geringen Massenanteil Chlor aufwiesen. Bei den siliciumhaltigen Systemen war der Chlorgehalt deutlich höher. An einigen Proben wurden Experimente zur Funktionalisierung der Partikeloberflächen mit Alkoholen durchgeführt, die gezeigt haben, dass sich die reaktiven Oberflächen der Partikel zur Modifizierung eignen.

Ternäre Oxidpartikel Die Darstellung ternärer Oxide in Partikelform wurde in den Systemen Si/Ti/O, Si/Sn/O, Sn/Ti/O, Al/Si/O und Al/Ti/O untersucht. Sie gelang in allen Fällen und es konnten in den genannten Systemen Mischphasen-Partikel synthetisiert werden, die in den jeweiligen Phasendiagrammen nicht auftauchen und somit als metastabil anzusehen sind. Einzig im Stoffsystem Al/Si/O entstanden im Einklang mit den thermodynamischen Erwartungen kristalline Mullit-Partikel, jedoch in recht ungeordneter Form. Offenbar eignet sich das Verfahren der chemischen Gasphasensynthese sehr gut, um metastabile Mischphasen-Partikel zu synthetisieren.

Von Bedeutung erscheint die Beobachtung, dass sich die Absorptionskante und damit die Bandlücke der Partikel in den Stoffsystemen Si/Ti/O und Al/Ti/O abhängig von der Zusammensetzung kontinuierlich verschieben lässt. Dies lässt erwarten, dass sich auch die Brechzahl gezielt einstellen lässt und deutet darauf hin, dass das angestrebte Index-Tuning in diesen Stoffsystemen möglich wird.

Auf die Partikelgröße kann zum einen durch die Wahl des Reaktormaterials Einfluss genommen werden: Der Einsatz von Korund bei der Synthese führt dabei im Allgemeinen zur Ausbildung kleinerer und einheitlicherer Partikel. Zum anderen hängt die Partikelgröße auch vom jeweiligen Stoffsystem ab: Die Partikel in den titanhaltigen Stoffsystemen sind generell kleiner als die in den Stoffsystemen ohne Titan.

Titandioxid wurde entweder in der Modifikation des Anatas oder des Rutils erhalten. In Gegenwart von Siliciumtetrachlorid entsteht aus Titantetrachlorid und Sauerstoff bevorzugt Titandioxid in Anatas-Modifikation, in Gegenwart von Aluminiumchlorid bzw. Zinntetrachlorid bevorzugt in Rutil-Modifikation. Es lässt sich also gezielt Einfluss auf das Kristallisationsverhalten nehmen.

Quaternäre Oxidpartikel Die Systeme Li/Al/Si/O und Li/Al/Ti/O wurden daraufhin untersucht, ob es gelingt Lithiumionenleiter mithilfe des CVS-Verfahrens herzustellen. Einige der synthetisierten Mischphasen-Partikel zeigten eine erstaunlich hohe Beweglichkeit der Lithiumionen schon bei äußerst niedrigen Temperaturen. Die Wahl des CVS-Verfahrens und der damit verbundene niedrige Ordnungszustand der dargestellten Oxidpartikel zeigen somit den erhofften Effekt und bieten hohes Potential für die Synthese lithiumionenleitender Feststoffe.

Kern-Mantel-Partikel Bei der Darstellung von Kern-Mantel-Partikeln werden in einem ersten Schritt Partikel gebildet und in einem zweiten mit einer Schicht eines anderen Materials überzogen. Die hier synthetisierten Partikel bestanden aus einem Titandioxid-Kern und einer CSN-Hülle. Dies konnte exemplarisch mittels TEM-Untersuchungen gezeigt werden. Die CSN-Oberfläche kann zur Funktionalisierung genutzt werden.

Im Prinzip gelingt es also, Partikel mit bestimmten physikalischen Eigenschaften zu synthetisieren und unmittelbar nach der Synthese mit einer reaktiven Oberfläche zu versehen, die eine vielfältige Funktionalisierung ermöglicht.

Beschichtung von Pigmentpartikeln Die Gasphasenabscheidung von CSN- bzw. Zinndioxid-Schichten auf Pigmentpartikel in einer Wirbelschicht gelang nicht wie erhofft. Es konnten zwar beide auf die Oberflächen von Pigmentpartikeln aufgebracht werden, jedoch nur in Form von punktuellen Aufwachsungen. In einigen Fällen waren die Pigmentpartikel sehr stark bewachsen, geschlossene Schichten konnten jedoch nicht abgeschieden werden.

14 Literaturverzeichnis

- [1] T. Giesenberg, S. Hein, M. Binnewies, G. Kickelbick, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 5816-5819.
- [2] M. Wilkening, *Ultralangsame Ionenbewegungen in Festkörpern*, Logos Verlag, Berlin, **2005**
- [3] M. T. Swihart, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *8*, 127-133.
- [4] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutsch, Thun; Frankfurt/Main, **1988**.
- [5] C. Rudolph, *Dissertation*, Universität Freiberg, **2002**.
- [6] P. Hartman (ed.), *Crystall Growth: An Introduction*, North-Holland, Amsterdam, **1973**, S. 143-151.
- [7] M. Beams, H. Hoffman, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, 3. Aufl., Band 1, Wiley-VCH, **1999**.
- [8] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 5. Auflage, de Gruyter, Berlin - New York, **2002**, S. 715 ff.
- [9] *Phase Equilibria Diagrams Volume I - XII*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, **1991-1996**.
- [10] M. Binnewies, E. Milke, *Thermodynamical Data of Elements and Compounds*, 2nd Ed., VCH, Weinheim, **2002**.
- [11] C. Wendt, *Dissertation*, Universität Hannover, **2006**.
- [12] S. Hein, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2004**.
- [13] Martin Lindner, *Dissertation*, Universität Hannover, **1997**.
- [14] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Krämer, C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *Vol. 85, No. 21*, 4929-4931.
- [15] M. Scheller, *Dissertation*, Universität Hannover, **2001**.
- [16] W. S. Cardoso, M. S. P. Francisco, A. M. S. Lucho, Y. Gushikem, *Solid State Ionics*, **2004**, *Vol. 167*, 165-173.
- [17] K. K. Akurati, A. Vital; R. Hany, B. Bommer, T. Graule, m. Winterer, *Int. J. of Photoenergy*, **2005**, *Vol. 07*, 153-161.
- [18] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [19] M. W. Park, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, *J. Mat. Sci.*, **1976**, *11*, 1227-1238.
- [20] H. Schneider, S. Komarneni, *Mullite*, 1. Aufl. Wiley-VCH, **2005**.

- [21] K. Itatani, T. Kubozono, F. S. Howell, A. Kishioka, M. Kinoshita, *J. Mat.Sci*, **1995**, *30*, 1158-1165.
- [22] A. Rössler, G. Skillas, S.E. Pratsinis, *Chem. in uns. Zeit*, **2001**, *1*, 33.
- [23] Schutzrecht DE 4235996-A1 (1994-04-28).
- [24] S. T. Norberg, S. Hoffmann, M. Yoshimura, N. Ishizawa, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2005**, *C61*, i35-i38.
- [25] F. Remy, O. Monnereau, A. Casalot, *J. Solid State Chem.*, **1988**, *76*, 167-177.
- [26] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd Ed., Marcel Dekker Ltd, **2003**.
- [27] J. S. Waugh, E. I. Fedin, *Sov. Phys. Solid State*, **1963**, *4*, 1633.
- [28] R. D. Shannon, B. E. Taylor, A. D. English, T. Berzins, *Electrochim. Acta*, **1977**, *22*, 783-796.
- [29] D. Dianquan, Z. Fengbao, Z. Guoliang, L. Yifan, *Front. Chem. China*, **2006**, *3*, 268-271.
- [30] Schutzrecht EP 0988853-A1 (2000-03-29).
- [31] R. P. Rosenow, *Dissertation*, Universität Jena, **2005**.
- [32] M. L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, **1973**, *Vol. 77, No. 17*, 2070-2075.

