

Über den Entstehungsprozess poröser Strukturen am Beispiel der Partikelbildung von kolloidalem Silika und der Haufwerksbildung von gefällter Kieselsäure

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Manuel Meier
aus Ubstadt-Weiher

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Oktober 2020

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl

Zweitgutachter: Prof. Dr. Matthias Rädle

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (IMVM) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) im Zeitraum zwischen Februar 2015 und Oktober 2020. Vorab möchte ich einigen Personen danken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl für die Betreuung meiner Doktorarbeit und für das stets entgegengebrachte Vertrauen in allen Bereichen meiner Arbeit am Institut, sei es bei Projekten, Konferenzen, Budgetplanungen oder der Lehre.

Herrn Prof. Dr. Matthias Rädle danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die vielen konstruktiven Gespräche im Rahmen von Tagungen und Konferenzen sowie für die hervorragende Zusammenarbeit im Rahmen des ZIM-Projektes *VIP-Normaldruck*.

Des Weiteren danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für die zahlreiche Unterstützung: den Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe Verfahrenstechnische Maschinen (VM) für die vielen konstruktiven Diskussionen, der Verwaltung unter der Leitung von Frau Nadja Hafendörfer für die Unterstützung bei administrativen Aufgaben, der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Olaf Jörg für die Umsetzung vielfältiger Konstruktionen, der Elektrowerkstatt unter der Leitung von Herrn Bernhard Schweigler für die Realisierung elektrischer Anlagen und der Partikelmesstechnik unter der Leitung von Herrn Klaus Hirsch für die Unterstützung bei messtechnischen Fragestellungen.

Wie die meisten Forschungsthemen fiel auch dieses nicht aus heiterem Himmel, sondern war das Ergebnis vieler Jahre intensiver Forschung über drei Generationen an Doktoranden hinweg. Für einen idealen Einstieg in ein noch unbekanntes Themengebiet benötigt es, neben der fachlichen Expertise, die notwendige gerätetechnische Ausstattung. Beides war zu Beginn meiner Arbeit am Institut vorhanden, nicht zuletzt durch Konstruktionen von Herrn Andreas Lump und Herrn Thomas Reutter. Auch hinsichtlich Neuanschaffungen und Erweiterungen bestehender Messsysteme während meiner Zeit am Institut war Herr Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl stets ein fachkundiger und interessierter Gesprächspartner. Daher freut es mich besonders, die Arbeitsgruppe im Bereich der Röntgenkleinwinkelstreuung auch für die kommenden Jahre geräteseitig und fachlich, mit Frau Mira Simmler und Herrn Julian Ungerer als nächste Generation an Doktoranden, bestens gerüstet zu wissen.

Bedanken möchte ich mich zudem bei allen Studentinnen und Studenten, die mich über die Jahre hinweg im Rahmen von Abschlussarbeiten oder HiWi-Tätigkeiten fachlich unterstützt haben. Namentlich waren dies: Julian Ungerer, Annika Uihlein, Mira Simmler, Patrick Marcaux und Maximilian Arnold.

Finanzielle Unterstützung erhielt diese Arbeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) (Projektnummer Ni 414/22-1 und Ni 414/24-1) und der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (Aif) (Projektnummer: ZF 4005108KI7).

Zu guter Letzt gilt mein herzlichster Dank meiner Familie und meinen Freunden für die ununterbrochene Unterstützung über viele Jahre hinweg bis zum Ende der Promotion. Sie boten mir Halt in stressigen Zeiten und gaben mir stets einen Rückzugsort für andere Gedanken.

Vielen Dank Euch allen!

Zusammenfassung

Seit fast einhundert Jahren stellt nanoskaliges Silika einen wichtigen Zusatzstoff für eine Vielzahl an Produkten und Anwendungen dar. Die Einsatzmöglichkeiten erstrecken sich dabei von Füllstoffen, Stabilisatoren und Bindemitteln im industriellen Maßstab bis hin zu Spezialprodukten mit definierter Größe, Form und Reinheit. Gängige Verfahren für die Herstellung von fraktalen Strukturen sind die Flammenpyrolyse und die Fällung, wohingegen sich das Sol-Gel-Verfahren hervorragend für die Synthese kugelförmiger, kolloidaler Silika-Nanopartikel mit definierter Partikelgrößenverteilung eignet. Der Porosität von nanoskaligem Silika kommt in vielen Anwendungsfällen eine besondere Rolle zu, da diese maßgeblich zur Leistungsfähigkeit der Produkte beiträgt. Die Grundlage der Arbeit bilden Messtechniken mit unterschiedlichen Prinzipien, um charakteristische Größen von Partikeln und Haufwerken in verschiedenen Strukturdimensionen aufzulösen.

Die Entstehung von porösen Strukturen in Silika-Nanopartikeln ist eng mit dem Partikelbildungsprozess verbunden. Das Augenmerk liegt auf der Erarbeitung geeigneter Synthesebedingungen für die Auflösung der relevanten Vorgänge bei der Ausbildung poröser Strukturen. Höhere Wachstumsgeschwindigkeiten führen zu kleineren Partikelgrößen bei gleichzeitig größeren inneren Oberflächen. Wohingegen SAXS-Messungen Porenstrukturen auch bei niedrigeren Reaktionstemperaturen detektieren, hängt deren Zugänglichkeit für die Stickstoffadsorption maßgeblich von der Reaktionstemperatur ab. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen steigt der Einfluss einer inneren Nachverdichtung auf die Partikelstruktur, wodurch die für eine Stickstoffadsorption zugängliche Oberfläche abnimmt. Zeitaufgelöste TEM-Aufnahmen und eine Nachverfolgung der Änderung der charakteristischen Wellenlänge mit Hilfe der UV-Vis Spektroskopie bestätigen die Existenz einer sprunghaften Abnahme in der Partikelgröße innerhalb der ersten Minuten der Reaktion. Eine Korrelation der Messdaten aus der UV-Vis Spektroskopie und der SAXS-Messungen verdeutlichen einen zeitlichen Zusammenhang zwischen der Änderung der Partikelgröße und der Partikeldichte.

Gegenüber der Ausbildung poröser Strukturen in Partikeln während der Partikelbildung liegt der Fokus in der Entstehung poröser Haufwerke in der Ausbildung des Schüttgutes selbst. Die Charakterisierung und Modellierung der Aggregatstruktur bilden dabei die Grundlage für eine realitätsnahe Beschreibung der Haufwerksstruktur von gefällter Kieselsäure. Die untersuchten Aggregate aus Kieselsäure besitzen bei einer Größe von etwa 120 nm und einer fraktalen Dimension von annähernd zwei eine scheiben- bis kugelförmige Struktur. Aggregate bestehend aus wenigen dutzend Primärpartikeln neigen zur Ausbildung von scheibenförmigen Aggregaten.

Demgegenüber bilden Aggregate aus mehr als 100 Primärpartikeln trotz ähnlicher Werte für die fraktale Dimension tendenziell kugelförmige Aggregatstrukturen aus. Eine bessere Annäherung der berechneten an die gemessenen Verläufe der Wärmeleitfähigkeit über dem Restdruck im Haufwerk durch eine Kombination aus Mess- und Simulationsdaten zeigt, dass durch die Verwendung eines numerischen Ansatzes zur Bestimmung der Haufwerksstruktur Aussagen über ein reales Haufwerk möglich sind, die messtechnisch nicht zur Verfügung stehen. Im Hinblick auf die Porengrößenverteilung innerhalb des Haufwerkes betrifft dies insbesondere nanoskalige Poren kleiner 100 nm. Den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit beeinflussen sie jedoch über den gesamten Druckbereich. Um die Wärmeleitfähigkeit bei Normaldruck zu senken, müsste der Anteil an großen Poren im Haufwerk reduziert werden. In diesem Größenbereich unterscheiden sich die hier untersuchten Proben trotz ihrer sehr unterschiedlichen Aggregatstruktur nur geringfügig.

Abstract

Silica has been an important additive in countless products and applications for almost one hundred years. The areas of its application range from filling materials, stabilizers and binders on an industrial scale to special products with a defined size, shape and purity. Common processes for the synthesis of fractal structures are flame pyrolysis and precipitation. The sol-gel process is well suited to synthesize spherical silica nanoparticles with defined particle size distribution. Many specific characteristics of these products depend on their porous structure. In this work, we performed a metrological description using measurement techniques with different measuring principles to obtain characteristic values for several structural dimensions.

The formation of porous structures in silica nanoparticles depends on the particle formation process. Thus, the main focus deals with the development of suitable synthesis conditions to describe the decisive steps for the formation of porous structures. Higher growth rates result in smaller particle sizes and a larger internal surface area. While SAXS measurements detect pore structures even at lower reaction temperatures, their accessibility for nitrogen adsorption depends largely on the reaction temperature. Lower reaction temperatures lead to an enhanced densification process and decrease the internal surface area accessible for nitrogen adsorption. The evaluation of time-resolved TEM images and a monitoring of the characteristic wavelength using UV-Vis spectroscopy confirm the existence of a sudden decrease in particle size within the first minutes of reaction. A correlation of the data from UV-Vis spectroscopy and SAXS measurements shows the temporal correspondence of changes in particle size and particle density.

In contrast to the formation of porous structures in particles, the formation of porous bulk structures is caused by the formation of the sediment itself. A characterization and a modeling of the aggregate structure are required to obtain a realistic description of the sediment structure of precipitated silica. The aggregates of precipitated silica show disk-like to spherical structures with 120 nm in size and a fractal dimension close to a value of two. Aggregates consisting only of a few dozen primary particles tend to form disc-like structures. However, aggregates with more than 100 primary particles tend to form spherical aggregate structures even though showing similar values for the fractal dimension. A better fitting of the calculated to the measured values for the thermal conductivity obtained by a combination of measurement and simulation data shows the potential of the used numerical approach to obtain information about a real sediment which are not available from measurements. With regard to the pore size distribution within the sediment, this particularly concerns nanoscale pores smaller than

100 nm. But the influence includes the course of the thermal conductivity over the entire pressure range. To reduce the thermal conductivity at normal pressure, the proportion of large pores in the sediment has to be reduced likewise. However, the differences in aggregate structures only affect the pore size distribution slightly at larger pores.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Zusammenfassung	III
Abstract	V
Abkürzung und Symbole	3
1. Einleitung	7
2. Verwendete Messtechniken	11
2.1. Röntgenkleinwinkelstreuung	11
2.2. Elektronenmikroskopie	17
2.3. Dynamische Lichtstreuung	19
2.4. UV-Vis Spektroskopie	20
2.5. Bestimmung der Dichte von Einzelpartikeln und Haufwerken	21
2.6. Analyse der Aggregatgrößenverteilung	23
2.7. Bestimmung der Porengröße und deren Verteilung	24
2.7.1. Adsorption von Gasen an Oberflächen	24
2.7.2. Quecksilberporosimetrie	26
3. Ausbildung poröser Strukturen in kolloidalem Silika	29
3.1. Grundlagen der Stöber-Synthese	30
3.2. Synthese im kontinuierlichen und diskontinuierlichen Reaktorsystem	33
3.3. Einfluss von Ethanolamin auf das Partikelwachstum	36
3.3.1. Einfluss der Synthesebedingungen auf die Partikelgröße	36
3.3.2. Einfluss der Synthesebedingungen auf die Wachstumsgeschwindigkeit	41
3.4. Beschreibung poröser Strukturen in kolloidalem Silika	44
3.5. In-situ Charakterisierung des Partikelbildungsprozesses	51
3.6. Zusammenfassung	64
4. Ausbildung poröser Strukturen in Haufwerken aus gefällter Kieselsäure	67
4.1. Strukturanalyse von gefällter Kieselsäure	68
4.1.1. Charakterisierung der Streueigenschaften	68
4.1.2. Bestimmung der Primärpartikelgröße mittels Stickstoffadsorption	69

4.1.3. Bestimmung der Aggregatgrößenverteilung mittels optischer Zentrifugationsanalyse	71
4.1.4. Bestimmung der Packungsdichte von Aggregaten	72
4.1.5. Charakterisierung der Porenstruktur	74
4.2. Modellierung und Auswertung der Aggregat- und Haufwerksstruktur	79
4.2.1. Berechnung der Aggregatstruktur	79
4.2.2. Bestimmung der Wertigkeit des Vorfaktors der fraktalen Dimension	81
4.2.3. Modellierung der Aggregatstruktur	85
4.2.4. Erzeugung von Haufwerksstrukturen	87
4.2.5. Bestimmung der Porengrößenverteilung im Haufwerk	90
4.3. Einfluss der Porengrößenverteilung auf die Wärmeleitfähigkeit von Vakuumisoliationspanelen	93
4.4. Zusammenfassung	97
5. Zusammenfassung	99
Literatur	101

Abkürzungen und Symbole

Lateinische Symbole

Kleinbuchstaben

b_p	Siedepunkt (<i>engl.: boiling point</i>)	°C
c	Konzentration	mol L ⁻¹
c_M	Massenkonzentration	%
c_N	Partikelanzahlkonzentration	cm ⁻³
d	Durchmesser	nm
d_a	Durchmesser Aggregat	nm
d_h	Hydrodynamischer Durchmesser	nm
d_p	Durchmesser Primärpartikel	nm
d_{pore}	Porendurchmesser	nm
\vec{k}	Wellenvektor	-
k_f	Vorfaktor der fraktalen Dimension	-
\tilde{k}_f	spezifischer Vorfaktor der fraktalen Dimension	-
l	Optische Weglänge	cm
m	Masse	kg
m_a	Masse Aggregat	kg
m_p	Masse Primärpartikel	kg
n	Grad des Intensitätsmaximums	-
p	Dampfdruck	bar
\bar{p}	Druckniveau Quecksilberporosimetrie	bar
pK_a	Säurestärke	-
\vec{q}, q	Streuvektor	nm ⁻¹
r	Radialer Abstand	mm
\vec{r}	Ortsvektor	-
t	Reaktionszeit	min
v	Sinkgeschwindigkeit	m s ⁻¹
z	Skalierungsfaktor	-

Großbuchstaben

<i>A</i>	Querschnittsfläche	m^2
<i>B</i>	Porod-Vorfaktor	-
<i>C</i>	BET-Konstante	-
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{mf}	Fraktale Dimension der Masse	-
D_{sf}	Fraktale Dimension der Oberfläche	-
<i>G</i>	Guinier-Vorfaktor	-
<i>I</i>	Lichtintensität	a.u.
$I(\vec{q}), I(q)$	Streuintensität	a.u.
<i>M</i>	Molmasse	g mol^{-1}
M^*	Mischgüte	%
N/V	Anzahlvolumenkonzentration	cm^{-3}
N_{pp}	Anzahl an Partikeln pro Aggregat	-
<i>P</i>	Exponent des Potenz-Gesetzes	-
$P(q)$	Formfaktor	-
R_g	Gyrationsradius	nm
S_m	Spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$S(q)$	Strukturfaktor	-
<i>T</i>	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{abs}	Absolute Temperatur	K
T_{λ}	Wellenlängenabhängige Transmission	-
<i>V</i>	Volumen	cm^3
V_a	Volumen Aggregat	cm^3
V_m	Molares Volumen der Flüssigkeit	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
V_p	Volumen (Primär-) Partikel	cm^3
<i>W</i>	Adsorbierte Gasmenge	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
W_m	Adsorbierte Gasmenge in Monolage	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Griechische Symbole und Variablen

