

Praktikum Materialwissenschaft –
Sol-Gel-Synthese keramischer Werkstoffe am
Beispiel von SiO_2

André Schwöbel 1328037,
Max Fries 1407149,
Jörg Schließer 1401598,
Tobias Brink 1400670
(Gruppe 17)
e-Mail: m.fries@stud.tu-darmstadt.de

Betreuer: Dr. Emanuel Ionescu und Dr. Gabriela Mera

14. Februar 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	1
1.1	Herstellung von Keramiken	1
1.1.1	Bayer-Verfahren	1
1.1.2	Acheson-Prozess	2
1.1.3	Sol-Gel-Synthese	2
2	Durchführung	3
3	Auswertung	3
3.1	IR-Spektroskopie	3
3.2	Strukturvorschlag	4

1 Theorie

Keramiken werden als Verbindungen definiert, die nichtmetallisch, anorganisch und in Wasser schlecht lösbar sind. Desweiteren sind sie noch zu mindestens 30% kristallin.

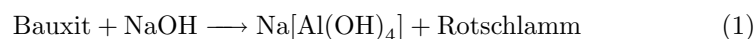
Keramiken werden im allgemeinen in Oxid- und Nichtoxidkeramiken unterteilt. Oxidische Keramiken sind im Alltag weit verbreitet und finden z.B. als Haushaltswaren, im Sanitärbereich oder als Isolatoren Anwendung. Bekannte Beispiele sind Aluminium- und Siliciumoxid (Al_2O_3 und SiO_2). Nichtoxidische Keramiken werden dagegen in der Industrie als Spezialwerkstoffe eingesetzt, wobei sie z.B. als Schleif- oder Schneidmittel dienen. Hier sei Siliciumcarbid (SiC) als Beispiel erwähnt.

1.1 Herstellung von Keramiken

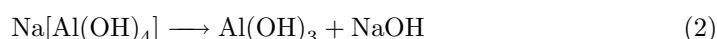
Zur Herstellung der Ausgangsstoffe dieser Keramiken gibt es verschiedene Methoden. Zwei der klassischen Methoden sind das Bayer-Verfahren und der Acheson-Prozess.

1.1.1 Bayer-Verfahren

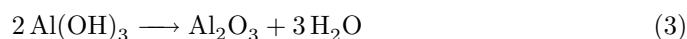
Das Bayer-Verfahren dient zu Herstellung von Al_2O_3 . Hierbei wird der Rohstoff Bauxit gemahlen, mit Natronlauge versetzt und auf ca. 170°C erhitzt. Es entsteht Natriumtetrahydroxoaluminat(III):



Anschließend wird der eisenhaltige Rotschlamm abfiltriert und die Lösung gekühlt. Es werden $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Impfkristalle eingebracht, an denen Aluminiumhydroxid kristallisiert:



Das kristalline Aluminiumhydroxid wird nun in einem Drehofen auf über 1000°C erhitzt, so dass Aluminiumoxid entsteht:

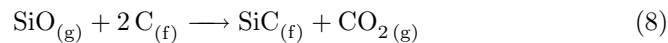
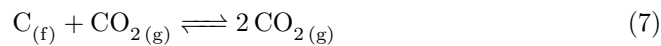
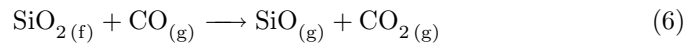
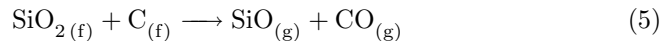


1.1.2 Acheson-Prozess

Beim Acheson-Prozess werden Quarzsand (SiO_2) und Graphit (C) erhitzt. Diese reagieren zu Siliziumcarbid (SiC) und Kohlenstoffmonoxid (CO):



Während dieser Reaktion laufen noch folgende Teilreaktionen ab:



Gleichung (7) ist das Boudouard-Gleichgewicht. Dies ist eine endotherme Reaktion, mit $\Delta H = +172 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Eine Erhitzung auf über 2000°C verlagert das Gleichgewicht größtenteils nach rechts.

1.1.3 Sol-Gel-Synthese

Definitionen diverser Fachbegriffe:

Sol Ein Sol ist eine Dispersion, in dem Teilchen in Nanometergröße vorhanden sind. Diese Teilchen liegen in inkohärentem Zustand vor. Ein Sol ist flüssig oder fließfähig.

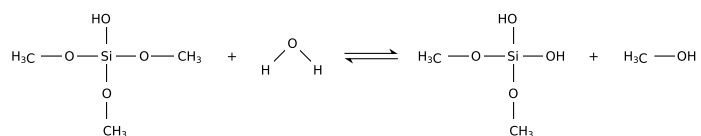
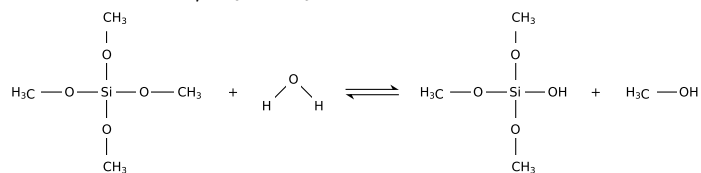
Gel Gele entstehen durch Gelierung von Solen. Die Partikel in den Solen beginnen zu wachsen und bilden durch Kondensation ein dreidimensionales Netzwerk. Diese feste Phase wird von einer flüssigen durchdrungen. Ein Gel ist somit formbeständig.

