

Praktikum Materialwissenschaften I

Sol-Gel-Synthese keramischer Werkstoffe am Beispiel von SiO_2

15. November 2007

Versuchsbetreuer: Dr. Liviu Toma

Gruppenmitglieder:

Jonathan Griebel

Andreas Hanauer

Anja Habereeder

1 Einführung

1.1 Definition von Keramiken

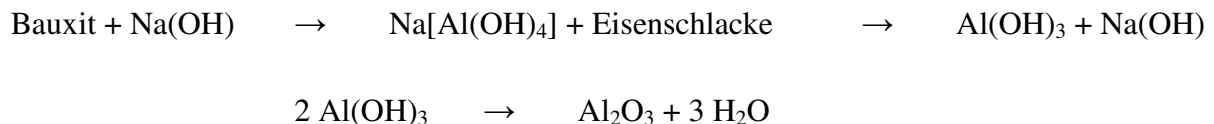
Eine Keramik ist eine nichtmetallische, anorganische und synthetische Verbindung. Sie ist in Wasser schwer löslich und zu mindestens 30% kristallin. Keramiken werden nach oxidischen, sauerstoffhaltigen Keramiken und nichtoxidischen Keramiken unterteilt. Oxidische Keramiken, wie zum Beispiel Al_2O_3 werden als Isolatoren oder im Haushaltsbereich verwendet. Nichtoxidische Keramiken, wie zum Beispiel SiC werden als Schleifmittel in der Industrie angewendet und auch in anderen Hochleistungsbereichen benötigt.

1.2 Herstellung von Keramiken

Keramiken werden oft auch noch heute mit klassischen Verfahren hergestellt. Im Folgenden werden kurz zwei dieser Verfahren vorgestellt.

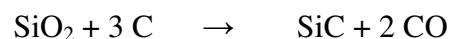
1.2.1 Das Bayer-Verfahren zur Herstellung von Al_2O_3

Bei hohem Druck reagiert Bauxit, welches ein natürliches Eisen- und Aluminiumhaltiges Mineral ist, mit Natronlauge.



1.2.2 Der Acheson-Prozess zur Herstellung von SiC

Bei Temperaturen um die 2000°C wird Quarzsand und Graphit zur Reaktion gebracht.



1.3 Der Sinterprozess

Viele Keramiken werden durch Sintern hergestellt. Damit kann schon beim Fertigungsprozess die Form der Keramik festgelegt werden. Ein vorher aufbereitetes Pulver wird bei hoher Temperatur gepresst und verdichtet. Dadurch entsteht eine keramische Struktur mit eingeschlossener Flüssigphase.

Die Polymerpyrolyse zeichnet sich durch hervorragende Eigenschaften aus. So werden anorganische Polymere erst vernetzt und anschließend bei sehr hohen Temperaturen pyrolysiert. Es entstehen amorphe Festkörper, welche in kristalline Strukturen überführt werden können. Die Vorteile liegen beispielsweise bei den relativ niedrigen Herstellungstemperaturen und der einfachen Formgebung durch die Polymere und den reinen Endprodukten.

1.4 Die Sol-Gel-Synthese

Aufgrund seiner vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten wird der Sol-Gel-Prozess heute oft angewendet. Seine Vorteile sind die niedrigen Prozesstemperaturen und die hohe Reinheit und Homogenität der Endprodukte.