15 Anhang

Im Anhang finden sich eine Geräte- und Chemikalienliste, sowie zusätzliche Informationen zu den Syntheseparametern und den Analysen der jeweiligen Systeme wieder.

15.1 Eingesetzte Geräte und Chemikalien

Geräteliste:

- REM: *FEI-Philips*, XL 30, Wolfram-Kathode, 0,5 bis 30 kV
Jeol, JSM-6300 F (bei der Firma Merck®)
- Röntgendiffraktometer:
Stoe, Stadi P, PSD, Cu-K α -Strahlung, Software: WinX^{pow}
- TEM: *Jeol*, JEM 2100-F mit Oxford Instruments INCA 200 Detektor für EDXS
- UV-Vis-Spektrophotometer:
Cary, 5 E
- NMR: *Bruker*, MSL 100, Festkörper NMR

Chemikalien:

- Aluminiumchlorid *Sigma-Aldrich*, 98 %
- Argon *Linde*, 5.0 N
- Lithiumchlorid *Fluka*, ≥ 98 %
- Sauerstoff *Linde*, 4.8 N
- Siliciumtetrachlorid *Riedel-de-Haën*, >99 %
- Titanatetrachlorid *Fluka*, >99 %
- Zinntetrachlorid *Riedel-de-Haën*, >99 %

15.2 Anhang zum System Si/Ti/O

Tab. 15.2.1: Übersicht über die Versuchsparameter der Synthesen im System Si/Ti/O

Name	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{TiCl}_4))$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{SiCl}_4))$ in L/h	$T(\text{Ofen})$ in °C	$T(\text{TiCl}_4)$ in °C	$\dot{n}(\text{TiCl}_4)$ in mmol/h	$T(\text{SiCl}_4)$ in °C	$\dot{n}(\text{SiCl}_4)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2) / [\dot{n}(\text{SiCl}_4) + \dot{n}(\text{TiCl}_4)]$	$X(\text{TiCl}_4)$ in %	$x(\text{SiCl}_4)$ in %
M-ST-01	6	4,5	5,5	1000	96	60,7	20	60,2	267,7	2,2	50,2	49,8
M-ST-02	6	6,5	3,5	1000	96	87,7	20	38,3	267,7	2,1	69,6	30,4
M-ST-03	6	8,8	1,2	1000	96	118,8	20	13,1	267,7	2,0	90	10
M-ST-04	6	2,5	7,5	1000	96	33,7	20	82,0	267,7	2,3	29,1	70,9
M-ST-05	6	0,8	9,2	1000	96	10,8	20	100,6	267,7	2,4	9,7	90,3
M-ST-06	4	0,53	6,13	1000	96	7,2	20	67,0	178,5	2,4	9,6	90,4
M-ST-07	4	1,67	5	1000	96	22,5	20	54,7	178,5	2,3	29,2	70,8
M-ST-08	4	3	3,67	1000	96	40,5	20	40,1	178,5	2,2	50,2	49,8
M-ST-09	4	4,33	2,33	1000	96	58,4	20	25,5	178,5	2,1	69,6	30,4
M-ST-10	4	5,87	0,8	1000	96	79,2	20	8,7	178,5	2,0	90,1	9,9
JH1	4	1,5	5,5	920	96	20,2	20	60,2	178,5	2,2	25,2	74,8
JH2	4	3	4	920	96	40,5	20	43,7	178,5	2,1	48,1	51,9
JH3	4	5	2	920	96	67,5	20	21,9	178,5	2,0	75,5	24,5
JH4	4	6,8	0,2	920	96	91,8	20	2,2	178,5	1,9	97,7	2,3
JH5	4	6,2	0,8	920	96	83,7	20	8,7	178,5	1,9	90,5	9,5
M-ST-11	4	0,53	6,13	1000	96	7,2	20	67,0	178,5	2,4	9,6	90,4
M-ST-12	4	1,67	5	1000	96	22,5	20	54,7	178,5	2,3	29,2	70,8
M-ST-13	4	3	3,67	1000	96	40,5	20	40,1	178,5	2,2	50,2	49,8
M-ST-14	4	4,33	2,33	1000	96	58,4	20	25,5	178,5	2,1	69,6	30,4
M-ST-15	4	5,87	0,8	1000	96	79,2	20	8,7	178,5	2,0	90,1	9,9
M-ST-16	4	6	0,2	1000	96	81,0	20	2,2	178,5	2,1	97,4	2,6
M-ST-17	8	11	1,2	1000	96	148,5	20	13,1	356,9	2,2	91,9	8,1
M-ST-18	8	10,5	1,7	1000	96	141,7	20	18,6	356,9	2,2	88,4	11,6
M-ST-19	8	11	0,8	1000	96	148,5	0	3,4	356,9	2,3	97,7	2,3
M-ST-20	8	11	0,2	1000	96	148,5	0	0,9	356,9	2,4	99,4	0,6
M-ST-21	8	11	0,2	1000	96	148,5	0	0,9	356,9	2,4	99,4	0,6
M-ST-22	4	0,53	6,13	1050	96	7,2	20	67,0	178,5	2,4	9,6	90,4
M-ST-23	4	1,67	5	1050	96	22,5	20	54,7	178,5	2,3	29,2	70,8
M-ST-24	4	3	3,67	1050	96	40,5	20	40,1	178,5	2,2	50,2	49,8
M-ST-25	4	4,33	2,33	1050	96	58,4	20	25,5	178,5	2,1	69,6	30,4
M-ST-26	4	5,87	0,8	1050	96	79,2	20	8,7	178,5	2,0	90,1	9,9
M-ST-27	4	6	0,2	1050	96	81,0	20	2,2	178,5	2,1	97,4	2,6
M-ST-28	4	3,8	2,9	1000	96	51,3	0	12,5	178,5	2,8	80,5	19,5
M-ST-29	4	4,4	2,3	1000	96	59,4	0	9,9	178,5	2,6	85,7	14,3
M-ST-30	4	4,8	1,9	1000	96	64,8	0	8,2	178,5	2,4	88,8	11,2
M-ST-31	4	5,3	1,4	1000	96	71,5	0	6,0	178,5	2,3	92,2	7,8
M-ST-32	4	5,7	1	1000	96	76,9	0	4,3	178,5	2,2	94,7	5,3
IM1	4	4	2,7	1000	96	54,0	0	11,6	178,5	2,7	82,3	17,7
IM2	4	4,6	2,1	1000	96	62,1	0	9,0	178,5	2,5	87,3	12,7
IM3	4	5,3	1,4	1000	96	71,5	0	6,0	178,5	2,3	92,2	7,8
IM4	4	6,2	0,5	1000	96	83,7	0	2,1	178,5	2,1	97,5	2,5