β	Winkel zu Lichtquelle	°
γ	Oberflächenspannung	N m^{-1}
ϵ	Extinktionskoeffizient	-
η	Dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
λ	Wellenlänge	nm
ϕ	Porosität	%
ρ	Dichte	g cm^{-3}
ρ_{Packung}	Packungsdichte	g cm^{-3}
$\rho_{\text{Schütt}}$	Schüttdichte	g cm^{-3}
$\Delta\rho_e$	Exzesselektronendichtedifferenz	g cm^{-3}
σ_{rel}	Relative Standardabweichung	%
τ	Verzögerungszeit der Streulichtintensität	s
Θ	Streuwinkel, Benetzungswinkel	°

Abkürzungen

DEM	Diskrete Elemente Methode
DLA	Diffusionslimitierte Aggregation (<i>engl.: Diffusion Limited Aggregation</i>)
DLS	Dynamische Lichtstreuung (<i>engl.: Dynamic Light Scattering</i>)
Hg	Quecksilber (<i>griech.: Hydrargyros</i>)
LBM	Lattice Boltzmann Methode
NH ₃	Ammoniak
OCA	Optische Zentrifugationsanalyse (<i>engl.: Optical Centrifugation Analysis</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	Umdrehungen pro Minute (<i>engl.: revolutions per minute</i>)
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (<i>engl.: Small Angle X-ray Scattering</i>)
SiO ₂	Siliziumdioxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TDM	Tunable Dimension Method
TMOS	Tetramethylorthosilikat

Konstanten und Funktionen

erf	Fehlerfunktion
g	Erdbeschleunigung: $9,81 \text{ m s}^{-2}$
J_1	Bessel-Funktion erster Ordnung
k_B	Boltzmann-Konstante: $1,380\,648\,52 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
π	Kreiszahl Pi: 3,141 59...
r_e	Elektronenradius: $2,817\,940\,326\,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}$
R	Universelle Gaskonstante: $8,314\,462\,618\,153\,24 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
N_A	Avogadro-Konstante: $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1. Einleitung

Seit fast einhundert Jahren stellt nanoskaliges Silika einen wichtigen Zusatzstoff für eine Vielzahl an Produkten und Anwendungen dar. Die Einsatzmöglichkeiten erstrecken sich dabei von Füllstoffen, Stabilisatoren und Bindemitteln im industriellen Maßstab bis hin zu Spezialprodukten mit definierter Größe, Form und Reinheit [1–3]. Neuere Materialien erlauben den Einsatz in Bereichen der chemischen Katalyse, chemisch-mechanischen Polierprozesse, Membrantechnologien, Sensorik oder biomedizinischen Anwendungen [4–13]. Ursprüngliche Top-Down-Methoden zur Herstellung von nanoskaligen Partikelsystemen wie dem Zermahlen wurden dabei von Verfahren abgelöst, welche Nanopartikel ausgehend von Atomen oder Molekülen erzeugen (Bottom-up-Methoden). Gängige Verfahren für die Herstellung von fraktalen Strukturen sind die Flammenpyrolyse und die Fällung, wohingegen sich das Sol-Gel-Verfahren hervorragend für die Synthese kugelförmiger, kolloidaler Silika-Nanopartikel mit definierter Partikelgrößenverteilung eignet. [14]

Der Porosität der eingesetzten Materialien kommt in vielen Anwendungsfällen eine besondere Rolle zu, da diese maßgeblich zur Leistungsfähigkeit der Produkte beiträgt. Die vorliegende Arbeit adressiert den Entstehungsprozess von porösen Strukturen in Silika-Nanopartikeln und Haufwerken aus gefällter Kieselsäure. Die Grundlage für eine Aussage über die genannten Aspekte bilden Messtechniken mit unterschiedlichen Prinzipien, um charakteristische Größen von Partikeln und Haufwerken in verschiedenen Strukturdimensionen aufzulösen.

Die Entstehung von porösen Strukturen in Silika-Nanopartikeln ist dem Partikelbildungsprozess zuzuordnen, weshalb der Fokus auf der zeitaufgelösten Untersuchung des Partikelwachstums hinsichtlich Größe, Dichte und spezifischer Oberfläche der Partikel liegt. Ergänzt wird dieses Arbeitspaket durch die Notwendigkeit, die Partikelsynthese an die Anforderungen der verwendeten Messtechniken anzupassen. Kernpunkte des Kapitels befassen sich mit der Erarbeitung der Frage nach:

- dem Einfluss der Wachstumsgeschwindigkeit auf die Partikelstruktur

Höhere Wachstumsgeschwindigkeiten führen erwiesenermaßen zu größeren Partikeldurchmessern. Über den Einfluss auf die innere Partikelstruktur ist hingegen wenig bekannt, nicht zuletzt da Partikelgrößen von über 200 nm u.a. zu Sedimentationseffekten neigen, die eine Charakterisierung der Partikelstruktur deutlich erschwert. Die Herausforderung liegt somit neben der Strukturanalyse in der Erarbeitung einer Synthesevorschrift für die Herstellung von Silika-Partikeln kleiner 200 nm bei hohen Wachstumsgeschwindigkeiten.

- und einer Beschreibung der Partikelstruktur in der relevanten Wachstumsphase für die Ausbildung poröser Strukturen.

Entscheidend für eine Aussage über die innere Partikelstruktur sind neben der spezifischen Oberfläche, die systembedingt nur am Ende der Synthese zur Verfügung steht, zeitaufgelöste Informationen über die Partikelgröße, -oberflächenstruktur und -dichte. Neben der geeigneten Messtechnik liegt in der Überführung der Synthese in ein kontinuierliches Reaktorsystem ein Schlüsselement für ein tieferes Verständnis der Ausbildung poröser Strukturen in kolloidalem Silika.

Typische Strukturen von Fällungskieselsäuren beschreiben kleine Einzelpartikel im Bereich weniger Nanometer, welche Aggregate von mehreren hundert Nanometern aufbauen. Die lockere Struktur der Aggregate führt zu einer deutlich geringeren Schüttdichte verglichen mit der Dichte von kolloidalem Silika. Der Anwendungsbereich von Fällungskieselsäure reicht von viskositätserhöhenden Komponenten in Farben und Lacken bis hin zu Füllstoffen in Reifen oder Pharmazeutika [15]. Der hohe Kontaktwiderstand, eine schlechte Entflammbarkeit sowie eine gute biologische Abbaubarkeit macht sie zudem für den Einsatz als Dämmmaterialien interessant [16]. Gegenüber der Ausbildung poröser Strukturen in Partikeln während der Partikelbildung liegt der Fokus in der Entstehung poröser Haufwerke in der Ausbildung des Schüttgutes selbst. Messtechnisch ist der Prozess der Haufwerksbildung aufgrund seiner Geschwindigkeit und der Vielzahl der beteiligten Einzelpartikel nur schwer zu erfassen. Simulationsbasierte Ansätze zur Darstellung der Ausbildung von Schüttgütern eröffnen hier einen neuen Zugang, um entscheidende Wechselwirkungen zwischen den Einzelpartikeln aufzulösen. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine genaue Kenntnis über die Struktur der jeweiligen Einzelpartikel, in diesem Fall die Aggregatstruktur von gefällten Kieselsäuren, und deren mathematischen Beschreibung. Wichtige Eckpunkte dieses Kapitels befassen sich daher mit:

- der Auflösung der Struktur der Aggregate und deren Einfluss auf das Haufwerk,

Für eine umfassende Beschreibung der Aggregatstruktur bedarf es Informationen über die Größe der Primärpartikel- und Aggregatdurchmesser sowie deren fraktale Dimension. Sie bilden die Grundlage für alle nachfolgenden Schritte zur Modellierung der Aggregat- und Haufwerksstruktur. Für deren Bestimmung dient ein kombinierter Ansatz aus Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuung, der Stickstoffadsorption und der optischen Zentrifugationsanalyse. Informationen über das Haufwerk bieten Analysen der Porengrößenverteilung mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie sowie der Stickstoffadsorption.

- einer realitätsnahen Modellierung der Aggregate und der Haufwerksstruktur

Eine Möglichkeit die Struktur eines Aggregates zu beschreiben erlaubt der Ansatz der Tunable Dimension Method (TDM). Entscheidend für die Aussagekraft der erzeugten Aggregatstruktur ist die Kenntnis über die Anzahl der Primärpartikeln pro Aggregat sowie der Wertigkeit des Vorfaktors der fraktalen Dimension. In der Bestimmung der beiden Größen und der Validierung der erzeugten Aggregatstruktur liegt ein Schwerpunkt dieser Arbeit.

- sowie der Beschreibung des Einflusses der Porengrößenverteilung auf die Wärmeleitfähigkeit.

Bei einer Anwendung von gefällter Kieselsäure als Dämmstoff nimmt die Porengrößenverteilung im Haufwerk eine entscheidende Rolle ein. Dabei erzeugt eine kleinere mittlere Porengröße eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit. Der hierfür verantwortliche Knudsen-Effekt setzt die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle in Zusammenhang mit dem größten Porendurchmesser, welcher noch einen Beitrag zur Gaswärmeleitung besitzt. Die genaue Kenntnis der Porengrößenverteilung, auch und insbesondere für Poren kleiner 100 nm, entscheidet mitunter maßgeblich über den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit. Der Auflösung dieses Aspektes widmet sich das letzte Kapitel der Arbeit.

2. Verwendete Messtechniken

Mit dem Bestreben spezifische Informationen über Einzelpartikel und Haufwerkseigenschaften aus nanoskaligem Silika zu erhalten, geht ein Bedarf an geeigneter Messtechnik einher. Mit der Fähigkeit Struktureigenschaften von Einzelpartikeln, Porenstrukturen und Aggregaten, deren Form und fraktale Dimension simultan sowie zerstörungsfrei in Suspension und in Schüttgütern zu bestimmen, stellt die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) die zentrale Messtechnik in dieser Arbeit dar. Hinsichtlich der Beschreibung der Größe der Primärpartikel und Aggregate sowie deren Verteilung wird die SAXS durch die Elektronenmikroskopie, die dynamische Lichtstreuung (DLS), die UV-Vis Spektroskopie und die optischen Zentrifugationsanalyse (OCA) ergänzt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen an einem Transmissions- (TEM) und Rasterelektronenmikroskop (REM) ermöglichen Aussagen über die Partikelgröße, deren Oberflächenbeschaffenheit und Form. Informationen über die spezifische Oberfläche und die Porengrößenverteilung von kolloidalem Silika ergeben Messungen der Stickstoffadsorption. Aussagen über die Porengrößenverteilung eines Haufwerkes aus gefällter Kieselsäure gründen auf Messungen der Quecksilberporosimetrie und der Stickstoffadsorption.

2.1. Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Grundlage der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) beruht auf Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit fester Materie. Die Folge sind Streu-, Brechungs- und Absorptionseffekte. Da der Brechungsindex von Röntgenstrahlen für die meisten Stoffe nur geringfügig von eins abweicht, kann im Bereich des Röntgenspektrums der Anteil der Brechung am Gesamtbeitrag der elektromagnetischen Strahlung zumeist vernachlässigt werden. Die Korrektur der Abschwächung in der Intensität aufgrund von Absorption erfolgt experimentell, sodass die elastische Streuung (Thomson-Streuung) den dominierenden Prozess für das Wechselwirkungsverhalten von Röntgenstrahlung mit fester Materie darstellt. Das Streuverhalten monochromatischer Röntgenstrahlung lässt sich vereinfachend mit der Fraunhofernäherung beschreiben. Hierbei wird eine einfallende, ebene Welle mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 an einem Streuzentrum i am Ort \vec{r} , innerhalb eines Objektes mit der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$, einmal elastisch gestreut und eine kohärente, ebene Sekundärwelle \vec{k} unter dem Streuwinkel 2θ ausgesandt (siehe Abbildung 2.1) [17]. Da ein Objekt eine Vielzahl an Streuzentren aufweist,

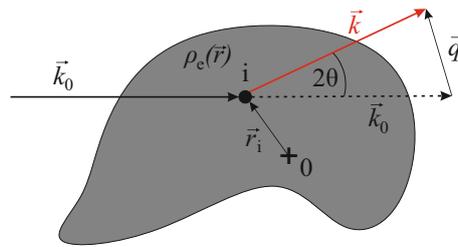


Abbildung 2.1.: Streuverhalten monochromatischer Röntgenstrahlung an einem Streuzentrum i nach der Fraunhofernäherung.

kommt es zur Überlagerung der von den einzelnen Streuzentren ausgesandten, phasenverschobenen Sekundärwellen und es entstehen streuwinkelabhängige Interferenzmaxima. Die mathematische Beschreibung der Interferenzmaxima erfolgt über die Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta). \quad (2.1)$$

Hierin beschreibt λ die Wellenlänge des Lichts, n den Grad des Intensitätsmaximums, d den Abstand der Streuzentren und θ den halben Streuwinkel. Die Bragg-Gleichung gibt einen reziproken Zusammenhang zwischen dem Streuwinkel und der Größe der zu untersuchenden Objekte wieder. Die Winkelabhängigkeit der experimentell bestimmbaren Streuintensität $I(q)$ ist mithilfe des Streuvektors \vec{q} beschrieben zu:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0. \quad (2.2)$$

Mit der Definition der Wellenzahl $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, der trigonometrischen Beziehung $\sin(\theta) = (\vec{q}/2)/\vec{k}$ und der Bragg-Gleichung (Gleichung 2.1) gilt für den Betrag des Streuvektors \vec{q} :

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta). \quad (2.3)$$

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der Betrag des Streuvektors vereinfacht als „Streuvektor“ bezeichnet.