1.4.1 Definitionen

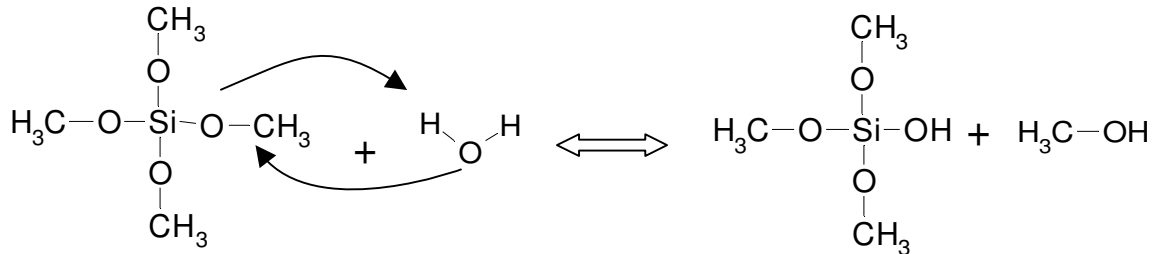
Sole: Ein Sol ist eine Dispersion von kolloidalen Teilchen mit einem festen oder flüssigen Stoff. Da die Partikel sich nicht berühren sind sie fließfähig.

Gele: Wenn das Sol sich verdichtet, bilden sich Gele. Sie sind formbeständig aber dennoch leicht deformierbar und bestehen aus einem unregelmäßigen Netzwerk. Sie sind von einer Flüssigkeit durchdrungen. Wenn nach einer gewissen Zeit die Flüssigkeit aus dem Gel austritt, spricht man von einem gealterten Gel. Das Netzwerk bricht dadurch größtenteils zusammen.

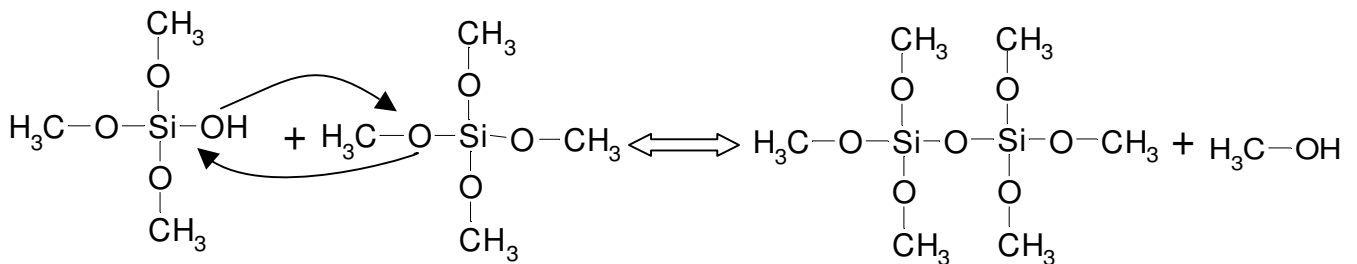
Xero- und Aerogel: Entfernt man die gesamte Flüssigkeit aus dem Gel so entsteht ein Xerogel. Die Netzstruktur ist weitestgehend zerstört und die Abstände zwischen den Strukturelementen nimmt ab. Es gibt auch die Möglichkeit die Struktur und Form des Gels aufrechtzuerhalten. Dazu müssen die Trocknungsparameter gut gewählt werden. Diese Aerogele haben eine niedrige Dichte aber trotzdem eine gute Festigkeit.

1.4.2 Reaktionsmechanismen

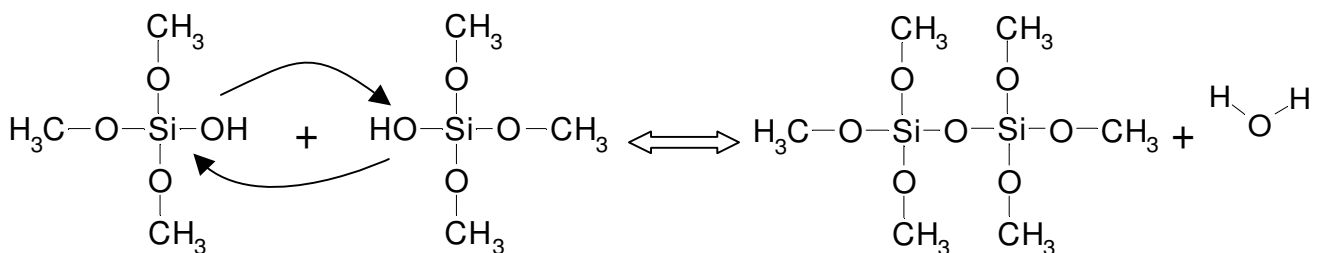
Gleichung 1 - Hydrolyse- / Substitutionsreaktion