REM-Aufnahmen

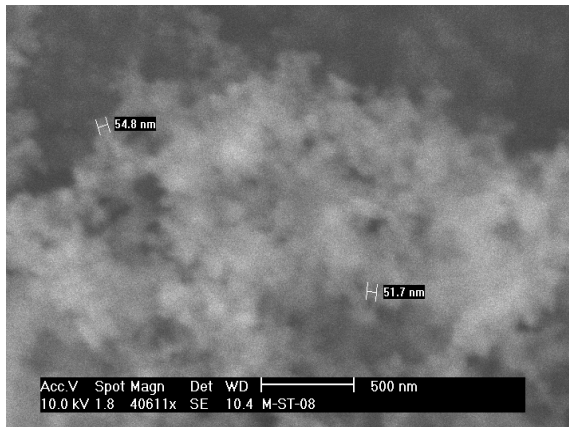


Abb. 15.2.1: REM-Aufnahme von MST-08

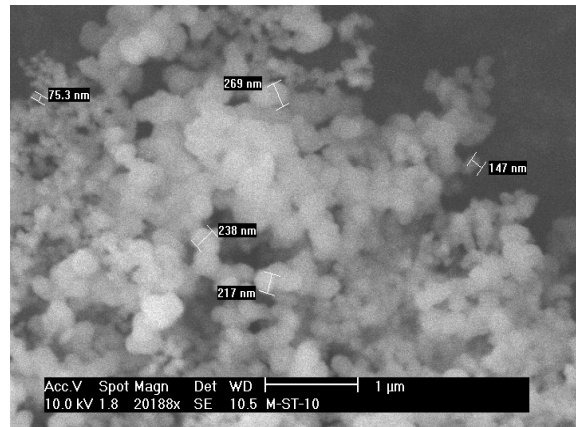


Abb. 15.2.2: REM-Aufnahme von MST-10

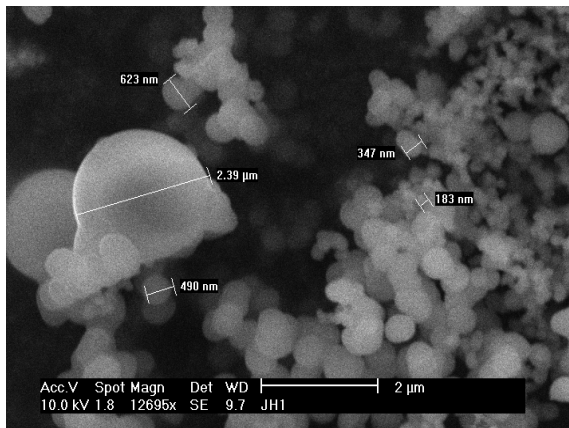


Abb. 15.2.3: REM-Aufnahme von JH1

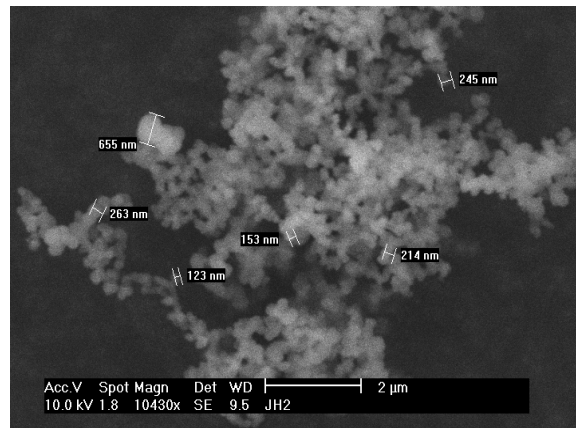


Abb. 15.2.4: REM-Aufnahme von JH2

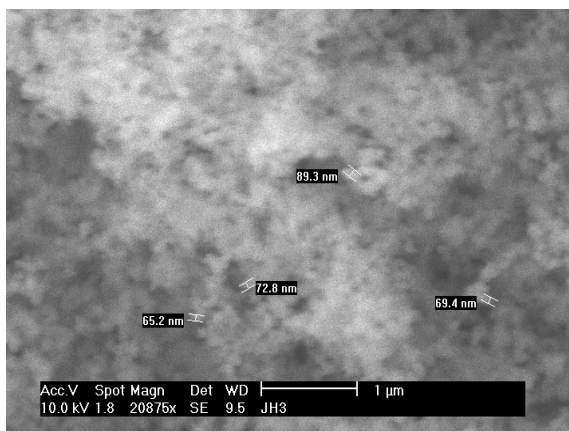


Abb. 15.2.5: REM-Aufnahme von JH3

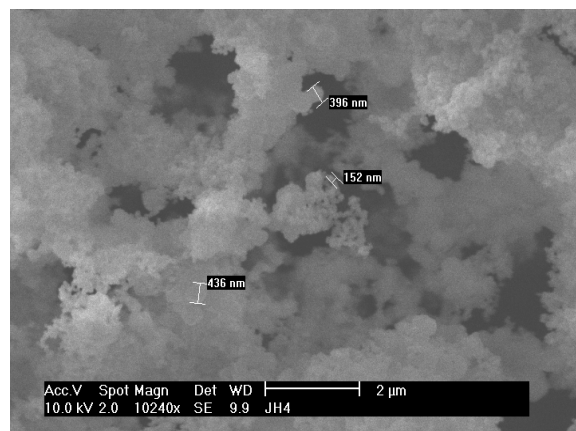


Abb. 15.2.6: REM-Aufnahme von JH4

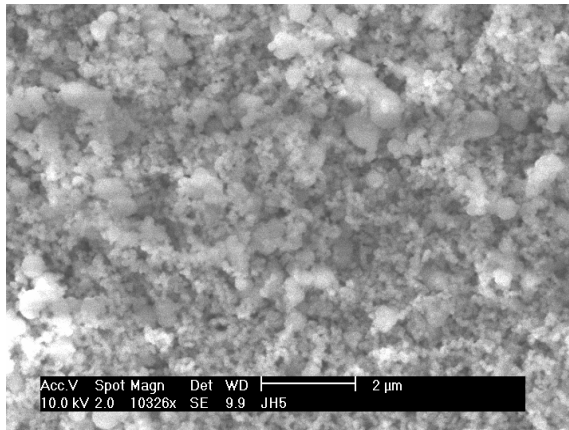


Abb. 15.2.7: REM-Aufnahme von JH5

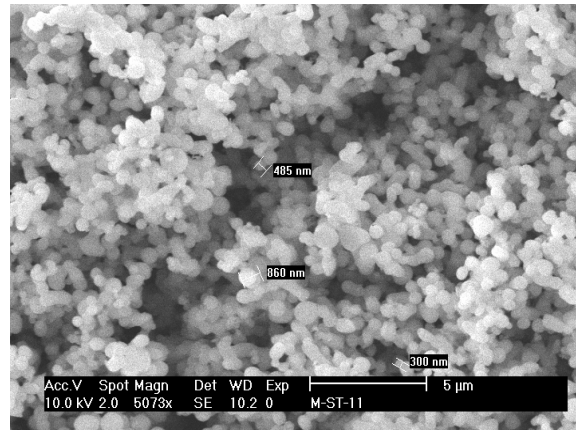


Abb. 15.2.8: REM-Aufnahme von MST-11

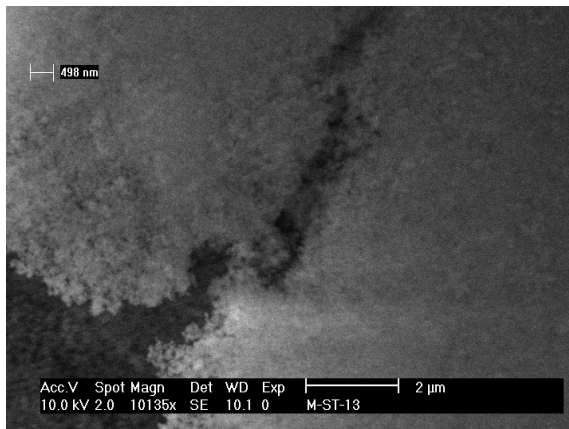


Abb. 15.2.9: REM-Aufnahme von MST-13

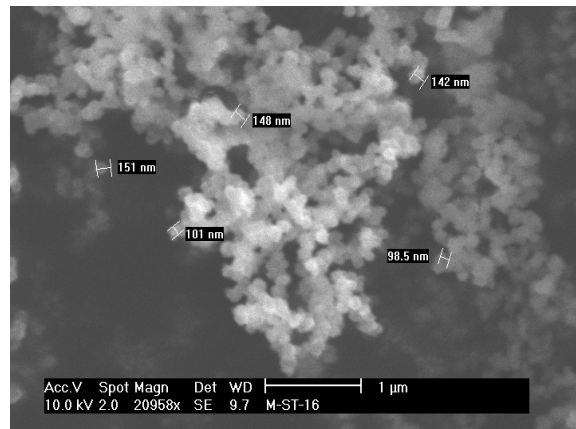


Abb. 15.2.10: REM-Aufnahme von MST-16

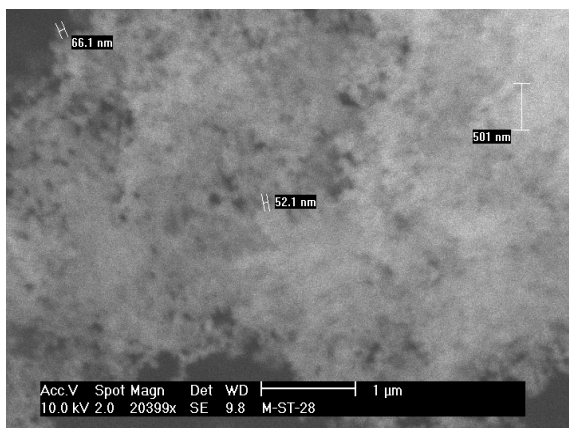


Abb. 15.2.11: REM-Aufnahme von MST-28

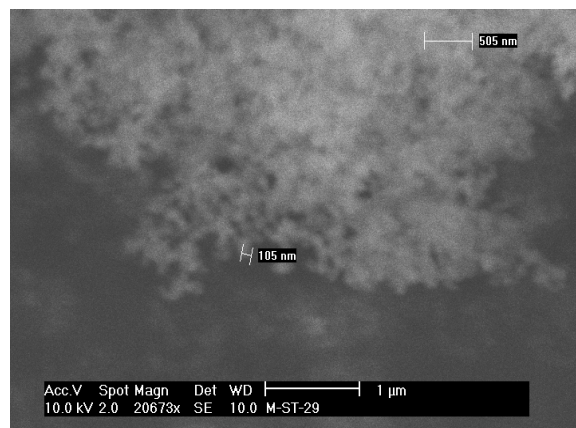


Abb. 15.2.12: REM-Aufnahme von MST-29

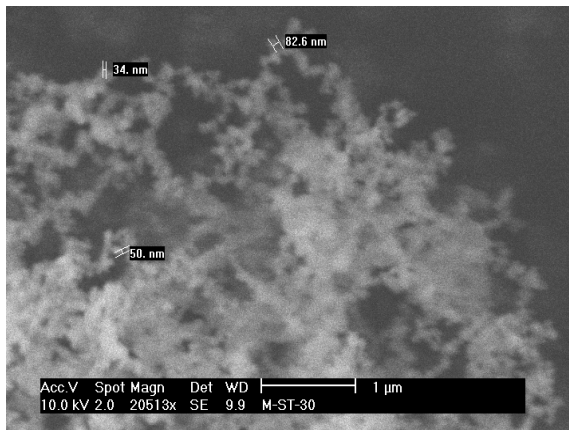


Abb. 15.2.13: REM-Aufnahme von MST-30

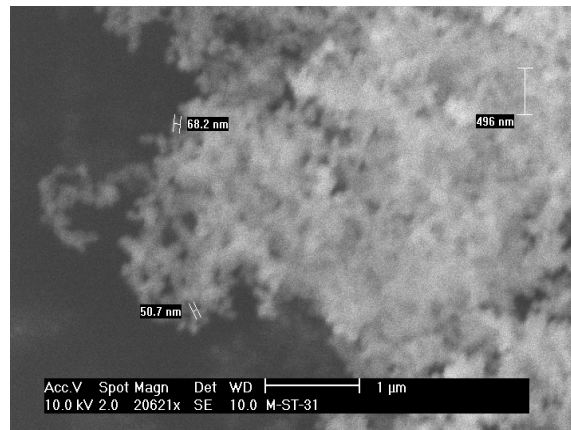


Abb. 15.2.14: REM-Aufnahme von MST-31

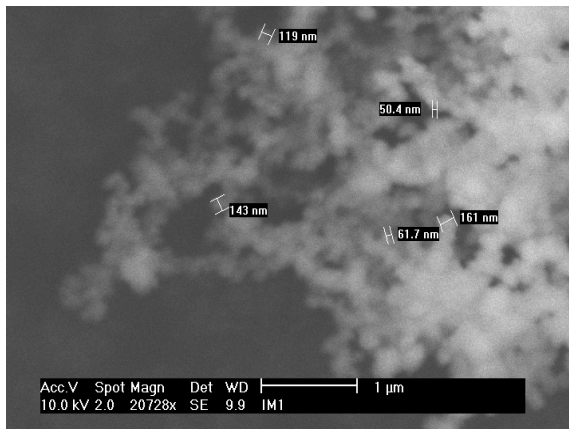


Abb. 15.2.15: REM-Aufnahme von IM1

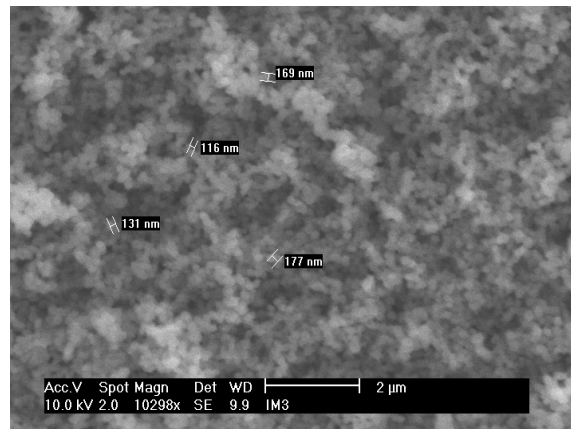


Abb. 15.2.16: REM-Aufnahme von IM3