Unter der Annahme, dass jedes Volumenelement einen Anteil an der Gesamtamplitude besitzt, der proportional zur Streuamplitude einer einzelnen Sekundärwelle A_e ist, wird die Streuamplitude $A(\vec{q})$ aus der Summe aller Sekundärwellen der in der Probe befindlichen Streuzentren beschrieben. Unter der Annahme einer einfachen geometrischen Betrachtung ergibt sich der Phasenunterschied φ zwischen den Sekundärwellen zweier benachbarter Elektronen zu $\varphi = \vec{q} \cdot \vec{r}$. Hierbei beschreibt \vec{r} den Abstand zwischen den beiden Elektronen. Fasst man die genannten Aspekte zusammen, so ergibt sich für die Streuamplitude $A(\vec{q})$ der Zusammenhang:

$$A(\vec{q}) = A_e \int_{V_p} \rho_e(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} dV_p. \quad (2.4)$$

Die Elektronendichte $\rho_e(\vec{r})$ beschreibt die Anzahl der Elektronen im Partikelvolumen V_p . Die Streuintensität $I(\vec{q})$ ergibt sich durch ein Quadrieren des Betrages der Streuamplitude mit der Intensität einer einzelnen Sekundärwelle I_e . [18]

$$I(\vec{q}) = I_e^2 \left| \int_{V_p} \rho_e(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} dV_p \right|^2 \quad (2.5)$$

Die Intensität einer einzelnen Sekundärwelle I_e ergibt sich aus der absorptionsbehafteten Primärstrahlintensität I_0 , dem Elektronenradius r_e , dem Probe-Detektor Abstand D_{sd} und dem halben Streuwinkel θ zu:

$$I_e = I_0 \frac{r_e^2}{D_{sd}^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right). \quad (2.6)$$

Der Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2(2\theta))/2$ kann aufgrund des vorliegenden isotropen Streuverhaltens für $\theta \rightarrow 0$ näherungsweise zu eins gesetzt werden. Für einen festen Probe-Detektor Abstand ist die Intensität einer einzelnen Sekundärwelle somit als konstant zu betrachten. Für eine homogene Verteilung der Elektronen im Partikel ergibt sich somit der Zusammenhang:

$$I(\vec{q}) = \rho_e^2 \left| \int_{V_p} e^{-i\vec{q}\vec{r}} dV_p \right|^2. \quad (2.7)$$

Im Falle einer Suspension beschreibt die Exzesselektronendichtedifferenz $\Delta\rho_e$ den Dichteunterschied zwischen dem Streuzentrum und der umgebenden Phase. Für ein reales, in Suspension vorliegendes Partikelsystem aus N Einzelteilchen im Probenvolumen V ist die experimentell bestimmbare Gesamtstreuintensität $I(\vec{q})$ in Abhängigkeit der Exzesselektronendichtedifferenz $\Delta\rho_e$, des Partikelvolumens V_p , des Formfaktors $P(\vec{q})$ und des Strukturfaktors $S(\vec{q})$ gegeben zu [19]:

$$I(\vec{q}) = \frac{N}{V} \Delta\rho_e^2 V_p^2 P(\vec{q}) S(\vec{q}). \quad (2.8)$$

Der Formfaktor $P(\vec{q})$ charakterisiert die Einzelpartikelstreuung, während der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ die interpartikulären Wechselwirkungen innerhalb eines Partikelkollektivs wiedergibt. Gibt es keine strukturellen Interaktionen der Partikel untereinander, wie dies für nicht aggregierte, zufällig verteilte Partikel gilt, so wird der Strukturfaktor näherungsweise zu eins gesetzt [20].

Der Formfaktor kann beschrieben werden über folgenden Zusammenhang, wobei dessen exakte Gestalt von der Größe und Form der Partikel abhängt:

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} e^{i\vec{q}\vec{r}} dV_p. \quad (2.9)$$

Für einfache Geometrien wie Kugeln oder Zylinder stehen analytische Lösungen für den Formfaktor zur Verfügung. Für komplexere Strukturen ist eine numerische Herangehensweise erforderlich. Eine Übersicht über das Streuverhalten einzeln vorliegender, monodisperser Kugeln, Stäbchen und Plättchen ist in Abbildung 2.2 gegeben. Für den Fall kugelförmiger Partikelsysteme kann der Formfaktor nach Transformation in Kugelkoordinaten für den Fall der Vorwärtsstreuung ($\vec{q} = 0$) beschrieben werden zu [17]:

$$P_{Kugel}(\vec{q}) = \frac{1}{V_p} \int_0^r 4\pi \frac{\sin(\vec{q}r)}{\vec{q}r} r^2 dr. \quad (2.10)$$

Nach Integration ergibt sich somit der Zusammenhang des Formfaktors für eine Kugel mit dem Radius r zu:

$$P_{Kugel}(\vec{q}) = \left[3 \frac{\sin(\vec{q}r) - \vec{q}r \cos(\vec{q}r)}{\vec{q}^3 r^3} \right]^2. \quad (2.11)$$

Für einen Zylinder mit der Länge L und dem Radius R mit $L \gg R$ lässt sich der Formfaktor in Abhängigkeit des Winkels β zur Lichtquelle unter Berücksichtigung der Bessel-Funktion erster Ordnung J_1 beschreiben zu [21–23] :

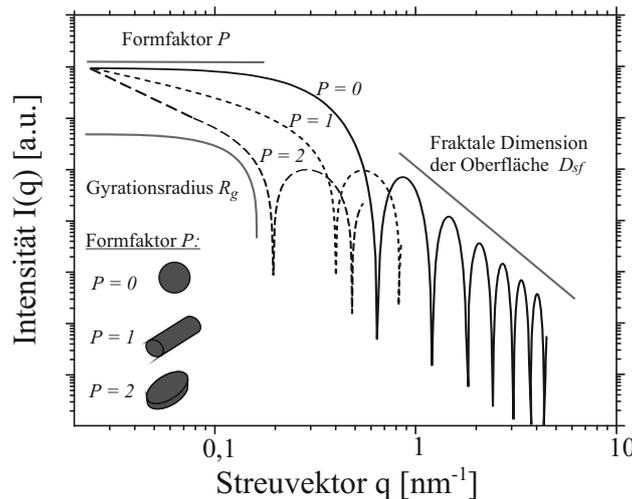


Abbildung 2.2.: Übersicht über das Streuverhalten einzeln vorliegender, monodisperser Kugeln ($P = 0$), Stäbchen ($P = 1$) und Plättchen ($P = 2$).

$$P_{\text{Zylinder}}(\vec{q}) = \frac{2\sqrt{2}}{\vec{q} \sin(\beta)L} \frac{J_1(\vec{q}R \cos(\beta))}{\vec{q}R \cos(\beta)}. \quad (2.12)$$

Der gängigen Literatur folgend, wird der Streuvektor \vec{q} im weiteren Verlauf der Arbeit vereinfacht mit q beschrieben.

Im Limes großer Wellenlängen ($qR \rightarrow 0$) erlaubt die Guinier-Näherung Aussagen über den Verlauf der Streuintensität $I(q)$ im kleinen Streuvektorbereich. Für die Streuintensität eines monodispersen Systems glatter Kugeln mit dem Radius R ergibt sich der Zusammenhang [18, 24]:

$$I(q) \approx \Delta\rho_e^2 V_p^2 \exp\left(-\frac{q^2 R^2}{5}\right). \quad (2.13)$$

Für die Beschreibung von Partikeln beliebiger Form bedarf es einer Anpassung des Partikelradius durch den Gyrationradius R_g . Der Gyrationradius R_g beschreibt dabei den mittleren Abstand aller Elektronen im Partikel zum Massezentrum [25].

$$R_g = \frac{\int_{V_p} \rho(r) r^2 dV_p}{\int_{V_p} \rho(r) dV_p} \quad (2.14)$$

Für die meisten Geometrien ist ein numerischer Ansatz zur Lösung des Gyrationradius nötig. Für die Beschreibung von Kugeln steht ein analytischer Ansatz zu Verfügung, nach welchem sich für den Radius der Kugel R der Zusammenhang ergibt:

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2. \quad (2.15)$$

Die experimentelle Bestimmung des Gyrationradius erfolgt mit Hilfe der allgemeingültigen Form der Guinier-Näherung (Guinier-Gesetz) für kleine Streuwinkel ($qR_g < 1$) [24].

$$I(q) \approx G \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (2.16)$$

Der Guinier-Vorfaktor G entspricht der Vorwärtsstreuung und ist eine Funktion des Elektronenradius r_e , der Partikelanzahlkonzentration C_N , der Exzesselektronendichtedifferenz $\Delta\rho_e$ und des Partikelvolumens V_p .

$$G = r_e^2 C_N (\Delta\rho_e)^2 V_p^2 \quad (2.17)$$

Im Limes kleiner Wellenlängen ($qR_g \gg 1$) beschreibt die Porod-Näherung den Verlauf der Streuintensität über den Streuvektor mit dem Porod-Vorfaktor B und dem Exponenten P [23, 26].

$$I(q) = Bq^{-P} \quad (2.18)$$

Der Wert des Exponenten P lässt sich aus der Steigung der Streuintensität in einer doppellogarithmischen Auftragung über dem Streuvektor q ermitteln. Betrachtet man die fraktalen Eigenschaften eines Einzelpartikels, so nimmt die Steigung im Allgemeinen einen Wert zwischen 3 und 4 ein. Die fraktale Dimension der Oberfläche ergibt sich hierbei aus dem Zusammenhang $D_{sf} = 6 - P$. Ein Wert der fraktalen Dimension von 2 beschreibt eine glatte Oberfläche mit einem scharfen Dichtegradienten. Betrachtet man die fraktalen Eigenschaften eines Agglomerates, so nimmt P einen Wert zwischen 1 und 3 an. Die fraktale Dimension der Masse D_{mf} entspricht hierbei P . Je höher dabei der Wert von P , desto größer ist der fraktale Charakter des Aggregates. Das von Beaucage erarbeitete Unified-Fit Model [26, 27] ermöglicht eine Anpassung an die Streudaten von Materialien mit verschiedenen strukturellen Ebenen, wie Primärpartikeln, Agglomeraten oder Cluster aus mehreren Agglomeraten (siehe Gleichung 2.19). Darin beschreibt $\text{erf}()$ die Fehlerfunktion und der Index i die einzelnen Strukturlevel. Abbildung 2.3 zeigt schematisch das Streuverhalten eines Aggregates bestehend aus zwei Strukturleveln sowie die Auswertung der Streudaten nach dem Unified-Fit Model. Das Strukturlevel 1 beschreibt das Streuverhalten der Primärpartikel, das Strukturlevel 2 das Streuverhalten der Aggregate.

$$I(q) = \sum_n^{i=1} \left[G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g_i}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g_{i+1}}^2}{3}\right) \left(\frac{q}{\left[\text{erf}\left(\frac{q R_{g_i}}{\sqrt{6}}\right)\right]^3}\right)^{-P_i} \right] \quad (2.19)$$

Messungen in Suspension wurden an einer am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entwickelten SAXS-Laborkamera durchgeführt. Die Probenkammer enthält eine Quarz-Glaskapillare, welche Messungen in Suspension in diskontinuierlicher und kontinuierlicher Betriebsweise erlaubt. Die Laborkamera besitzt eine *sealed tube* aus einem metall-keramischen Verbundwerkstoff (Fa. Brucker AXS, Karlsruhe, Deutschland). Diese emittiert $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm bei einer Leistung von 1,2 kW. Die Monochromatisierung und die Fokussierung des Strahls auf die Detektorebene erfolgt mittels eines Göbel-Spiegels (Fa. AXO, Dresden, Deutschland). Ein Blockkollimationssystem minimiert die Divergenz des Röntgenstrahls und begrenzt den Strichfokus auf 0,5 mm \times 12 mm. Als semitransparenter Beamstopp dient eine 0,4 μm dicke Kupferfolie. Die Detektion der Streudaten erfolgt mit einem Pilatus 100 K-S Online Detektor der Firma Dectris (Schweiz). Der Detektor besitzt eine Fläche von 83 mm \times 33 mm bei einer Pixelgröße von 0,172 mm. Der Probe-Detektor Abstand beträgt 1240 mm bei einem minimalen Streuvektor von $q_{min} = 0,016 \text{ nm}^{-1}$. Eine schematische Darstellung sowie eine

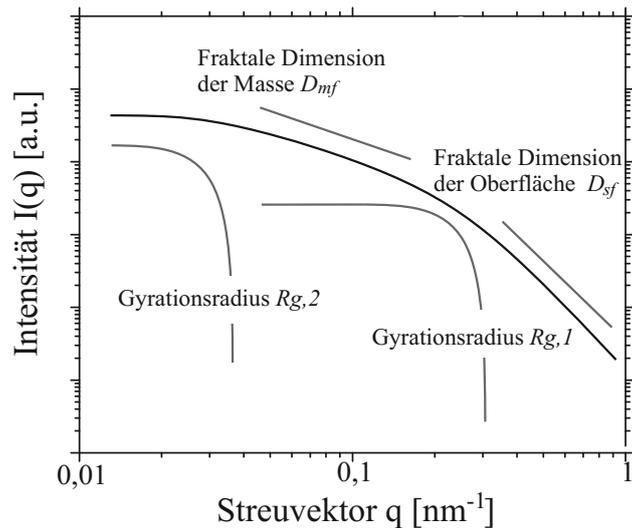


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des Streuverhalten eines Aggregates bestehend aus zwei Strukturleveln sowie die Auswertung der Streudaten nach dem Unified-Fit Model. Das Strukturlevel 1 beschreibt das Streuverhalten der Primärpartikel, das Strukturlevel 2 das Streuverhalten der Aggregate.

Abbildung des Messaufbaus ist in Abbildung 2.4 gegeben. Die Entschmierung der Streudaten erfolge im Anschluss an die Normierung auf die Primärstrahlintensität und Abzug des Hintergrundes nach der direkten Methode nach Singh et al. [28]. Referenzmessungen an Pulverproben wurden an einer *Xeuss 2.0* Laborkamera (Fa. Xenocs, Grenoble, Frankreich) durchgeführt. Für die Prozessierung der Rohdaten, inkl. der Hintergrundkorrektur und der azimuthalen Integration der Streudaten wurde die Software *Foxtrot*® (Soleil Synchrotron, Grenoble, Frankreich) verwendet. Die Auswertung der Streudaten erfolgte mit der Software *IgorPRO*® Version 8.04 und dem Softwarepaket *Irena*® Version 2.68.