Gleichung 2 – Kondensation von Methanol



Gleichung 3 – Kondensation von Wasser



Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen laufen parallel ab. Diese Reaktionen können durch den pH Wert beeinflusst werden, denn OH^- und H_3O^+ Ionen die Reaktionen katalysieren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind abhängig vom pH Wert und Temperatur. Da die Reaktionen endotherm verlaufen, kann die Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung Temperatur vergrößert werden.

1.5 Die Infrarotspektroskopie

Mit der IR-Spektroskopie kann die Zusammensetzung chemischer Verbindungen analysiert werden. Bei der Analyse wird eine sehr dünne Probe mit Infrarotlicht bestrahlt. Dadurch werden die Atomgruppen zu Schwingungen angeregt. Es können nur Atomgruppen mit einem permanenten Dipolmoment oder einem induzierten Dipolmoment angeregt werden, da diese Schwingungen einen Teil der Energie des Infrarotlichts absorbieren können. Die Apparatur misst dann die Energie, die aus der Probe kommt und trägt die Wellenzahl des Lichts gegenüber der Transmission in einem Graph auf. Mit Tabellen kann man nun die Struktur des Stoffes ermitteln, da jeder Ausschlag charakteristisch für eine bestimmte Atomgruppe ist. Manche Atomgruppen haben ähnliche Absorptionswerte.

1.5.1 IR-Detektoren

Als Detektoren werden meist dotierte Halbleiter verwendet, die durch den photoelektrischen Effekt Elektronenleitung ermöglicht. Durch einfallendes Infrarotlicht werden freie Elektronen erzeugt. Diese können gemessen und ausgewertet werden. Typische Detektoren sind CCDs (Charge Couple Device).

1.5.2 IR-Quellen

IR-Quellen können sowohl IR LEDs aber auch Glühlampen sein, die IR-Strahlung abgeben. Es gibt auch IR-Laser, wie zum Beispiel den CO₂ Laser oder einen Halbleiterlaser.

2 Versuchsdurchführung

Um ein Gel herzustellen werden zu Beginn drei Lösungen aus Wasser und verdünntem Kaliumhydroxid mit jeweils unterschiedlichem pH-Wert (7 / 8,5 / 10) angefertigt.

Jeweils 9 ml jeder Lösung werden in einem Reagenzglas mit 2 ml TMOS vermischt und danach auf zwei Reagenzgläser aufgeteilt. Die eine Hälfte der Gläser kommt in den Trockenschrank um bei 70 °C zu gelieren, die andere Hälfte geliert unter Raumtemperatur. Nach der Gelierung der Proben werden diese zuerst unter Vakuum getrocknet und danach im Trockenschrank bei 170 °C calciniert.

Ein Teil des entstandenen Xerogels wird mit Kaliumbromid im Mörser vermischt und zu einem Pellet gepresst. Ein zweites Pellet wird nur aus KBr gefertigt. Mit dem aus reinem KBr gefertigten Pellet wird im IR-Spektrometer der Background gemessen. Im Anschluss daran

kann nun das im anderen Pellet enthaltene Xerogel mittels der IR-Spektroskopie auf die im Gel enthaltenen Atomgruppen hin untersucht werden.