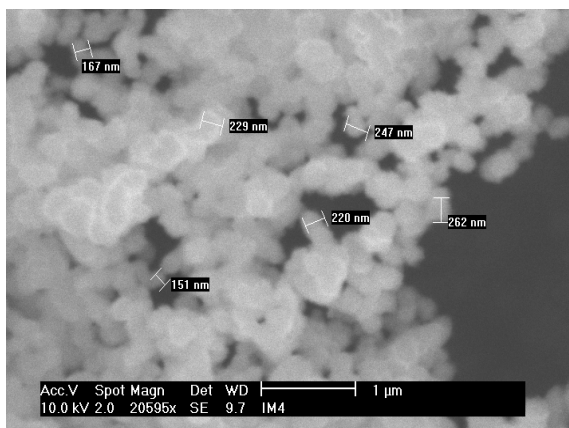


Abb. 15.2.17: REM-Aufnahme von IM4

15.3 Anhang zum System Si/Sn/O

Tab. 15.3.1: Übersicht über die Versuchsparameter der Synthesen im System Si/Sn/O

Name	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{SnCl}_4))$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{SiCl}_4))$ in L/h	$T(\text{Ofen})$ in °C	$T(\text{SnCl}_4)$ in °C	$\dot{n}(\text{SnCl}_4)$ in mmol/h	$T(\text{SiCl}_4)$ in °C	$\dot{n}(\text{SiCl}_4)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2) / [\dot{n}(\text{SiCl}_4) + \dot{n}(\text{SnCl}_4)]$	$x(\text{SnCl}_4)$ in %	$x(\text{SiCl}_4)$ in %
MSZ-01	4	0,6	6,13	1000	70	7,8	20	67,0	178,5	2,4	10,5	89,5
MSZ-02	4	1,7	4,7	1000	70	22,2	20	51,4	178,5	2,4	30,2	69,8
MSZ-03	4	3	3,6	1000	70	39,2	20	39,4	178,5	2,3	49,9	50,1
MSZ-04	4	4,33	2,2	1000	70	56,6	20	24,1	178,5	2,2	70,2	29,8
MSZ-05	4	5,87	0,8	1000	70	76,7	20	8,7	178,5	2,1	89,8	10,2
MSZ-06	4	6,7	0,1	1000	70	87,6	20	1,1	178,5	2,0	98,8	1,2
MSZ-07	4	0,3	3,2	1000	70	3,9	20	35,0	178,5	4,6	10,1	89,9
MSZ-08	4	0,9	2,5	1000	70	11,8	20	27,3	178,5	4,6	30,1	69,9
MSZ-09	4	1,5	1,8	1000	70	19,6	20	19,7	178,5	4,5	49,9	50,1
MSZ-10	4	2,2	1,1	1000	70	28,8	20	12,0	178,5	4,4	70,5	29,5
MSZ-11	4	2,9	0,4	1000	70	37,9	20	4,4	178,5	4,2	89,7	10,3
MSZ-12	4	3,3	0,1	1000	70	43,1	20	1,1	178,5	4,0	97,5	2,5