Gealtertes Gel Mit der Zeit und der Temperatur können Gele altern. Dabei verflüchtigt sich fortlaufend die flüssige Phase, was dazu führt, dass das Netzwerk durch Kapillareffekte zusammenbricht. Das Gel schrumpft und verdichtet sich.

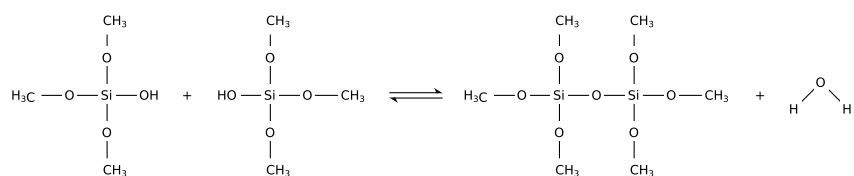
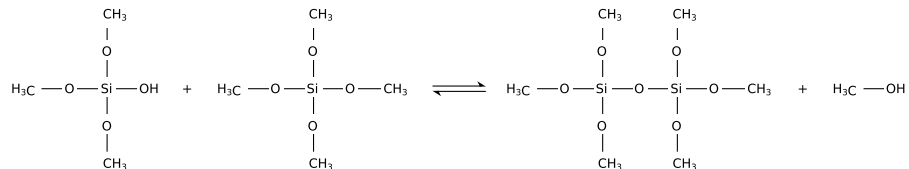
Xero- und Aerogel Entzieht man Gelen ihre Flüssigkeit schrumpfen die Abstände zwischen den Strukturelementen, wobei die Netzwerkstruktur größtenteils durch die Kapillarkräfte zerstört wird. Hierbei spricht man nun von einem Xerogel. Es ist jedoch durch geschickte Trocknung mit erhöhtem Druck und gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur möglich, die Gele von ihrer flüssigen Phase zu befreien, ohne dass ihr Netzwerk zusammenbricht. Dies ist möglich indem die flüssige Phase über den kritischen Punkt erhitzt wird. Man umgeht damit die Kapillareffekte und spricht dann somit von einem Aerogel. Diese haben eine extrem niedrige Dichte aber trotzdem noch eine erstaunliche Festigkeit.

Die folgenden Reaktionen laufen während der Sol-Gel-Synthese ab:

Substitutions-/Hydrolysereaktionen



Kondensationsreaktionen



2 Durchführung

Zu Beginn des Versuchs stellen wir drei Gläser voll Wasser auf die pH-Werte 7, 8.5 und 10 ein. Dazu benutzen wir Kalilauge. Wir füllen jeweils 9 ml des Wassers in Reagenzgläser und geben je 2 ml Tetramethylorthosilicat (TMOS) dazu. Diese Lösung teilen wir auf jeweils zwei Reagenzgläser auf. Die Hälfte dieser Gläser kommt in einen Trockenschrank und wird bei 70°C geliert. Die andere Hälfte geliert bei Raumtemperatur. Die Gelierzeiten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

3 Auswertung

3.1 IR-Spektroskopie

Zuerst fertigen wir eine Tablette mit reinem Kaliumbromid (KBr) und eine mit einer Mischung aus KBr und einem Xerogel an. Das Xerogel stammt aus Zeitgründen von einer Vorgruppe. Die Tablette mit reinem KBr dient dazu, IR-Banden die nicht aus der Probe stammen vorher zu identifizieren und später

Tabelle 1: Gelierzeiten

pH-Wert	Temperatur	
	Raumtemperatur	70°C
7	noch nicht geliert	noch nicht geliert
8.5	noch nicht geliert	ca. 40 min
10	30 bis 60 min	20 min

auszuschließen. KBr eignet sich hervorragend für die IR-Spektroskopie, da es IR-transparent ist. Leider ist das IR-Spektrometer während des Praktikums falsch kalibriert, weswegen wir ein vorgefertigtes IR-Spektrogramm verwenden.

3.2 Strukturvorschlag

Mit einer Tabelle von IR-Banden und der zugehörigen Bindung finden wir folgende Bindungen in unserer Probe:

- Auf Wasser bzw. eine Si–OH-Gruppe lässt die Bande bei 3480 cm^{-1} schließen. Desweiteren typisch für Wasser ist die Bande bei 1650 cm^{-1} .
- Die Bande bei 960 cm^{-1} ist typisch für Si–O.
- Die Banden bei 2960 cm^{-1} und 815 cm^{-1} sind typisch für Si–O–CH₃.
- Die Bande bei 2360 cm^{-1} ist typisch für CO₂, was in der Luft enthalten ist.
- Die Banden bei 1090 cm^{-1} und 480 cm^{-1} sind typisch für Si–O–Si.