2.2. Elektronenmikroskopie

Die Anlegung hoher Beschleunigungsspannungen von bis zu 50 kV erlaubt die Erzeugung von Elektronen mit einer Wellenlänge von bis zu 0,005 nm. Hierdurch besteht die Möglichkeit deutlich kleinere Strukturen aufzulösen, wie es unter Verwendung von Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich realisierbar wäre. Ein nicht-invasives Verfahren, welches sehr kleine Wellenlängen zur Visualisierung von Objekten im nanoskaligen Bereich nutzt, ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Für die Erzeugung der Elektronen sind ein Filament, eine Anode und ein Wehnelt-Zylinder notwendig. Infolge der hohen Beschleunigungsspannungen werden Elektronen aus der Metalloberfläche des Filaments herausgeschlagen und durch das Loch des negativ geladenen Wehnelt-Zylinders, der die Kathode umgibt, zur Anode hin beschleunigt. Die Präparation des zu untersuchenden Objektes erfolgt auf einem Probenhalter (TEM-Grid Typ S160-3-V, Fa. Plano GmbH, Deutschland), welcher über ein Schleusensystem in

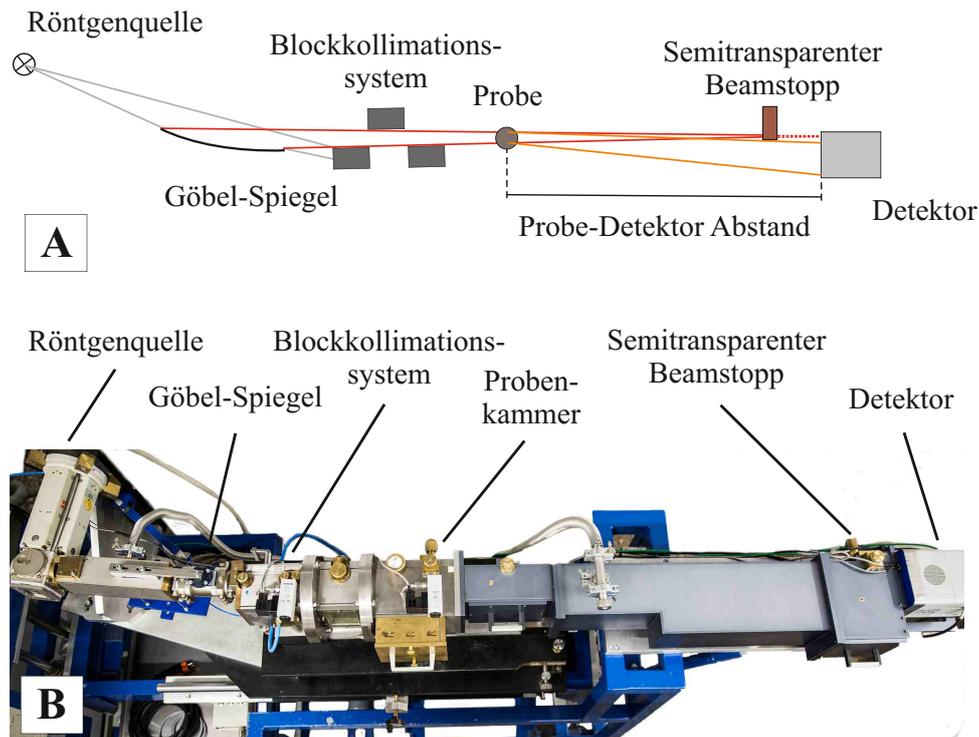


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung (A) und Abbildung (B) des Messaufbaus zur Detektion der Röntgenkleinwinkelstreuung im Labormaßstab.

den Strahlengang gebracht wird. Die in dieser Arbeit abgebildeten TEM-Aufnahmen wurden mit einem Philips CM 12 aufgenommen. Die Proben wurden mit Ethanol (Verdünnungsfaktor 1 : 20) bei 20 °C verdünnt und auf dem Probenhalter luftgetrocknet. Um eine ausreichende Dispergierung der Proben zu gewährleisten, wurden die Proben für 10 min unter Kühlung mit Ultraschallwellen behandelt.

Gegenüber der direkten Aufnahmemethode in Transmissionselektronenmikroskopen erlaubt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) indirekte Aufnahmen der Proben. Hierzu wird ein Abbild der Oberfläche auf Basis von aus der Probe emittierten Sekundärelektronen erstellt, wodurch die Untersuchung von Proben mit Schichtdicken größer 5 μm ermöglicht wird. Die REM-Aufnahmen wurden mit einem SEM 4500 (Fa. Hitachi High-Technologies Corporation, Tokio, Japan) aufgenommen. Die Proben wurden mit Ethanol (Verdünnungsfaktor 1 : 20) bei 20 °C verdünnt, auf dem Probenhalter luftgetrocknet und mit einer 1,7 mm dicken Platin-Palladium Schicht beschichtet. [29]

2.3. Dynamische Lichtstreuung

Die Messung der dynamischen Lichtstreuung (DLS) nutzt die Eigenschaft monochromatischen Lichts aus, über quasi-elastische Streuung mit Partikeln in Wechselwirkung zu treten. Diese Wechselwirkung resultiert in einer Frequenzverschiebung der streuenden Welle im Bereich zwischen 10 und 10^6 Hz [30]. Die Gesamtheit des gestreuten Lichts beschreibt ein zeitabhängiges Interferenzmuster, welches sich aus Veränderung in der Mikrostruktur der Probe, z.B. Brown'sche Molekularbewegung oder Schwingungen, ergibt. Große Partikel neigen aufgrund ihrer Trägheit zu langsamen, aber ausgeprägten Intensitätsänderungen. Demgegenüber stehen kleine, aber schnelle Änderungen bei kleinen Partikeln. Eine Auswertung der Partikeleigenschaften kann über eine Detektion der Frequenzänderung oder der zeitlichen Änderung der Streulichtintensität erfolgen. [31] Die zweitgenannte Messmethode ist auch unter dem Begriff der Photokorrelationsspektroskopie (PCS) bekannt und soll hier näher beleuchtet werden.

Die Größenbestimmung der dispergierten Partikel erfolgt über die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten der statistisch fluktuierenden Teilchen. Das isotrope Streuverhalten kleiner Partikel ($d < \lambda/10$) erlaubt eine Detektion des Streulichts bei einem beliebigen Winkel. In dem verwendeten Messgerät Zetasizer Nano ZS (Fa. Malvern Instruments Ltd., Großbritannien) durchstrahlt ein Helium-Neon-Laser ($\lambda = 633$ nm) die Probe. Die Detektion der Streuung übernimmt eine Photomultiplier Tube (PMT) bei einem Winkel von 173° zum einfallenden Laserstrahl. Die Auswertung der Messsignale erfolgt nach der Kumulanten-Analysemethode, wobei die detektierte Streustrahlung zunächst über eine Fourier-Transformation in die Autokorrelationsfunktion (siehe Gleichung 2.20) umgewandelt wird [32]. Die Autokorrelationsfunktion $g(\tau)$ ist eine Funktion des Diffusionskoeffizienten D , der Konstanten K sowie der Verzögerungszeit der Streulichtintensität τ . Die Konstante K ist abhängig von dem Brechungsindex des Lösemittels, der Wellenlänge des Lasers und dem Streuwinkel.

$$g(\tau) = \exp(-2DK^2\tau) \quad (2.20)$$

Da der Diffusionskoeffizient D als einzige Variable verbleibt, lässt sich dieser aus der Autokorrelationsfunktion direkt bestimmen. Unter der Annahme ideal kugelförmiger Partikel ist der hydrodynamische Durchmesser d_h aus der Stokes-Einstein-Beziehung gegeben zu

$$d_h = \frac{k_B T_{abs}}{3\pi\eta D} \quad (2.21)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B , der absoluten Temperatur T_{abs} , der dynamischen Viskosität η und dem Diffusionskoeffizienten D . Der hydrodynamische Durchmesser entspricht dem Kugeläquivalent mit denselben Diffusionseigenschaften. Die Kumulanten-Auswertung nutzt die Reihenentwicklung der logarithmierten Autokorrelationsfunktion als Funktion zweiter Ordnung der Form:

$$\ln g(\tau) = a + b\tau + c\tau^2. \quad (2.22)$$

Der Polydispersitätsindex *PDI* beschreibt die normalisierte harmonische Varianz der Intensitätsverteilung. Ein Wert des *PDI* $< 0,05$ beschreibt eine monodisperse Verteilung der Partikelgröße. Werte bis $0,2$ weisen auf eine enge bis breite Verteilung hin. Bei Werten des *PDI* $> 0,5$ liegt eine schlechte Auswertbarkeit der Daten mit den vorliegenden Modellen vor. Bei Partikelsystemen mit logarithmischen Normalverteilung ist der *PDI* ein Maß für die geometrische Standardabweichung. [33]

2.4. UV-Vis Spektroskopie

Die UV-Vis Spektroskopie basiert auf der Interaktion von Materie mit Licht im ultravioletten (UV) und sichtbaren (Vis) Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm. Die wellenlängenabhängige Transmission T_λ beschreibt das Verhältnis der austretenden Lichtintensität I zur Ausgangsintensität vor der Küvette I_0 :

$$T_\lambda = \frac{I}{I_0}. \quad (2.23)$$

Eine Absorption des Lichts durch die Probe führt zu einer Schwächung der Intensität in den Wellenlängen, welche einen Übergang der Energieniveaus in den Valenzelektronen hervorrufen. Die Grundlage für eine quantitative Analyse auf Basis der UV-Vis Spektroskopie bildet das Lambert-Beer'sche-Gesetz

$$\log(I_0/I) = \epsilon cl \quad (2.24)$$

mit dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ , der Konzentration c und der optischen Weglänge l [34–36]. Die Messungen der UV-Vis Spektroskopie wurden mit einem Miniaturspektrometer der Firma Ocean Optics Germany aufgenommen (Modell: FLAME-S-XR1-ES Miniature Spectrometer). Zur Bereitstellung von Licht in einem Wellenlängenbereich zwischen 190 und 2500 nm diente eine kombinierte Lichtquelle bestehend aus einer Halogen- und einer Deuteriumlampe (DH-2000 Lichtquelle, Ocean Optics Germany GmbH).

2.5. Bestimmung der Dichte von Einzelpartikeln und Haufwerken

Bei der Feststoffdichte ist allgemein zwischen Rein- und Rohdichte zu unterscheiden. Die Reindichte bezeichnet das Verhältnis von Masse zu Volumen, welches die Masse einnimmt und beschreibt zumeist unporöse Körper. Die Rohdichte berechnet sich aus dem Quotienten der Partikelmasse und dessen Volumen und berücksichtigt somit auch in den Partikeln enthaltene Poren. Sind innere Poren im Partikel vorhanden, übersteigt die Reindichte die Rohdichte. In Haufwerken beschreibt die Rohdichte die Schüttdichte einer losen Partikelschüttung. Wird das Haufwerk zudem durch eine äußere Kraft verdichtet, so spricht man von einer Stampfdichte.

Die Rohdichte von kolloidalem Silika wurde mittels eines Gaspyknometers (Model MP1305, Fa. Micromeritics, Deutschland) bestimmt. Auf Basis der Verdrängung eines Gases erfolgt die Berechnung des Volumens einer definierten Masse an Pulver m_{pulver} und somit deren Rohdichte. Das Gas kann nur in von außen zugängliche Poren eindringen, weshalb verschlossene Porensysteme im Inneren der Partikel nicht berücksichtigt werden. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise eines Gaspyknometers ist in Abbildung 2.5 gegeben. Das Pulver wird in die Messzelle mit dem Volumen $V_{Messzelle}$ vorgelegt, die über das Ventil 2 mit einer Referenzkammer (Volumen V_R) verbunden ist. Beide Kammern werden mit einem Gas, vorzugsweise Helium, gespült und auf den gleichen Druck gebracht. Nach Erhöhung des Druckes in der Messzelle auf einen Wert p_2 und Öffnung des Ventils zur Referenzkammer, fällt der Druck in der Messzelle auf den Wert p_1 ab. Mit den gemessenen Drücken, den Volumina und der idealen Gasgleichung lässt sich das Pulvervolumen V_{pulver} berechnen zu:

$$V_{pulver} = V_{Messzelle} + \frac{V_R}{1 - \frac{p_2}{p_1}}. \quad (2.25)$$

Die Rohdichte berechnet sich aus dem Verhältnis der Masse des Pulvers zu dem eingenommenen Volumen (siehe Gleichung 2.26). Die Restfeuchte der Probe wurde vor Beginn der Messung mittels Infrarottrocknung auf maximal 7,5 % gesenkt. [37]

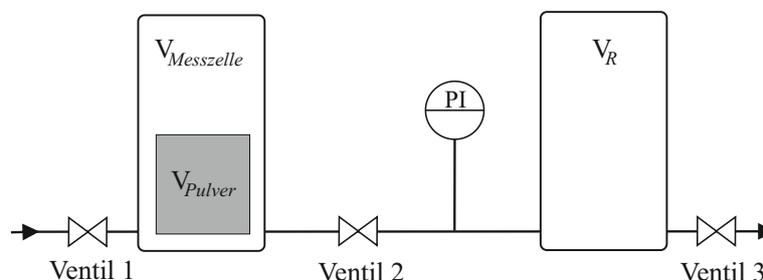


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Gaspyknometers.

$$\rho = \frac{m_{\text{Pulver}}}{V_{\text{Pulver}}} \quad (2.26)$$

Die Bestimmung der Stampfdichte von gefällter Kieselsäure erfolgte im Rahmen der Messungen der Quecksilberporosimetrie gravimetrisch nach Beaufschlagung der Proben mit 5 und 30 bar Druck bei einer Fläche von $9,621 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Das Probenvolumen betrug $420 \mu\text{L}$. Zusätzlich zu der Stampfdichte wurde die Packungsdichte eines Haufwerks aus gefällter Kieselsäure mit Hilfe einer optischen Analysezentrifuge (LUMiFuge, LUM GmbH, Berlin, Deutschland) bestimmt. Für die Messung wurde ein Volumen von $450 \mu\text{L}$ einer Suspension mit einer Massenkonzentration von 1,5% in eine LUM Küvette (Typ 2, Breite $B = 8 \text{ mm}$, Tiefe $T = 2 \text{ mm}$, LUM GmbH, Deutschland) eingefüllt und für 10 min bei 2500 bis 4000 rpm (≈ 800 bis 2020 g) zentrifugiert. Während der Zentrifugation wird kontinuierlich ein Transmissionsprofil bei $\lambda = 470 \text{ nm}$ über die gesamte Küvettenlänge mit einer Pixelgröße von $14 \mu\text{m}$ aufgezeichnet. Die Bestimmung der Sedimenthöhe H in μm erfolgt im Anschluss durch Analyse der Transmissionsprofile zu Beginn und am Ende der Zentrifugation [38]. Die Versuche wurden in Dreifachbestimmung durchgeführt. Abbildung 2.6 zeigt die verwendete optische Analysezentrifuge sowie eine schematische Darstellung der Küvette und des Verlaufs des Transmissionsprofils über die Küvette. Die Richtung der Zentrifugalbeschleunigung ist mit F_z gekennzeichnet, während sich die Sedimenthöhe H aus dem Abstand der Grenzfläche Wasser-Sediment und dem Küvettenboden ergibt. Die Packungsdichte ρ_{Packung} in g cm^{-3} errechnet sich zu:

$$\rho_{\text{Packung}} = \frac{V_{cM}}{B \cdot T \cdot H} 10^{-2}. \quad (2.27)$$

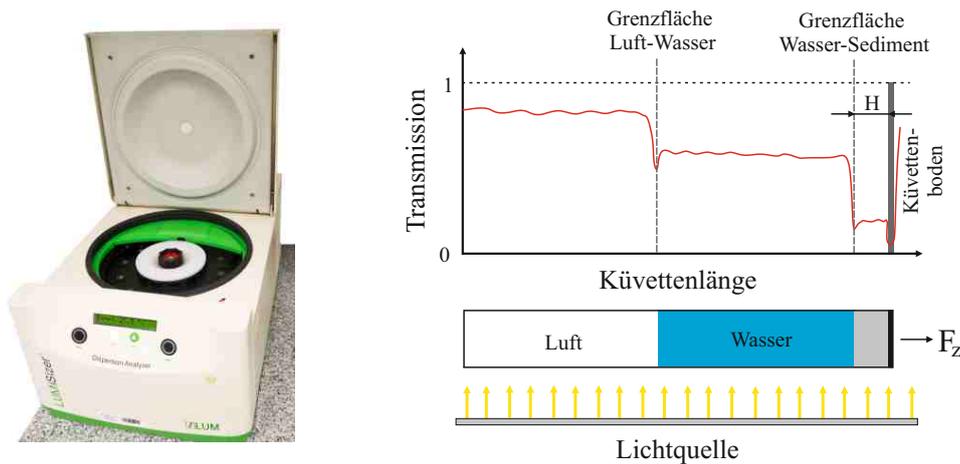


Abbildung 2.6.: Abbildung der optischen Analysezentrifuge LUMiFuge der LUM GmbH sowie schematische Darstellung der Küvette und des Verlaufs des Transmissionsprofils über die jeweiligen Phasengrenzen (Skizze nach [38]).