15.4 Anhang zum System Sn/Ti/O

Tab. 15.4.1: Übersicht über die Versuchsparameter der Synthesen im System Sn/Ti/O

Name	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{SnCl}_4))$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{TiCl}_4))$ in L/h	$T(\text{Ofen})$ in °C	$T(\text{SnCl}_4)$ in °C	$\dot{n}(\text{SnCl}_4)$ in mmol/h	$T(\text{TiCl}_4)$ in °C	$\dot{n}(\text{TiCl}_4)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2) / [\dot{n}(\text{TiCl}_4) + \dot{n}(\text{SnCl}_4)]$	$x(\text{SnCl}_4)$ in %	$x(\text{TiCl}_4)$ in %
MTZ-01	4	0,8	7	1000	70	10,5	96	94,5	178,5	1,7	10	90
MTZ-02	4	2,4	5,4	1000	70	31,4	96	72,9	178,5	1,7	30,1	69,9
MTZ-03	4	4	3,8	1000	70	52,3	96	51,3	178,5	1,7	50,5	49,5
MTZ-04	4	5,5	2,3	1000	70	71,9	96	31,0	178,5	1,7	69,8	30,2
MTZ-05	4	7	0,8	1000	70	91,5	96	10,8	178,5	1,7	89,4	10,6
MTZ-06	4	4	3,8	1000	70	52,3	96	51,3	178,5	1,7	50,5	49,5
MTZ-07	4	4,7	3,1	1000	70	61,4	96	41,8	178,5	1,7	59,5	40,5
MTZ-08	4	4	3,8	1050	70	52,3	96	51,3	178,5	1,7	50,5	49,5
MTZ-09	4	0,8	7	1050	70	10,5	96	94,5	178,5	1,7	10	90
MTZ-10	4	2,4	5,4	1050	70	31,4	96	72,9	178,5	1,7	30,1	69,9
MTZ-11	4	5,5	2,3	1050	70	71,9	96	31,0	178,5	1,7	69,8	30,2
MTZ-12	4	7	0,8	1050	70	91,5	96	10,8	178,5	1,7	89,4	10,6

REM-Aufnahmen

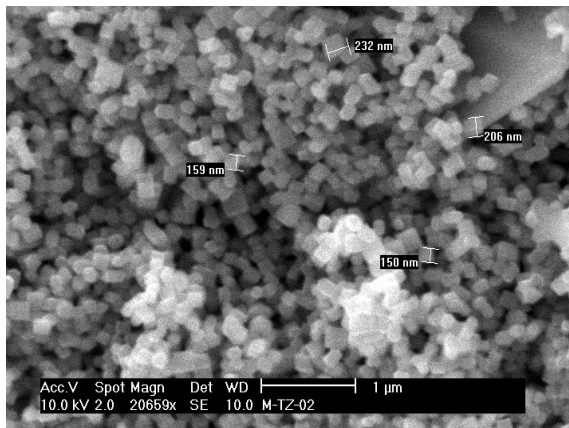


Abb. 15.4.1: REM-Aufnahme von MTZ-02

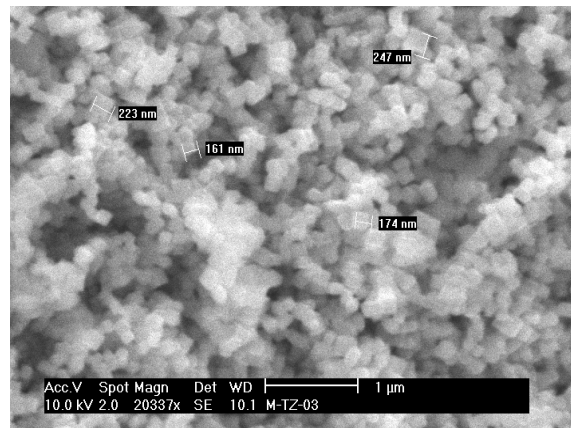


Abb. 15.4.2: REM-Aufnahme von MTZ-03

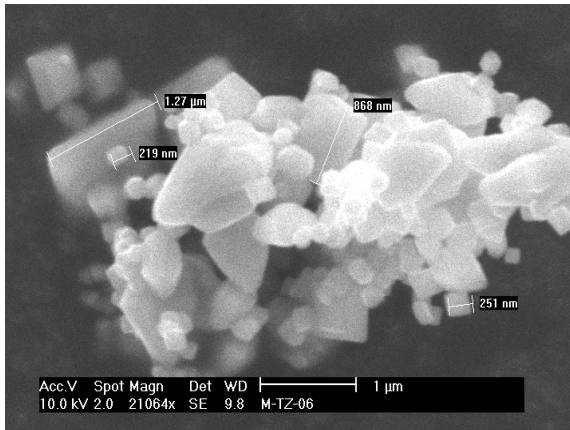


Abb. 15.4.3: REM-Aufnahme von MTZ-06

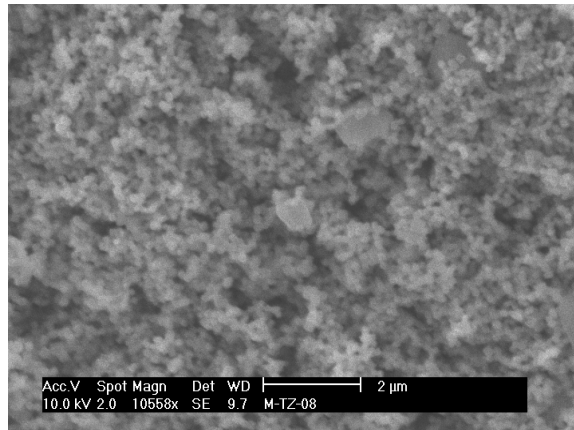


Abb. 15.4.4: REM-Aufnahme von MTZ-08

15.5 Anhang zum System Al/Si/O

Tab. 15.5.1: Übersicht über die Versuchsparameter der Synthesen im System Al/Si/O

Name	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{AlCl}_3))$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{SiCl}_4))$ in L/h	$T(\text{Ofen})$ in °C	$T(\text{AlCl}_3)$ in °C	$\dot{n}(\text{AlCl}_3)$ in mmol/h	$T(\text{SiCl}_4)$ in °C	$\dot{n}(\text{SiCl}_4)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2) / [\dot{n}(\text{SiCl}_4) + \dot{n}(\text{AlCl}_3)]$	$x(\text{AlCl}_3)$ in %	$x(\text{SiCl}_4)$ in %
MAS-01	4	1,5	2,2	1000	158	14,2	20	24,1	178,5	4,7	37,1	62,9
MAS-02	4	3	1	1000	158	28,4	20	10,9	178,5	4,5	72,2	27,8
MAS-03	4	3	1	1000	158	28,4	20	10,9	178,5	4,5	72,2	27,8
MAS-04	4	5	1	1000	158	47,3	20	10,9	178,5	3,1	81,2	18,8
MAS-05	4	6	0,6	1000	158	56,8	20	6,6	178,5	2,8	89,6	10,4
MAS-06	4	4,4	1,6	1000	158	41,6	20	17,5	178,5	3,0	70,4	29,6
MAS-07	4	3,2	2,8	1000	158	30,3	20	30,6	178,5	2,9	49,7	50,3
MAS-08	4	2	4	1000	158	18,9	20	43,7	178,5	2,8	30,2	69,8
MAS-09	4	0,8	5,2	1000	158	7,6	20	56,9	178,5	2,8	11,7	88,3
MAS-10	4	6,5	0,1	1000	158	61,5	20	1,1	178,5	2,9	98,3	1,7
MAS-11	4	6,4	0,2	1000	158	60,5	20	2,2	178,5	2,8	96,5	3,5
MAS-12	4	6,2	0,4	1000	158	58,6	20	4,4	178,5	2,8	93,1	6,9
MAS-13	4	6	0,6	1000	158	56,8	20	6,6	178,5	2,8	89,6	10,4
MAS-14	4	5,6	1	1000	158	53,0	20	10,9	178,5	2,8	82,9	17,1