3 Beobachtung

Die unterschiedlichen Gelierzeiten der Ansätze sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 - Messdaten des Gelierungsprozesses

<i>pH-Wert</i>	<i>Gelierzeit bei Raumtemperatur (22°C)</i>	<i>Gelierzeit im Trockenschrank (70°C)</i>
7	45 min	19 min
8,5	11 min	8 min
10	4 min	3 min

4 Auswertung

4.1 Gelsynthese

Aus den Messergebnissen lässt sich schließen, dass die Gelierung der Probe bei einem pH-Wert von 10 und einer Temperatur von 70°C optimal bzw. am schnellsten verläuft. Bei anderen Bedingungen kann eine Gelierung eventuell noch besser ablaufen, weshalb man aus unserer Messung keine allgemeine Aussage für die optimalsten Bedingungen treffen kann. Um diese Parameter herauszufinden, müsste man noch weitere Messungen mit anderen Temperaturen und pH Werten durchführen.

4.2 IR-Spektroskopie

Zur Auswertung des Infrarotspektrums des unbekanntes Stoffes werden die experimentell ermittelten Banden mit Literaturwerten verglichen, um so auf eine mögliche Struktur des synthetisierten Stoffes rückzuschließen. Tabelle 1 stellt einige Absorptionsbanden dar, welche bei siliziumhaltigen Molekülen ermittelt wurden.

Tabelle 2 - Absorptionsbanden verschiedener funktioneller Gruppen in Si-haltigen Molekülen

Gruppe	Wellenzahl [cm⁻¹]	Int.	Bemerkung
Si-OH	3700-3300	m	v O-H
	955-835	s	v Si-O

Gruppe	Wellenzahl [cm^{-1}]	Int.	Bemerkung
Si-O-CH ₃	~ 2860	m	ν_{sym} CH ₃
	~ 1190	s	CH ₃ rocking
	~ 1100	vs	ν_{asy} Si-O-C
	850-800	s, m	ν_{sym} Si-O-C
Si-O-Si	1090-1020	vs	ν Si-O
-(SiO) _n -	1100-100	s	
-(SiO) ₂ -	625-480	w	ν_{sym} Si-O-Si breite Bande, für substituierte Disiloxane zu geringeren Wellenzahlen verschoben
H ₂ O	3600-3100	w	Kristallwasser bei Festkörperspektren, Wasserspuren im KBr zeigen eine breite Bande bei 3450 cm^{-1}
	1640-1615	s	
CO ₂	2349	s	

Deutlich zu erkennen ist, dass die größte Absorption bei 1090 cm^{-1} stattfindet. Laut Tabelle 2 lässt dies auf Si-O-Si-Bindungen schließen. Eine weitere Bande bei 480 cm^{-1} lässt ebenfalls vermuten, dass der synthetisierte Stoff als Grundstruktur eine Siliziumoxidgerüst vorweist. Als Substituenten kommen aufgrund der Banden bei 3480 cm^{-1} und 960 cm^{-1} Hydroxygruppen und aufgrund der Banden bei 2960 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} und 815 cm^{-1} Methylgruppen in Frage. Die Messergebnisse der Spektroskopie decken sich mit der Ausgangsüberlegung aufgrund der eingesetzten Edukte. Einen möglichen Molekülstrukturausschnitt zeigt Abbildung 1.

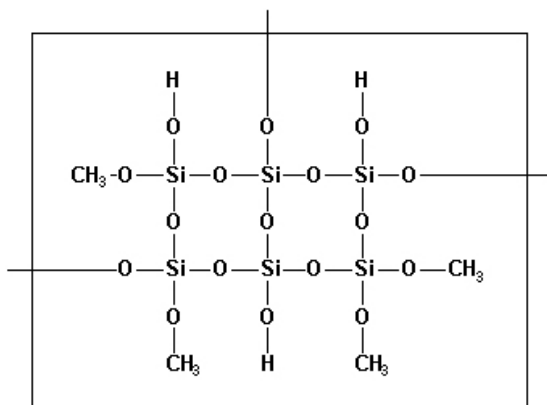


Abbildung 1 - Möglicher Strukturausschnitt des synthetisierten Stoffes