2.6. Analyse der Aggregatgrößenverteilung

Die Messung des Sedimentationsverhaltens von partikulären Systemen im Zentrifugalfeld auf Basis der optischen Zentrifugationsanalyse (OCA) stellt eine validierte Methode zur Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung nanoskaliger Materialien dar. Einzelpartikel frei von Interaktionen mit anderen Partikeln sedimentieren in einem ruhigen Fluid entsprechend ihrer Größe, Dichte und Form. Für ein kugelförmiges Partikel mit dem Durchmesser d_p kann im Zentrifugalfeld bei laminarer Strömung die Sinkgeschwindigkeit v nach Stokes beschrieben werden zu

$$v = \frac{(\rho_l - \rho_s)d_p^2 Z}{18\eta_l} \quad (2.28)$$

mit der dynamischen Viskosität des Fluids η_l , der Dichtedifferenz zwischen Feststoff ρ_s und Fluid ρ_l und der Schleuderziffer Z . Die Schleuderziffer Z berechnet sich aus dem radialen Abstand des Partikels zum Mittelpunkt r , der Winkelgeschwindigkeit ω und der Erdbeschleunigung g zu:

$$Z = \frac{r\omega^2}{g}. \quad (2.29)$$

Für eine aufgegebene Partikelsuspension ändert sich so die lokale Partikelkonzentration über die Sedimentationsstrecke. Die zeitliche Detektion der Partikelkonzentration erlaubt die Berechnung der Partikelgrößenverteilung. Die Partikelgröße berechnet sich auf Grundlage der Stoke'schen Sinkgeschwindigkeit in Abhängigkeit der radiale Position der Suspensionsaufgabe R_0 und der radialen Position des Detektors R_f zum Zeitpunkt t zu [39]:

$$d_p = \sqrt{\frac{18\eta_l}{(\rho_s - \rho_l)\omega^2 t} \ln\left(\frac{R_f}{R_0}\right)}. \quad (2.30)$$

Eine häufig auftretende Herausforderung bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von fraktalen Aggregaten stellen hohe wechselwirkende Kräfte unter den Aggregaten dar. Diese führen trotz aufwändiger Dispergiervverfahren, z.B. mit Hilfe von Ultraschall, zu einer erneuten Clusterbildung, welche in einer gehinderten Sedimentation resultiert. Eine Analyse von Partikelsystemen mit breiten Partikelgrößenverteilungen, wie sie bei aggregierten Systemen häufig vorliegen, ist daher nur eingeschränkt möglich. Zwei vor Beginn der Messung auf die rotierende Scheibe aufgetragene Zuckergradienten aus einer 8 Ma.-% und einer 24 Ma.-% Saccharose-Lösung (Saccharose $\geq 99\%$, Merck, Deutschland) reduzieren die Aggregationsneigung zwischen den einzelnen Partikeln. Der Zuckergradient stabilisiert zudem die Sedimentation der Partikel im Zentrifugalfeld durch Unterdrückung konvektiver Ströme und erzeugt

einen Widerstand, der lose verbundene Cluster aus Aggregaten aufbricht. Diese Vereinzelung erlaubt im Anschluss die Detektion der einzelnen Partikelfraktionen mittels eines Laserstrahls bei $\lambda=470$ nm. Die Kalibrierung des eingesetzten Zuckergradienten erfolgte mit Hilfe eines geeigneten Kalibrierstandards.

Die Auswertung der Partikelgrößenverteilung erfolgt über die logarithmische Normalverteilung (LNVT). Die Dichteverteilung mit der mittleren Partikelgröße x_c ist beschrieben zu:

$$q_3(x) = \frac{1}{\sigma_{\ln x} \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma_{\ln}^2} \ln \left(\frac{x}{x_c} \right)^2 \right]. \quad (2.31)$$

Die Summenverteilung $Q_3(x)$ entspricht dem Integral der Dichteverteilung $q_3(x)$ über der Partikelgröße x .

$$Q_3(x) = \int_0^x q_3(x) dx \quad (2.32)$$

Die relative Standardabweichung σ_{rel} errechnet sich aus der Differenz der Quantile x_{16} und x_{84} sowie der mittleren Partikelgröße x_c .

$$\sigma_{rel} = \frac{x_{84} - x_{16}}{2x_c} \cdot 100\% \quad (2.33)$$

Die Abbildung 2.7 zeigt die CPS-Scheibenzentrifuge DC24000 (Fa. CPS Instruments, Inc., Florida, USA) mit einer beispielhaften Dichte- und Summenverteilung der Partikelgröße sowie die relevanten Parameter x_c , x_{16} und x_{84} . Die Massenkonzentration c_M der untersuchten Proben an gefällter Kieselsäure betrug 1,4% bei einem Probenvolumen von 100 μ L. Als Fluid diente deionisiertes Wasser. Eine Behandlung der Suspensionen mit Ultraschallwellen für 10 min im Wasserbad (Sonifier 450, Branson Ultrasonics, USA) gewährleistete eine bestmögliche Dispergierung der Proben. Alle Versuche wurden in einer Fünffachbestimmung bei einer mittleren Zentrifugalbeschleunigung von 1720 g bei 5850 rpm durchgeführt.

2.7. Bestimmung der Porengröße und deren Verteilung

2.7.1. Adsorption von Gasen an Oberflächen

Die quantitative Analyse der Adsorption von Gasen erlaubt Aussagen über die spezifische Oberfläche von Materialien. In einem abgeschlossenen Volumen unter definiertem Druck und konstanter Temperatur wird ein disperses Pulver einem Gas ausgesetzt, das sich unterhalb seines kritischen Punktes befindet. Die Gasmoleküle adsorbieren an die Partikeloberfläche

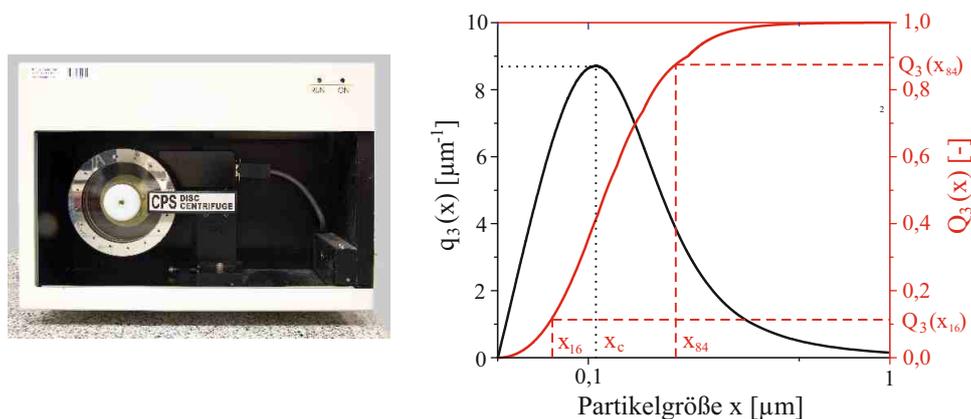


Abbildung 2.7.: Abbildung der CPS-Scheibenzentrifuge DC24000 sowie beispielhaft einer Dichte- und Summenverteilung der Partikelgröße sowie die relevanten Parameter x_c , x_{16} und x_{84} .

(Adsorbens) und vermindern solange den Druck im System, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Die Menge an adsorbierten Gas (Adsorbat) lässt sich aus der entstehenden Druckdifferenz über die ideale Gasgleichung berechnen. Alternativ erlaubt die Aufzeichnung der Gewichtszunahme des Pulvers eine Aussage über die adsorbierte Gasmenge, sofern diese messtechnisch erfassbar ist [40]. Die Auftragung der Menge an adsorbierten Gas in Abhängigkeit des Druckes erlaubt die Aufstellung einer Adsorptionsisothermen, welche die Grundlage für die Berechnung der spezifischen Oberfläche bildet. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche auf Basis der Stickstoffadsorption erfolgte mittels eines Autosorb-1 (Firma 3P Instruments, Deutschland).

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche aus der Adsorptionsisothermen beruht auf der von Langmuir getroffenen Annahmen, dass alle Adsorptionsplätze energetisch gleich sind und sich so eine einzelne Schicht von adsorbierten Gasmolekülen ausbildet [41]. Oberflächenplätze nahe von Kanten und in Poren, an denen das Adsorbat mit Atomen aus zwei verschiedenen Kristallflächen in Kontakt geraten kann, sind energetisch höher und werden daher zuerst besetzt. In Folge können sich an diesen Stellen weitere Gasmoleküle anlagern und eine zweite oder dritte Schicht bilden, bevor die gesamte Oberfläche in Monolage besetzt ist. Mit der erweiterten Theorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET) [42] ist es experimentell möglich, die Anzahl der Moleküle für genau eine Schicht zu ermitteln, gleich wenn dieser Zustand physikalisch noch nicht eingetreten ist. Dazu dient die Annahme, dass sich die Moleküle in der jeweils äußersten Schicht mit dem freien Gas im dynamischen Gleichgewicht befinden. So bleibt die Anzahl der Moleküle in jeder Schicht konstant, auch wenn sich deren Position auf der Oberfläche ändert [37].

Die BET-Isotherme beschreibt den Zusammenhang zwischen der gesamten Menge an adsorbierten Gas W , der in Monolage adsorbierten Menge an Gas W_m , dem Verhältnis des Drucks zum Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases (p/p_0) und der BET-Konstante C [42]. Für eine Auswertung der Daten wird die reziproke Menge an adsorbiertem Gas in Abhängigkeit der Druckniveaus über dem Druckniveau aufgetragen. Aus einer linearen Anpassung an die

Daten wird im Anschluss aus der Steigung s und dem Achsenabschnitt a die BET-Konstante C und die Menge an adsorbiertem Gas in Monolage W_m ermittelt.

$$\frac{1}{W\left(\frac{p}{p_0} - 1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2.34)$$

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgt im Anschluss über die Menge an adsorbiertem Gas in Monolage W_m , der Molmasse M , der Querschnittsfläche A des adsorbierten Gases, der Avogadro-Konstante N_A und der Masse der Pulverprobe m zu [37]:

$$S_m = \frac{W_m N_A A}{M m}. \quad (2.35)$$

Aussagen über die Porengröße und deren Verteilung erlaubt die Aufzeichnung und Auswertung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff nach der Methode von Barret, Joyner und Halenda (BJH). Die Methode bestimmt die Porengrößenverteilung aus dem aktuellen Druckverhältnis p/p_0 mit Hilfe der Kelvin-Gleichung zu

$$\log(p/p_0) = \frac{-2\gamma_{N_2} V_{m,N_2}}{8,316 \cdot 10^7 T_{abs} r_{pore}} \quad (2.36)$$

mit der Oberflächenspannung von flüssigem Stickstoff γ_{N_2} , dessen molaren Volumen V_{m,N_2} , der Gaskonstanten ($8,316 \cdot 10^7 \text{ erg grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), der absoluten Temperatur T_{abs} und dem Radius der Pore r_{pore} in cm. Die Auswertung der Daten erfolgte auf Basis der *Halsey-Faas-Correction*. [43]

2.7.2. Quecksilberporosimetrie

Aussagen über die Porengrößenverteilung in Haufwerken aus gefällter Kieselsäure erlauben Messungen mithilfe der Quecksilberporosimetrie. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung erfolgt durch ein schrittweises Eindringen von Quecksilber in eine poröse Struktur unter definiertem Druck [44]. Der erforderliche Druck, um eine Pore mit nicht benetzendem, flüssigen Quecksilber zu füllen ist umgekehrt proportional zur Porengröße. Die Quecksilberporosimetrie ermöglicht die Analyse von Porengrößen über einen weiten Bereich von etwa 0,003 bis 400 μm [45]. Die Berechnung der Porengrößenverteilung erfolgte mit Hilfe der Washburn-Gleichung unter der Annahme vollständig benetzbarer und zylindrischer Poren. Hierbei berechnet sich die Porengröße d_{pore} in Abhängigkeit des vorherrschenden Druckniveaus \bar{p} , der Oberflächenspannung von Quecksilber γ und dem Benetzungswinkel zwischen Quecksilber und Probe Θ .

$$d_{pore}(\bar{p}) = -\frac{4\gamma \cos(\Theta)}{\bar{p}} \quad (2.37)$$

Der Benetzungswinkel für gefällte Kieselsäure Θ beträgt 130° bei einer Oberflächenspannung γ von $0,485 \text{ N m}^{-1}$. Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Messungen wurden an einem AutoPore III (Fa. Micromeritics, Deutschland) durchgeführt.

3. Ausbildung poröser Strukturen in kolloidalem Silika¹

Nanoskalige Partikelsysteme zeichnen sich im Allgemeinen durch ihr großes Oberflächen- zu Volumenverhältnis aus. Die Ausbildung poröser Strukturen bietet eine Möglichkeit, die Oberfläche zusätzlich zu erhöhen. Ein Beispiel für deren Anwendung ist der Einsatz mesoporöser Silika-Nanopartikeln (MSNs) für biomedizinische Anwendungen. Zur Erzeugung der porösen Strukturen werden häufig Tenside wie das kationische Tensid CTAB (Cetyltrimethyl Ammoniumbromid) [46–51] oder CTACl (Hexadecyltrimethyl Ammoniumchlorid) [52] eingesetzt, welche die Herstellung poröser Strukturen in unterschiedlichen Längenskalen erlauben. Ein Nachteil dieser Methode besteht in der Notwendigkeit eingesetzte Tenside am Ende der Synthese wieder vollständig aus den Silika-Partikeln zu entfernen.