REM-Aufnahmen

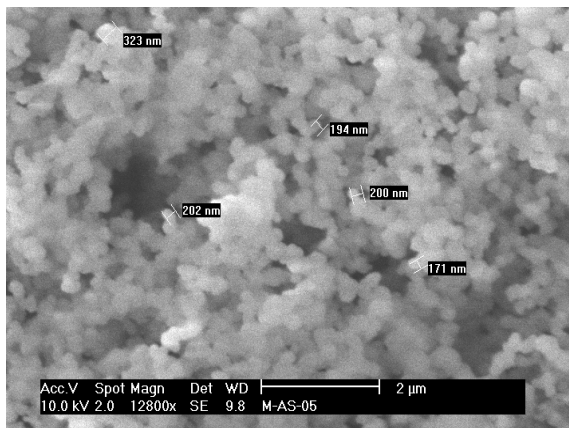


Abb. 15.5.1: REM-Aufnahme von MAS-05

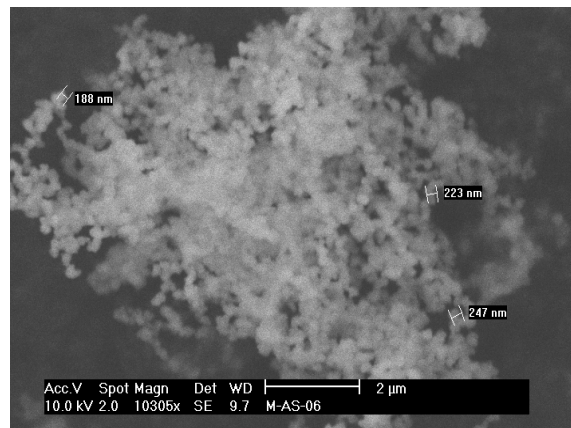


Abb. 15.5.2: REM-Aufnahme von MAS-06

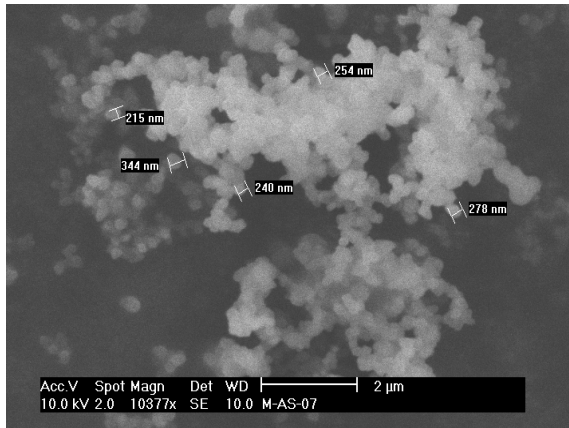


Abb. 15.5.3: REM-Aufnahme von MAS-07

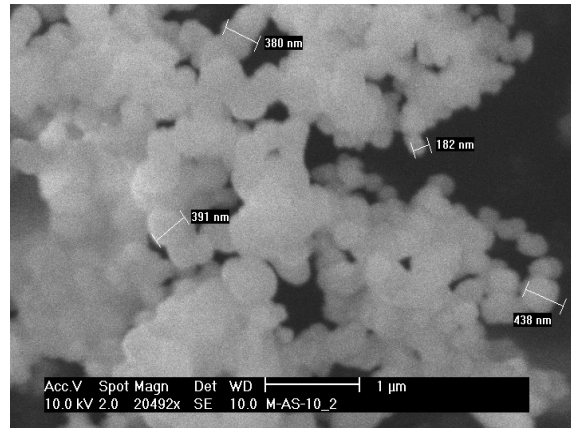


Abb. 15.5.4: REM-Aufnahme von MAS-10

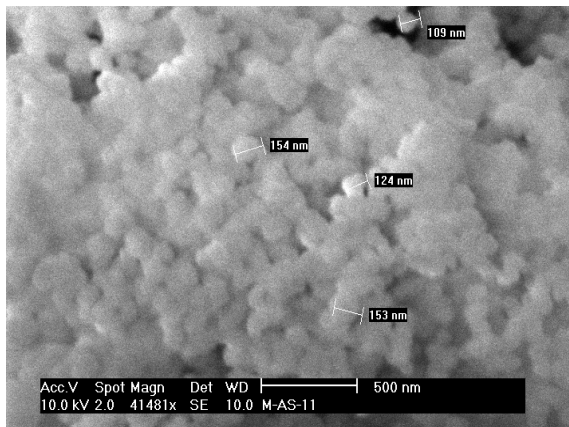


Abb. 15.5.5: REM-Aufnahme von MAS-11

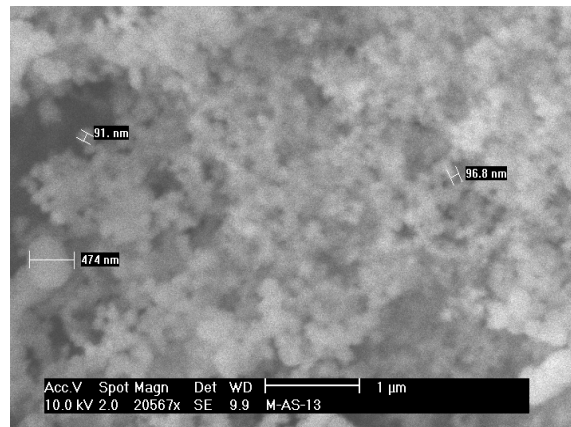


Abb. 15.5.6: REM-Aufnahme von MAS-13

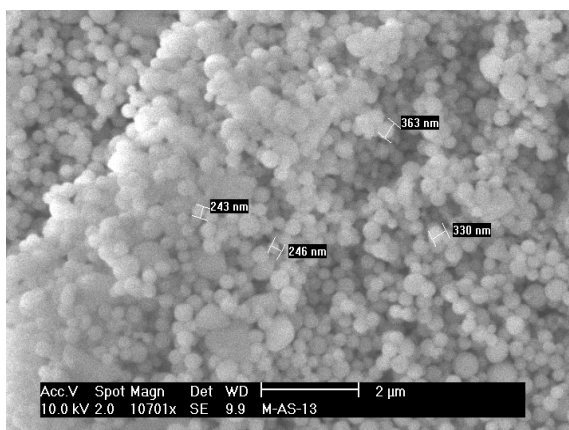


Abb. 15.5.7: REM-Aufnahme von MAS-14

15.6 Anhang zum System Al/Ti/O

Tab. 15.6.1: Übersicht über die Versuchsparameter der Synthesen im System Al/Ti/O