Die Stöber-Synthese bietet einen vielversprechenden Ansatz poröse Silika-Nanopartikel ohne Zugabe von Fremdmolekülen bei hohen Wachstumsgeschwindigkeiten zu erzeugen. Der zugrunde liegende Mechanismus ist aber noch weitestgehend unbekannt. Die Entstehung von porösen Strukturen in Silika-Nanopartikeln ist dem Partikelbildungsprozess zuzuordnen, weshalb die Erarbeitung geeigneter Synthesebedingungen und die messtechnische Beschreibung der Partikelsynthese im diskontinuierlichen und kontinuierlichen Betrieb Kernpunkte des Kapitels darstellen. Darin eingebunden ist die zeitaufgelöste Untersuchung des Partikelwachstums hinsichtlich Größe, Dichte und spezifischer Oberfläche der Partikel sowie die Anpassung des Reaktorsystems an die Anforderungen der verwendeten Messtechniken.

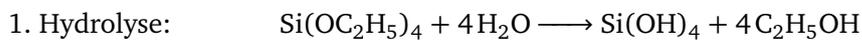
¹Inhalte dieses Kapitels wurde in folgenden Referenzen veröffentlicht und für diese Dissertation angepasst:

M. Meier, J. Ungerer, M. Klinge, H. Nirschl, Synthesis of nanometric silica particles via a modified Stöber synthesis route, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538 (2018) 559-564.

M. Meier, J. Ungerer, M. Klinge, H. Nirschl, Formation of porous silica nanoparticles at higher reaction kinetics, *Powder Technology*, 339 (2018) 801-808.

3.1. Grundlagen der Stöber-Synthese

Die Flüssigphasensynthese von kolloidalem Silika nach der Stöber-Synthese beruht auf der Hydrolyse eines Präkursors mit Wasser zu Kieselsäure und Alkohol sowie einer anschließenden Kondensation der Kieselsäure unter Abspaltung von Wasser zu Siliziumdioxid (SiO_2). Häufig Anwendung finden die Kieselsäureester Tetramethylorthosilikat (TMOS) und Tetraethylorthosilikat (TEOS). Je nach Präkursor findet das dazugehörige Lösungsmittel Anwendung, welches als Produkt der Hydrolyse in Lösung geht: Methanol und Ethanol. Wasser übernimmt in diesem Prozess die Rolle des gebundenen Katalysators, wobei es als Edukt in die erste Reaktion eingeht und in der Folgereaktion entsteht. Der klassische Stöber-Prozess verwendet Ammoniak als basischen Katalysator [53]. TEOS dient als Präkursor sowie Ethanol als Lösungsmittel. Die Reaktionsgleichungen für die Hydrolyse und die anschließende Kondensation für TEOS sind gegeben zu:



Sol-Gel-Prozesse bilden im sauren Milieu zumeist Gelstrukturen aus, da bevorzugt die Kettenenden kondensieren und somit langkettige Polymere entstehen. Unter Einsatz einer Base findet die Kondensation vermehrt im Zentrum der Oligomere statt, was zur Ausbildung kugelförmiger Strukturen führt [54]. Das Hydroxyl-Anion greift am Siliziumatom nukleophil nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus an und bildet einen metastabilen Übergangszustand. Infolge dessen spaltet sich ein Ethanolat-Molekül ab (siehe Abbildung 3.1). Dieser Vorgang wiederholt sich so oft, bis das Silizium-Atom vollständig von OH-Gruppen umgeben ist. [55] Die Kondensation des entstandenen Siliziumhydroxid beruht auf der Deprotonierung einer ihrer Silanol-Gruppen. Aufgrund des ausgeprägten nukleophilen Charakters bildet das entstandene Ion unter Abspaltung von Wasser mit einem weiteren Kieselsäure-Molekül eine Siloxan-Brücke aus (siehe Abbildung 3.2). Die Siloxan-Flocken wachsen im weiteren Reaktionsverlauf zu runden Partikeln an. [56]

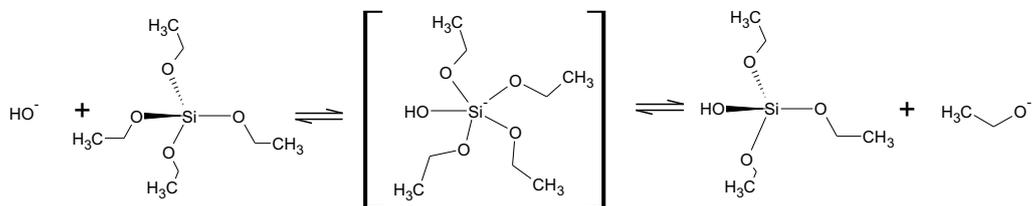


Abbildung 3.1.: $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus zur Bildung von Siliziumhydroxid aus TEOS unter Abspaltung von Ethanolat.

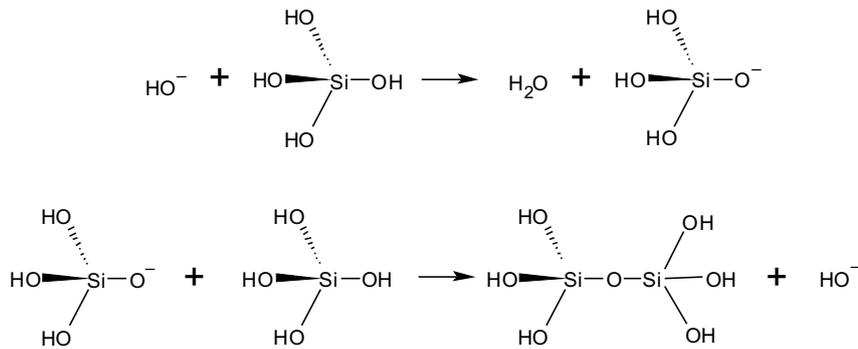


Abbildung 3.2.: Kondensationsreaktion des Siliziumhydroxid und Ausbildung einer Siloxan-Brücke infolge des ausgeprägten nukleophilen Charakters der deprotonierten Silanol-Gruppe.

Das Modell von LaMer und Dinegar erlaubt die Darstellung der Partikelbildung und des Wachstums von monodispersen Schwefelnanopartikeln anhand eines zeitlichen Konzentrationsverlaufs, wie schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt [57]. Zu einer Schwefel-Ethanol-Lösung wird langsam Wasser zugegeben und damit die Löslichkeit des Schwefels im Gemisch gesenkt. Da keine Fremdkeime vorhanden sind, überschreitet in Phase I die Konzentration c die Sättigungskonzentration c^* und steigt bis zur kritischen Übersättigung c_k an. In Phase II bilden sich thermodynamisch stabile Schwefelkeime aus, wodurch die Übersättigung abgebaut wird. Die Keimbildung ist nach Unterschreitung der kritischen Übersättigung abgeschlossen. Das weitere Partikelwachstum (Phase III) erfolgt durch Diffusion, bis die Sättigungskonzentration erreicht ist. Bei einer hohen Anfangskonzentration der Präkursorlösung ist die Keimbildungsphase sehr ausgeprägt und resultiert in einer breiten Partikelgrößenverteilung. Um eine enge Verteilung zu erreichen, gilt es die Phase II möglichst kurz zu halten.

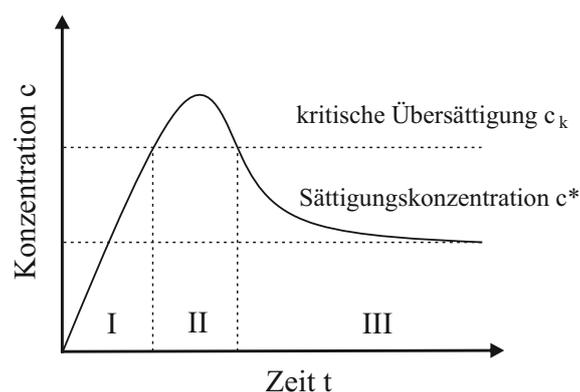


Abbildung 3.3.: Schematischer Konzentrationsverlauf von molekular gelöstem Schwefel vor und nach der Keimbildung nach LaMer und Dinegar [57].

Dieses Modell ist, über die Herstellung von Schwefelnanopartikeln hinaus, auch auf die Synthese von Silika-Partikeln übertragbar. So wiesen Matsoukas et al. 1989 eine Verbrauchsrate von TEOS nach, die der Partikelwachstumsgeschwindigkeit entsprach [58]. In Anlehnung an das Modell von LaMer und Dinegar stellt die Hydrolyse, insbesondere die Abspaltung der ersten Ethoxy-Gruppe, den geschwindigkeitslimitierenden Schritt der Folgereaktion dar. Die Folge ist eine geringe Konzentration an reaktiver Kieselsäure und eine kurze Keimbildungsphase. Die dabei entstandenen Keime wachsen durch Addition von Kieselsäure-Monomeren unter der Annahme der Selbstverschärfung (kleine Partikel wachsen schneller als große Partikel) zu monodispersen Kugeln an [58]. Bogush et al. beschrieb 1991 diesen Schritt als ein Partikelwachstum durch Aggregation von Primärpartikeln infolge der kolloidalen Instabilität der entstandenen Keime aufgrund ihrer Größe [59]. Die Dauer der Keimbildung ist unabhängig von der Existenz bereits bestehender stabiler Keime, was in einer enger Partikelgrößenverteilung aus dem Potenzial der Partikelwechselwirkung resultiert. Somit ist die Endpartikelgröße zugleich von der Reaktionsgeschwindigkeit sowie von der Größe und Stabilität der Keime abhängig.

Erste Untersuchungen des Partikelbildungsprozesses mit Hilfe von Röntgenstrahlung aus Synchrotronquellen erfolgten Anfang der 80er Jahre durch Keefer [60] und Schaefer [61, 62]. Aufgrund ihres nicht-invasiven Charakters erwies sich die Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreuung als gut geeignet, um die ersten Schritte des Partikelbildungsprozesses zu beschreiben. Aus den gewonnenen Erkenntnissen resultierte das "poisend Eden-Modell", welches ein reaktionslimitiertes Wachstum bei langsamen Reaktionsraten voraussagt, in Folge dessen kompakte Partikeln mit glatten Oberflächen entstehen. Ende der 90er Jahre schlugen Boukari et al. [63, 64] sowie Keefer und Schaefer [65] einen schrittweisen Verdichtungsprozess der Silika-Nanopartikel von Massenfraktalen über Oberflächenfraktal bis hin zu nicht-fraktalen, kompakten Kugeln mit fortschreitender Reaktionszeit vor. Dieses Modell erlaubt die Entstehung von Massenfraktalen, Clustern oder Partikeln mit rauen Oberflächen unter milden Reaktionsbedingungen. Hierbei nahm die Partikelgröße über die einzelnen Wachstumsphasen hinweg konstant zu. Dem entgegengesetzt beschrieb Bailey et al. einen Übergang zwischen den einzelnen Wachstumsphasen mit einem Einfluss auf die Partikelgröße [66]. Auf Grundlage von Kryo-TEM Bildern lies sich eine sprunghafte Abnahme der Partikelgröße bei gleichzeitiger Erhöhung der Partikeldichte zu einem sehr frühen Zeitpunkt der Wachstumsphase beobachten. Als mögliche Erklärung nannte er eine Löslichkeitsgrenze von Mikrogel-Clustern. Beim Überschreiten dieser Partikelgröße kommt es zu einer Abnahme in der Partikelgröße bei gleichzeitiger Verdichtung der Partikelstruktur. Ein ähnliches Verhalten im Zusammenhang mit Polymergelen beschrieben Brinker und Scherer im Jahr 1985 [3]. Hier führte eine thermische Entfeuchtung zu einem Zusammenbruch des Gel-Netzwerks. Der Zusammenbruch könne dabei sowohl schlagartig als auch kontinuierlich erfolgen, wodurch poröse Strukturen im Gel-Netzwerk verbleiben. Iler [67] beschrieb 1955 selbiges für Gelstrukturen in kolloidalen Systemen. Im Jahr 1992 zeigten Jelinek et al. [68] eine Abhängigkeit der Mikroporosität der Silika-Partikel von der Wachstumsrate: Während niedrige Wachstumsraten zu kompakten Partikeln führen, erzeugen höhere Wachstumsraten Partikel mit deutlich vergrößerter Oberfläche. Dass bei höheren Wachstumsraten zudem geschlossene,

innen liegende Porenstrukturen in kolloidalem Silika existieren, die nicht für die Stickstoffadsorption zugänglich sind, konnte Gutsche et al. im Jahre 2015 mit Hilfe von SAXS-Messungen nachweisen [69].

Seit den 2000er Jahren stehen neben der messtechnischen Auflösung von Wachstumsprozessen vermehrt computergestützte Simulationen der Partikelbildung im Mittelpunkt der Forschung. Ein Ansatz für ein tieferes Verständnis der vorherrschenden Prozesse beruht auf der Durchführung molekulardynamischer Simulation (z.B. [6, 70–73]). Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Keimbildung, der Veränderungen der Partikeldichte sowie dem Langzeitverhalten über mehrere Stunden bis Tage. Die meisten dieser Arbeiten konzentrieren sich auf die Modellierung des Wachstums kompakter Partikel. Dieser Fokus ergibt sich nicht zuletzt aus den Herausforderungen, die mit einem messtechnischen Zugang der notwendigen Informationen über den Partikelbildungsprozess verbunden sind. Um Partikel mit vergrößerten Oberflächen durch poröse Strukturen zu erzeugen, bedarf es einer vergleichsweise hohen Wachstumsrate durch hohe Präkursor- oder Katalysatorkonzentrationen. Die Folge sind Partikel mit typischerweise mehreren hundert Nanometern im Durchmesser infolge von zwei- oder dreidimensional angeordneter Strukturen [74, 75]. Kolloidale Partikelsysteme mit Partikelgrößen über 200 nm bringen aufgrund ihrer Masse jedoch Nachteile hinsichtlich der Synthese, aber auch der Analytik mit sich. Ein Beispiel hierfür sind Sedimentationseffekte der Partikel in der Messzelle und den damit verbundenen Instabilitäten der Suspensionen, die es aktiv zu unterdrücken gilt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur bietet eine Möglichkeit kleine Partikelgrößen bei hohen Wachstumsraten zu realisieren [76]. Die Synthese von Silika-Nanopartikeln mit Durchmessern kleiner 100 nm resultiert häufig in einer erhöhten Dispersität oder in unregelmäßigen Formen [13, 77, 78]. Ersteres kann sich negativ auf das spätere Produkt auswirken, zweiteres steht oft im Widerspruch zu den Auswertetheorien der Messgeräte, welche die Annahme sphärischer Partikel zugrunde legen.

3.2. Synthese im kontinuierlichen und diskontinuierlichen Reaktorsystem

Die klassische Silika-Synthese im Labormaßstab erfolgt im Semibatch-Verfahren in einem beheizten, kontinuierlich gerührten Dreihalskolben unter Umgebungsdruck. Ein Rücklaufkühler kondensiert siedende Komponenten und führt sie so dem Reaktionsgemisch wieder zu. Eine Vorlage aus Ethanol, Wasser und basischem Katalysator wird im Kolben auf Reaktionstemperatur gebracht und im Anschluss der Präkursor, hier TEOS, langsam dem Reaktionsgemisch zugeführt. Dabei gilt es, eine lokale Übersättigung von TEOS-Molekülen und die damit verbundene Gefahr einer inhomogenen Keimbildung zu vermeiden. Ein schematischer Aufbau der Synthese im Labormaßstab ist in Abbildung 3.4 gegeben.

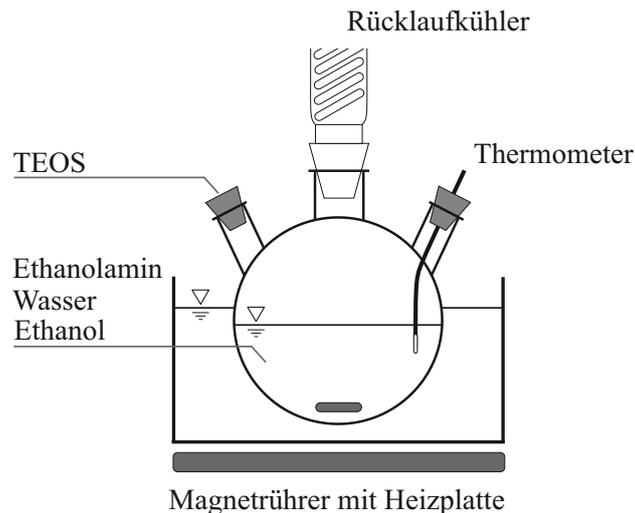


Abbildung 3.4.: Schematischer Aufbau eines Semibatch-Reaktors für die Synthese von Silika-Nanopartikeln im Labormaßstab.

Für eine ausreichende Durchmischung des Reaktionsgemisches insbesondere zu Reaktionsbeginn steht nur die Hälfte des Reaktorvolumens zur Verfügung. Somit verbleibt mindestens das gleiche Volumen als gasförmige Atmosphäre. Siedende Komponenten werden daher nicht vollständig kondensiert und verbleiben anteilig ihrer Eigenschaften in einer gesättigten Gasphase. Je nach Komponente und deren molaren Anteile an der Reaktionslösung kann der Einfluss auf die Gesamtkonzentration dadurch stark variieren. Typische Reaktionstemperaturen liegen in einem Bereich zwischen 15 und 80 °C. TEOS und Wasser besitzen einen Siedepunkt von über 100 °C, weshalb hier kein nennenswerter Einfluss auf die Konzentration im Reaktionsgemisch zu erwarten ist. Ethanol befindet sich mit einem Siedepunkt von 78 °C je nach Synthesetemperatur zwar im Grenzbereich, liegt jedoch in der Reaktionslösung deutlich im Überschuss vor. Auftretende Schwankungen der Ethanolkonzentration sind daher zu vernachlässigen. Ammoniak nimmt in vielen Studien die Rolle des basischen Katalysators ein. Aufgrund der hohen Sensitivität der Reaktion hinsichtlich der Katalysatorkonzentration sowie einem Siedepunkt von Ammoniak bei vergleichsweise moderaten 37,7 °C sind Schwankungen in der Katalysatorkonzentration nicht zu vernachlässigen. Für die Synthese poröser, kolloidaler Silikapartikel ist eine Reaktionstemperatur von über 40 °C erforderlich. Die Verwendung von Ammoniak unter Normaldruck erscheint in diesem Kontext daher nicht sinnvoll. Ein verfahrenstechnischer Lösungsansatz bestünde in der Erhöhung des Reaktordrucks. Eine Erhöhung um einige wenige bar Druck würde genügen, um ein Sieden von Ammoniak bis zu Reaktionstemperaturen über 100 °C effektiv zu unterbinden. Da die meisten Messzellen und Messgeräte nicht für Fluide mit Überdruck ausgelegt sind, ist dieser Ansatz mit Hinblick auf die spätere messtechnische Auflösung des Partikelbildungs- und wachstumsprozesses nicht zielführend. Nach Abwägung der genannten Punkte ist ein Austausch von Ammoniak durch einen Katalysator mit einem höheren Siedepunkt die erfolgversprechendste Modifikation der Stöber-Synthese. In der Literatur finden sich verschiedene Vorschläge für geeignete Substanzen. Mit Hinblick auf eine hohe

Löslichkeit des Katalysators sowie einer hohen Wachstumskinetik zur Erzeugung kleiner Partikel bei kurzen Reaktionszeiten, stellen Cysteamin und Ethanolamin die vielversprechendsten Substanzen niedermolekularer Katalysatoren dar [79]. Da Cysteamin als Salz vorliegt, wurde Ethanolamin aufgrund der besseren Dosierbarkeit bevorzugt. Ethanolamin weist bei einem deutlich höheren Siedepunkt ($b_p = 172\text{ °C}$) eine Säurestärke ähnlich der von Ammoniak auf ($pK_{a,\text{Ethanolamin}} = 9,5$; $pK_{a,\text{Ammoniak}} = 9,24$).

Der Austausch von Ammoniak durch Ethanolamin und der damit verbundene Wegfall des Rücklaufkühlers erlaubt die Synthese sowohl im Batch-Verfahren in konischen Reaktionsgefäßen, als auch in einem kontinuierlichen Reaktorsystem. Die Synthese in konischen Reaktionsgefäßen bietet die Möglichkeit, eine deutlich größere Anzahl an Versuchen bei gleichzeitig reduzierten Reaktorvolumina durchzuführen. Die Synthese in einem kontinuierlichen Reaktorsystem erlaubt den direkten Anschluss des Reaktors an eine Messzelle und bildet damit die Grundlage für spätere online Untersuchungen der Partikelbildungs- und Wachstumsprozesse. Für beide Reaktorsysteme wurde das Reaktionsgemisch in zwei Stammlösungen aufgeteilt. Die Stammlösung 1 enthält die Hälfte der Menge an Ethanol (vergällt, $\geq 99,8\%$, Fa. Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) sowie die gesamte Menge an TEOS (für die Synthese, Fa. Merck, Darmstadt, Deutschland). Die Stammlösung 2 enthält die andere Hälfte an Ethanol und die gesamte Menge an demineralisiertem Wasser und Ethanolamin (zur Synthese, Fa. Merck, Darmstadt, Deutschland). Bei den hier verwendeten Zusammensetzungen weichen die Volumina von Wasser und Ethanolamin nur minimal vom Volumen an TEOS ab, weshalb von einer genaueren Volumenbetrachtung beider Stammlösungen abgesehen wurde.

Die Synthese im Batch-Verfahren wurde in 50 mL konischen Reaktionsgefäßen (Fa. VWR, Darmstadt, Deutschland) durchgeführt. Eine Begrenzung des Füllvolumen auf 25 mL gewährleistet eine ausreichende Durchmischung der beiden Stammlösungen. Das Vorheizen der Stammlösungen auf die Reaktionstemperatur sowie das Mischen während der Synthese erfolgt in einem Thermoschüttler (Typ HLC-MHR 13, Fa. DITABIS, Pforzheim, Deutschland) bei 800 rpm. Zur Realisierung eines kontinuierlichen Reaktorsystems wurde ein laminarer Strömungsreaktor mit vorgeschalteter Misch- und Temperiereinheit entwickelt (siehe Abbildung 3.5). Die Zufuhr der Edukte erfolgt über pulsationsarme Spritzenpumpen (pump 33 dual syringe pump, Fa. Harvard Apparatus, USA), die Temperierung über wasserbeheizte Heizspiralen. Nach dem Wärmeüberträger werden die vorgeheizten Eduktströme in die Mischkammer ($V = 1,16\text{ mL}$) mit integriertem Rührwerk eingeleitet. Aus dem Mischer tritt das Reaktionsgemisch in den Reaktionsschlauch aus PTFE (Polytetrafluorethylen) ein. Ein Innendurchmesser von 3 mm wurde entsprechend des Probenhaltersystems der SAXS-Laborkamera gewählt. Ein Mantelwärmeüberträger unter Verwendung eines Umlaufthermostats (Typ F12, Fa. Julabo, Seelbach, Deutschland) temperiert die Reaktionslösung bis zur Messzelle. Die Förderung der Reaktionslösungen erfolgt in einer Aufwärtsströmung, um sich bildende Gasblasen aus siedendem Lösemittel aus der Messzone schnellstmöglich auszuleiten. Die Regelung der Verweilzeit erfolgt über den angelegten Volumenstrom der Edukte und erlaubt eine stufenlose Einstellung zwischen 4 und 30 min.

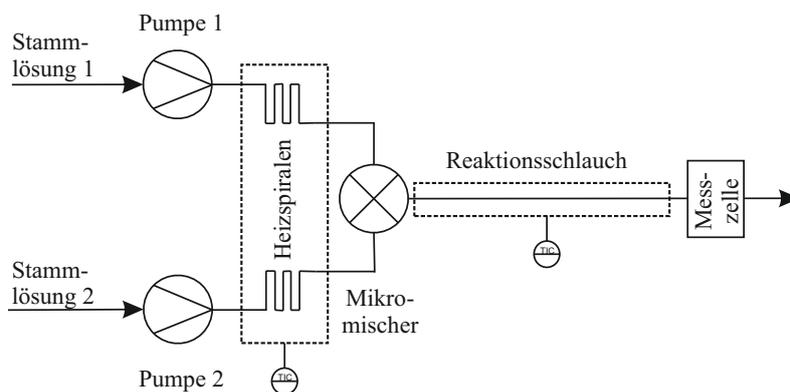


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung des kontinuierlichen Reaktorsystems.

3.3. Einfluss von Ethanolamin auf das Partikelwachstum

Ethanolamin stellt aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit zu Ammoniak und seinem hohen Dampfdruck eine geeignete Alternative für die Synthese poröser, kolloidaler Silika-Partikel mit Hilfe eines kontinuierlichen Strömungsreaktors dar. Durch den Austausch des Katalysators ist mit einem veränderten Partikelwachstum im Vergleich zur klassischen Stöber-Synthese zu rechnen, weshalb zunächst eine detaillierte Betrachtung des Einflusses von Ethanolamin auf das Partikelwachstum bei verschiedenen Reaktionsbedingungen für Synthesen im Batch-Reaktor erfolgt.

3.3.1. Einfluss der Synthesebedingungen auf die Partikelgröße

Für einen Vergleich der Aktivität von Ethanolamin gegenüber Ammoniak wurden die erzielten Partikelgrößen aus DLS-Messungen der modifizierten Stöber-Synthese mit typischen Partikelgrößen einer klassischen Stöber-Synthese verglichen. Als Grundlage dient eine Arbeit von Bogush et al. [59], welche die Partikelgrößen von Silika-Nanopartikeln mittels TEM-Aufnahmen für einen Konzentrationsbereich an TEOS zwischen $0,1$ und $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, an Ammoniak zwischen $0,5$ und 3 mol L^{-1} und an Wasser zwischen $0,5$ und 17 mol L^{-1} untersuchte. Aufbauend auf diesen Ergebnissen erarbeitete Bogush et al. 1988 eine Gleichung, welche die Vorhersage der Partikelgröße d für verschiedene Konzentrationen der Reaktanden bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ erlaubt (siehe Gleichung 3.1). Ein Vorzeichenfehler in der Gleichung wurde 2007 von Razink und Schlotter behoben [80].

$$d = A([\text{H}_2\text{O}])^2 \exp(-B[\text{H}_2\text{O}]^{1/2}) \quad (3.1)$$

mit:

$$A = [\text{TEOS}]^{1/2} (82 + 151[\text{NH}_2] + 1200[\text{NH}_2]^2 - 366[\text{NH}_2]^3)$$

$$B = 1,05 + 0,532[\text{NH}_2] - 0,128[\text{NH}_2]^2$$

Die Katalysatorkonzentration wurde ausgehend von $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ schrittweise auf $0,2$, $0,35$ und $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ erhöht. Die Konzentrationen an TEOS und Wasser sind mit $0,22$ und 3 mol L^{-1} für alle Proben identisch. Abbildung 3.6 zeigt die Partikelgrößen aus der modifizierter Stöber-Synthese nach 360 min und der berechneten Partikelgrößen auf Basis der Gleichung von Bogush et al. Bei allen Katalysatorkonzentrationen liegen die mit Ethanolamin synthetisierten Partikel über den erwarteten Partikelgrößen für Ammoniak. Die geringe Standardabweichung der modifizierten Synthese kleiner 10 % weist auf homogene Wachstumsbedingungen und folglich einer guten Reproduzierbarkeit der Versuche hin. Eine detaillierte Auflistung der Ergebnisse ist im Anhang A1 gegeben. Das Anlegen eines linearen Fits an die Datenpunkte ermöglicht eine erste Einordnung der katalytischen Aktivität der verwendeten Katalysatoren. Für Ammoniak beträgt die Steigung $288,36 \text{ nm L mol}^{-1}$ Katalysator. Für Ethanolamin zeigt sich für die gegebenen Synthesebedingungen mit einer Steigung von $1256,14 \text{ nm L mol}^{-1}$ Katalysator einen mehr als vierfach höheren Wert. Beide Kurven konvergieren bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen, wobei sie bei einer Katalysatorkonzentration von 0 mol L^{-1} eine Partikelgröße von etwa 40 nm anstreben. Für eine detaillierte Beschreibung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die Partikelgröße in Abhängigkeit der gewählten Synthesebedingungen wurde die Reaktionstemperatur von anfänglich $25 \text{ }^\circ\text{C}$ schrittweise auf 30 , 40 , 50 und $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Die gewählten Konzentrationen an TEOS, Wasser und Ethanolamin entsprechen der vorangegangenen Versuchsreihe. Bei gleichbleibender Konzentration an Ethanolamin zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der Partikelgröße bei höheren Temperaturen, wie in Abbildung 3.7 zu erkennen ist. Zudem nimmt der Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße bei höheren Konzentrationen an Ethanolamin zu. Aufgrund der Gelierung von Proben bei einer Konzentration an Ethanolamin

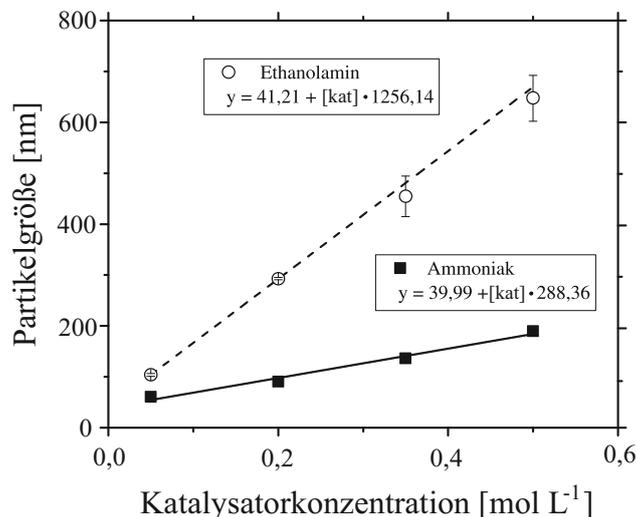


Abbildung 3.6.: Partikelgrößen aus DLS-Messungen der modifizierten Stöber-Synthese (weiße Quadrate) und berechnete Partikelgrößen für die klassische Stöber-Synthese nach Bogush et al. (schwarze Quadrate) in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration [kat] bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Kurven beschreiben lineare Fits an die Datenpunkte.