Name	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{AlCl}_3))$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{TiCl}_4))$ in L/h	$T(\text{Ofen})$ in °C	$T(\text{AlCl}_3)$ in °C	$\dot{n}(\text{AlCl}_3)$ in mmol/h	$T(\text{TiCl}_4)$ in °C	$\dot{n}(\text{TiCl}_4)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2)$ in mmol/h	$\frac{\dot{n}(\text{O}_2)}{[\dot{n}(\text{TiCl}_4) + \dot{n}(\text{AlCl}_3)]}$	$x(\text{AlCl}_3)$ in %	$x(\text{TiCl}_4)$ in %
MAT-01	4	3,3	2,3	1000	158	31,2	96	31,0	178	2,9	50,2	49,8
MAT-02	4	0,8	4,8	1000	158	7,6	96	64,7	178	2,5	10,5	89,5
MAT-03	4	1,5	4,1	1000	158	14,2	96	55,2	178	2,6	20,4	79,6
MAT-04	4	4,3	1,3	1000	158	40,7	96	17,5	178	3,1	69,9	30,1
MAT-05	4	5,2	0,4	1000	158	49,2	96	5,4	178	3,3	90,1	9,9
MAT-06	4	0,8	4,8	1000	148	3,6	96	64,7	178	2,6	5,2	94,8
MAT-07	4	0,8	4,8	1000	139	1,7	96	64,7	178	2,7	2,6	97,4
MAT-08	4	0,8	4,8	1000	130	0,8	96	64,7	178	2,7	1,3	98,7
MAT-09	4	0,8	4,8	1000	120	0,4	96	64,7	178	2,7	0,5	99,5
MAT-10	4	0,8	4,8	1000	113	0,2	96	64,7	178	2,8	0,3	99,7

REM-Aufnahmen

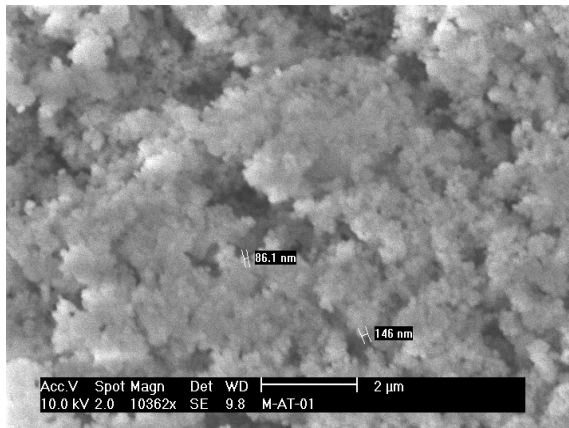


Abb. 15.6.1: REM-Aufnahme von MAT-01

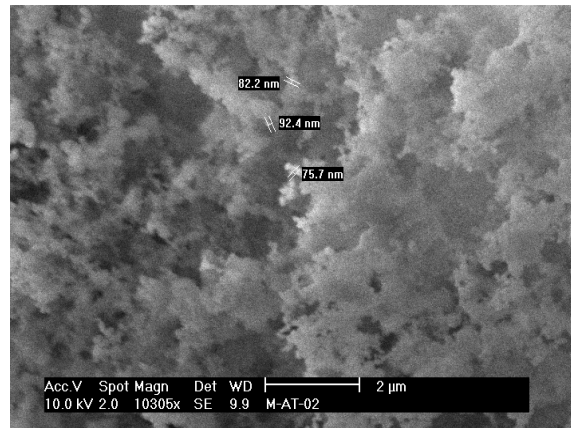


Abb. 15.6.2: REM-Aufnahme von MAT-02

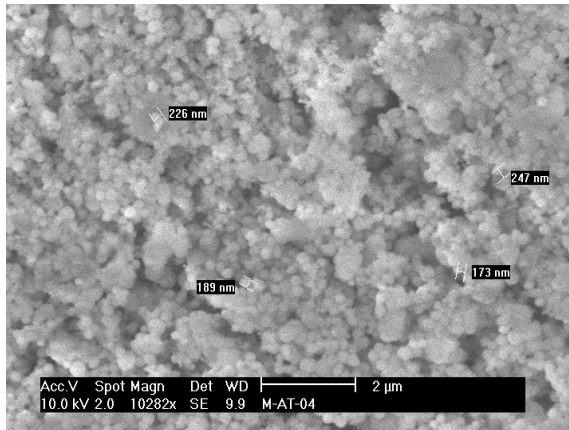


Abb. 15.6.3: REM-Aufnahme von MAT-04

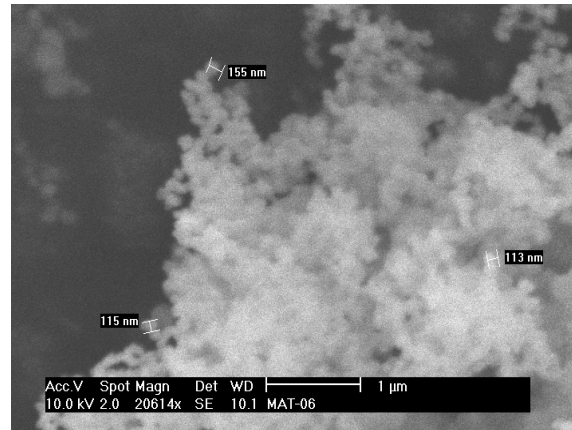


Abb. 15.6.4: REM-Aufnahme von MAT-06

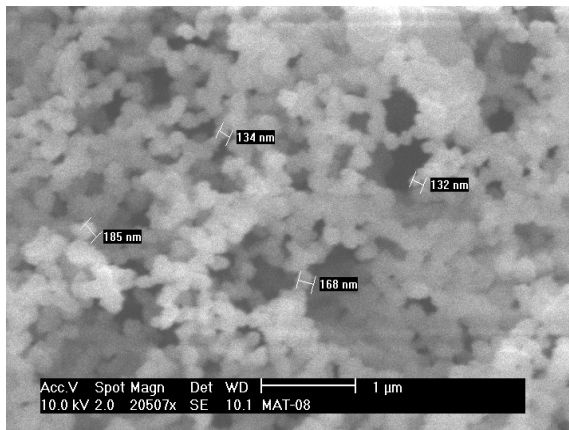


Abb. 15.6.5: REM-Aufnahme von MAT-08

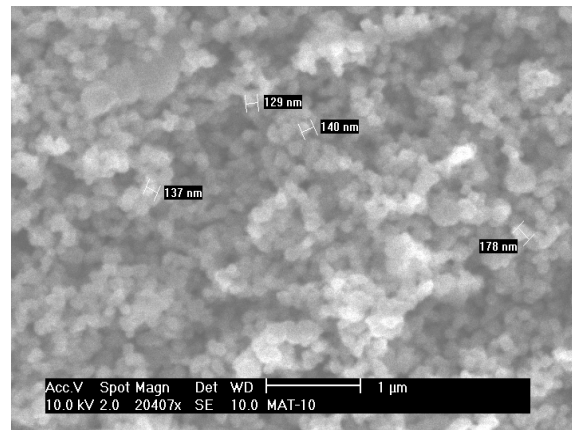


Abb. 15.6.6: REM-Aufnahme von MAT-10

15.7 Anhang zum System Li/Al/Si/O

Tab. 15.7.1: Übersicht über die Versuchsparameter der Synthesen im System Li/Al/Si/O

Name	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{AlCl}_3))$ in L/h	$\dot{V}(\text{Ar}(\text{SiCl}_4))$ in L/h	$T(\text{LiCl})$ in °C	$\dot{n}(\text{LiCl})$ in mmol/h	$T(\text{AlCl}_3)$ in °C	$\dot{n}(\text{AlCl}_3)$ in mmol/h	$T(\text{SiCl}_4)$ in °C	$\dot{n}(\text{SiCl}_4)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2)$ in mmol/h	$\dot{n}(\text{O}_2) / [\dot{n}(\text{SiCl}_4) + \dot{n}(\text{AlCl}_3) + \dot{n}(\text{LiCl})]$	$x(\text{AlCl}_3)$ in %	$x(\text{SiCl}_4)$ in %	$x(\text{LiCl})$ in %
MALS-01	4	1,2	3,2	1000	39,4	160	13,2	20	35,0	178,5	2,0	15	40	45
MALS-02	4	0,6	3,8	1000	39,4	160	6,6	20	41,6	178,5	2,0	8	48	45
MALS-03	4	1,3	3,1	1000	39,4	160	14,3	20	33,9	178,5	2,0	16	39	45
MALS-04	4	2,2	2,2	1000	39,4	160	24,1	20	24,1	178,5	2,0	28	27	45
MALS-05	4	3,1	1,3	1000	39,4	160	34,0	20	14,2	178,5	2,0	39	16	45
MALS-06	4	3,9	0,5	1000	39,4	160	42,8	20	5,5	178,5	2,0	49	6	45
MALS-07	4	1,1	3,2	1000	38,9	160	12,1	20	35,0	178,5	2,1	14	41	45
MALS-08	4	2,2	2,2	1000	39,4	160	24,1	20	24,1	178,5	2,0	28	27	45
MALS-09	8	1,1	1,1	1050	95,6	160	12,1	20	12,0	356,9	3,0	10	10	80
MALS-10	8	0	2,2	1050	95,6	-	0	20	24,1	356,9	3,0	0	20	80
MALS-11	8	2,2	0	1050	95,6	160	24,1	20	0	356,9	3,0	20	0	80
MALS-12	8	2,2	0	1050	95,6	175	68,9	20	0	356,9	2,2	42	0	58
MALS-13	8	1,1	1,1	1100	182,5	160	12,1	20	12,0	356,9	1,7	6	6	88
MALS-14	8	0	2,2	1100	182,5	-	0	20	24,1	356,9	1,7	0	12	88
MALS-15	8	2,2	0	1100	182,5	160	24,1	20	0	356,9	1,7	12	0	88

15.8 Anhang zu den Beschichtungsversuchen in der Wirbelschicht

Tab. 15.8.1: Übersicht über die Parameter der Versuche in der Wirbelschicht

Versuch	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	$T(\text{SiCl}_4)$ in °C	$p(\text{SiCl}_4)$ in mbar	Rüttler	T_{Ofen} in °C	t_{Reaktion} in min	$m(\text{Pigment})$ in g	Pigment
WS1(c)	50	-13,5	47.2	10%	925	47	50	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS2	50	-12,5	50	10%	915	47	50	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS3	50	-10	57.2	10%	905	46	50	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS4	50	-12	51.3	10%	895	45	50	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS5	50	-13	48.6	10%	885	45	46,6	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS6	50	-11,5	52.8	10%	875	45	50	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS7	50	0	96.3	10%	920	45	49,5	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS8	50	0	96.3	10%	930	45	50,4	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS9	50	0	96.3	10%	925	45	50	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS10	50	0	96.3	10%	925	45	100	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS11	50	0	96.3	10%	900	45	100	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS12	50	0	96.3	10%	920	45	100	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS13	50	0	96.3	10%	920	45	100	Fe ₂ O ₃ /Glimmer
WS14	50	0	96.3	10%	920	45	100	TiO ₂ /Glimmer
WS15	50	0	96.3	10%	900	45	100	TiO ₂ /Glimmer
WS16	50	0	96.3	10%	880	45	100	TiO ₂ /Glimmer
WS28	50	24	291.1	10%	850	32	100	TiO ₂ /Glimmer
WS29	50	24	291.1	10%	800	60	100	TiO ₂ /Glimmer
WS30	50	23	279	10%	825	39	100	TiO ₂ /Glimmer
Versuch	$\dot{V}(\text{O}_2)$ in L/h	$T(\text{SiCl}_4)$ in °C	$p(\text{SnCl}_4)$ in mabr	Rüttler	T_{Ofen} in °C	t_{Reaktion} in min	$m(\text{Pigment})$ in g	Pigment
WS17	50	23	30	10%	600	37	50	N-Glimmer
WS18	50	23	30	10%	600	60	50	N-Glimmer
WS19	50	23	30	10%	650	60	50	N-Glimmer
WS20	50	23	30	10%	700	52	50	N-Glimmer
WS21	50	23	30	10%	750	60	50	N-Glimmer
WS22	50	23	30	10%	800	60	50	N-Glimmer
WS23	50	24	32	10%	850	60	50	N-Glimmer
WS24	50	24	32	10%	700	-	25	N-Glimmer
WS25	50	24	32	10%	750	120	25	N-Glimmer
WS26	50	24	32	10%	600	120	25	N-Glimmer

15.9 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
c	Konzentration
CSN	<u>C</u> hlor <u>s</u> iloxan
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (<u>c</u> hemical <u>v</u> apor <u>d</u> eposition)
CVS	Chemische Gasphasensynthese (<u>c</u> hemical <u>v</u> apor <u>s</u> ynthesis)
D^*	Wahrscheinlichkeit zur Anlagerung eines Teilchens
D_i	Diffusionskoeffizient
E_A	Aktivierungsenergie
EDX	Energiedispersive Röntgen(analyse) (<u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray (analysis))
EDXS	<u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy
G	freie Enthalpie
g	molare freie Enthalpie
γ	spezifische freie Grenzflächenenthalpie
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (<u>i</u> nductively- <u>c</u> oupled- <u>p</u> lasma <u>m</u> ass-spectrometry)
J	Keimbildungsrate
j	Gradient des chemischen Potentials
K	Gleichgewichtskonstante
k	Boltzmann-Konstante
λ_A	Bilanzdruckverhältnis
μ	chemisches Potential
n	Stoffmenge
\dot{n}	Stoffmengenstrom
P	Bilanzdruck
p	Dampfdruck
PFR	idealer Strömungsrohrreaktor (<u>p</u> lug <u>f</u> low <u>r</u> eactor)
r	Radius
REM	<u>R</u> astere <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskopie
SDM	<u>S</u> chwebekörper <u>d</u> urchfluss <u>m</u> esser
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (<u>s</u> canning <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy)
T	Temperatur
T_{onset}	Onset-Temperatur

t	Zeit
Tab.	Tabelle
TEM	<u>T</u> ransmissionselektronen <u>m</u> ikroskopie
τ	Zeit
u	Strömungsgeschwindigkeit
UV/Vis	<u>U</u> ltraviolett / <u>V</u> isuell
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
v	Anströmgeschwindigkeit
W	Wahrscheinlichkeit
w	Massenanteil
x	Stoffmengenanteil
Z	Zeldovich-Faktor

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und dabei keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben.

Hannover, 11.01.2007

Sebastian Hein

Lebenslauf

Name: Hein
Vorname: Sebastian Boris
Geburtsdatum: 10. März 1980
Geburtsort: Schleswig
Eltern: Dr. med. Hans Hein und Verena Hein, geb. Lier
Geschwister: Christian Björn Hein und Stephan Dominic Hein

Schulische Ausbildung:

1986 – 1990 Grundsschule Emmerke
1990 – 1992 Orientierungsstufe Himmelsthür
1992 – 1999 Gymnasium Himmelsthür
1999 Abitur

Wehr-/ Zivildienst:

Befreiung vom Zivildienst nach § 10 Abs. 2 Nr. 3 des Zivildienstgesetzes

Hochschule:

10 / 1999 Beginn des Studiengangs Chemie-Diplom an der Universität Hannover
06 / 2001 Vordiplom im Studiengang Chemie
10 / 2003 Diplomprüfung im Studiengang Chemie
11 / 2003 – 04 / 2004 Diplomarbeit, Institut für Anorganische Chemie
„Herstellung oxidischer Mikropartikel aus der Gasphase“
seit 06 / 2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover
02 / 2005 – 04 / 2005 Forschungsaufenthalt bei der Firma Merck® in Darmstadt

Wissenschaftliche Veröffentlichungen:

11 / 2004 T. Giesenberg, S. Hein, G. Kickelbick, M. Binnewies, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5816-5819.