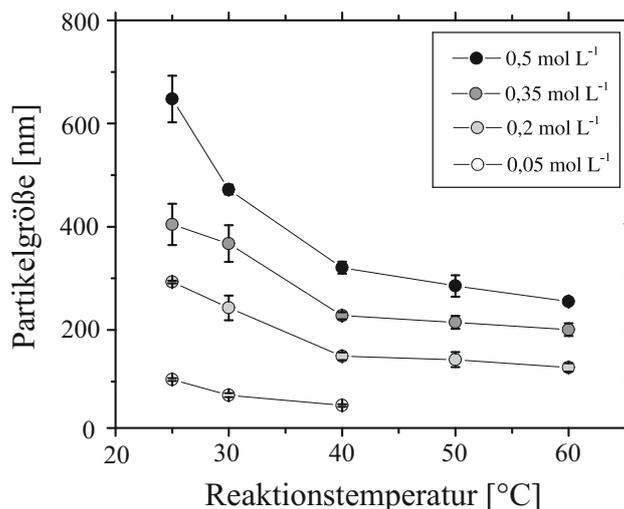


Abbildung 3.7.: Auftragung der Partikelgröße aus DLS-Messungen über der Reaktionstemperatur für verschiedene Konzentrationen an Ethanolamin. Die Konzentrationen an TEOS und Wasser betragen 0,22 bzw. und 3,0 mol L⁻¹. Die Probennahme erfolgte nach 360 min.

von 0,05 mol L⁻¹ konnte bei Reaktionstemperaturen über 50 °C keine Bestimmung der Partikelgröße durchgeführt werden. Die relative Standardabweichung der Partikelgröße beträgt für alle Experimente weniger als 10 %. Eine detaillierte Auflistung der Ergebnisse ist im Anhang A2 gegeben. Eine Änderung der Reaktionstemperatur zwischen 40 und 60 °C weist einen deutlich geringeren Einfluss auf die Partikelgröße gegenüber Änderungen bei niedrigeren Temperaturen auf. Zudem ist der Einfluss der Temperaturerhöhung bei höheren Katalysatorkonzentrationen deutlich ausgeprägter. Die hier erzielten Ergebnisse weisen eine gute Übereinstimmung mit dem Verhalten auf, welches Tan et al. [76] beschrieben haben. Somit scheinen die Mechanismen, welche für die klassische Stöber-Synthese gelten, auf die Synthese mit Ethanolamin als basischen Katalysator übertragbar zu sein.

Neben der Auswertung der Ergebnisse aus der dynamischen Lichtstreuung (DLS), liefert eine Auswertung von TEM-Bildern Informationen über die Partikelgröße, -form und Oberflächenstruktur der synthetisierten Partikel. Aufnahmen der Partikel bei Reaktionstemperaturen von 30, 40, 50 und 60 °C nach 360 min Reaktionszeit sind in Abbildung 3.8 gegeben. Die Reaktionslösung setzte sich, analog zu den vorangegangenen Versuchen, aus 0,2 mol L⁻¹ Ethanolamin, 0,22 mol L⁻¹ TEOS sowie 3 mol L⁻¹ Wasser zusammen. Neben der zur erwartenden Verringerung der Partikelgröße weisen die Partikel bei höheren Reaktionstemperaturen eine rauere Partikeloberfläche sowie eine weniger kugelförmige Form auf. Abbildung 3.9 zeigt am Beispiel der Synthese bei 50 °C die dazugehörige Partikelgrößenverteilung aus 500 Einzelpartikeln unter Verwendung einer Gaußverteilung (rechts). Der mittlere Durchmesser d beträgt 122,4 nm bei einer engen Partikelgrößenverteilung ($\sigma_{rel} = 6,1\%$). DLS-Messungen ergaben für diese Bedingungen eine mittlere Partikelgröße von 142,5 nm bei einer relativen Standardabweichung von 9,5 %. Der etwas höhere Partikeldurchmesser aus den DLS-Messungen entspricht dabei den

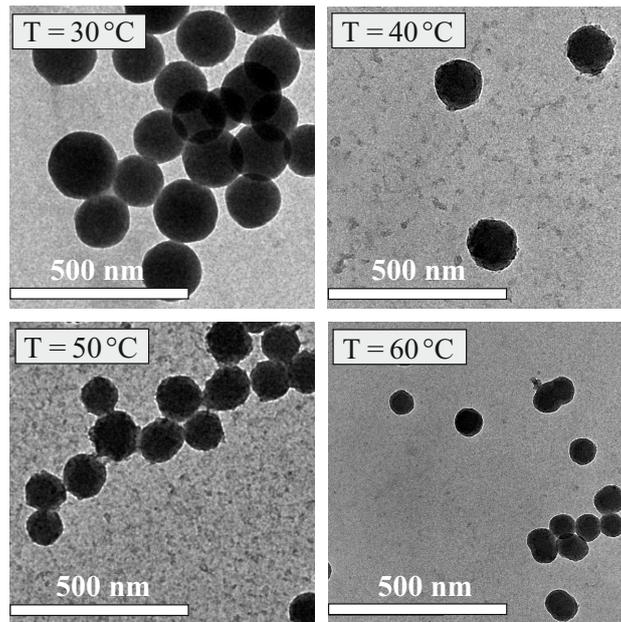


Abbildung 3.8.: TEM-Aufnahmen von Silika-Partikeln synthetisiert mit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ Ethanolamin, $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ TEOS und 3 mol L^{-1} Wasser für verschiedene Reaktionstemperaturen T . Die Probenahme erfolgte nach 360 min.

Erwartungen, da Messungen auf Basis von Streueffekten dazu neigen, die mittlere Partikelgröße zu überschätzen. Die Auswertung der TEM-Bilder bestätigt somit zum einen die Eignung der dynamischen Lichtstreuung als Messverfahren für die Bestimmung der Partikelgröße für das hier gewählte System und zum anderen die aus der klassischen Stöber-Synthese bekannten Partikelform und Monodispersität für die modifizierte Stöber-Synthese.

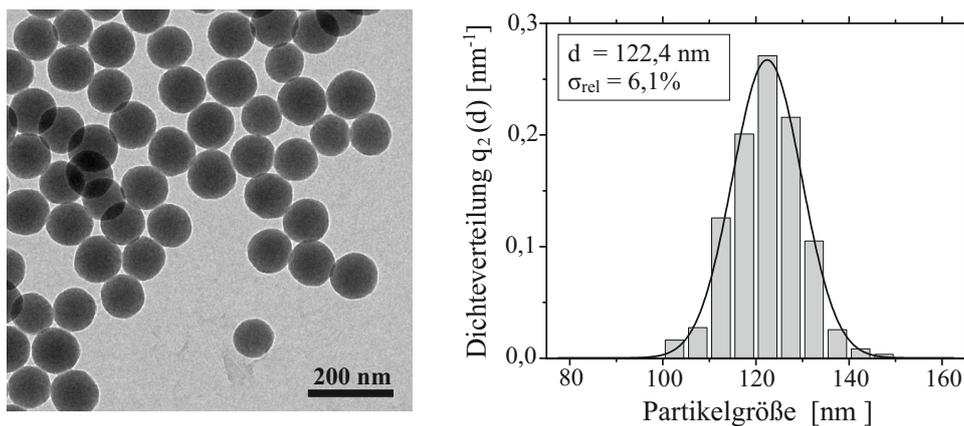


Abbildung 3.9.: TEM-Aufnahme (links) sowie die dazugehörige Auswertung der Partikelgrößenverteilung aus 500 Einzelpartikeln unter Verwendung einer Gaußverteilung (rechts). Die Synthese erfolgte bei $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ Ethanolamin, $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ TEOS und 3 mol L^{-1} Wasser bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die bisherigen Versuche lassen ähnliche Wachstumsmechanismen bei der Verwendung von Ethanolamin als basischer Katalysator gegenüber der klassischen Stöber-Synthese vermuten. Diese spiegeln sich sowohl im Verhalten der Partikelgröße bei höheren Reaktionstemperaturen, als auch in der Sphärizität und der Monodispersität der Partikeln wider. Aufgrund der höheren katalytischen Aktivität von Ethanolamin gegenüber Ammoniak führt eine vergleichsweise geringe Erhöhung der Katalysatorkonzentration bereits zu einer deutlichen Zunahme in der Partikelgröße. Höhere Katalysatorkonzentrationen sind grundsätzlich erstrebenswert, da höhere Wachstumsgeschwindigkeiten mit größeren Wahrscheinlichkeiten für poröse Strukturen einhergehen. Der Motivation einer Synthese von Silika-Partikeln mit Partikelgrößen kleiner 200 nm, um potentielle Sedimentationseffekte der Partikel in der Messzelle zu vermeiden, steht der Trend hin zu höheren Katalysatorkonzentrationen jedoch entgegen. Eine Studie von 61 Einzelversuchen in Dreifachbestimmung dient der qualitativen Einordnung, welche Kombinationen aus Zusammensetzung und Reaktionstemperatur für die gestellte Zielsetzung vielversprechende Ansätze liefern. Der Konzentrationsbereich der einzelnen Komponenten erstreckt sich von 0,2 bis 0,96 mol L⁻¹ für TEOS, 0,2 und 9,4 mol L⁻¹ für Wasser und 0,05 bis 0,9 mol L⁻¹ für Ethanolamin. Der Bereich der Reaktionstemperatur wurde auf 80 °C erweitert. Die Probenahme erfolgte für alle Versuche nach 360 min. Eine detaillierte Auflistung der Zusammensetzungen und Ergebnisse ist im Anhang A3 gegeben. Eine Auftragung der Partikelgröße aus DLS-Messungen über dem Verhältnis der Konzentration an TEOS zu Wasser ermöglicht einen Vergleich der einzelnen Zusammensetzungen. Aufbauend auf dem Reaktionsschema der Flüssigphasensynthese von kolloidalem Silika nach Stöber ist das Verhältnis von TEOS zu Wasser ein Maß für die Hydrolysegeschwindigkeit. Liegen beide Konzentrationen äquimolar vor, so steht jedem TEOS-Molekül genau ein Wassermolekül für die Hydrolyse zur Verfügung. Da der Zugang von Wasser diffusionslimitiert ist, stellt sich eine Übersättigung von TEOS-Molekülen ein, was zu einer homogenen Keimbildung führt. Die Folge sind viele Keime, welche zu kleinen Partikeln anwachsen. Senkt man hingegen dieses Verhältnis durch eine Erhöhung der Konzentration an Wasser, so steigt die Hydrolyserate der TEOS-Moleküle. Dadurch entstehen nur wenige Keime, die zu verhältnismäßig großen Partikeln anwachsen.

Abbildung 3.10 A zeigt die Partikelgröße über dem Verhältnis der Konzentration an TEOS zu Wasser für die Reaktionstemperaturen 50, 70 und 80 °C. Die Konzentration an Ethanolamin beträgt für alle Versuche 0,1 mol L⁻¹. Das aus der Zusammensetzung resultierende Verhältnis der Konzentration an TEOS zu Wasser variiert zwischen 0,02 und 4,47. Im Bereich kleiner Verhältnisse der Konzentration an TEOS zu Wasser ist eine starke Abnahme der Partikelgröße bei zunehmendem Verhältnis zu beobachten. Bis zu einem Verhältnis von 0,3 scheint sich die Partikelgröße in Abhängigkeit der gewählten Synthesebedingungen auf einem konstanten Level zu bewegen. Darüber hinaus steigt die Partikelgröße wieder langsam an. Das vermehrte Auftreten höherer Standardabweichungen innerhalb der Dreifachbestimmung deutet indes auf eine Instabilität während der Synthese hin. Diese Beobachtung deckt sich mit der Erwartung einer entscheidenden Rolle für die Durchmischung der Reaktionslösung bei hohen Verhältnissen der Konzentration an TEOS zu Wasser. Ist eine ausreichende Durchmischung gewährleistet, erlaubt

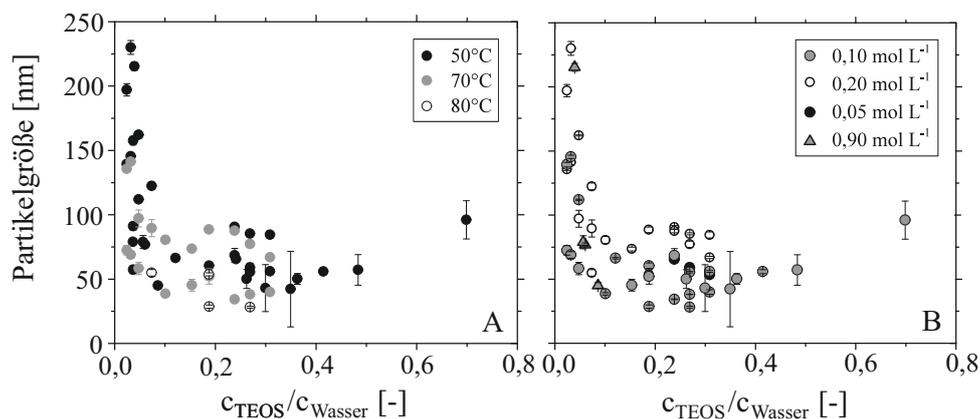


Abbildung 3.10.: Partikelgrößen aus DLS-Messungen über dem Verhältnis der Konzentrationen an TEOS zu Wasser. A: In Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Ethanolamin. B: In Abhängigkeit der Konzentration an Ethanolamin bei einer Reaktionstemperatur von 50°C .

eine geringe Konzentration an Wasser eine ebenfalls hohe Hydrolyserate der TEOS-Moleküle. In Folge entstehen wenig Keime, die zu verhältnismäßig großen Partikeln anwachsen. Bei einer mangelnden Durchmischung präzipitieren die TEOS-Moleküle unter Ausbildung einer großen Anzahl an Keimen. Die teils sehr großen Abweichungen in der Partikelgröße deuten auf eine hohe Sensitivität der Synthese gegenüber kleinen Unregelmäßigkeiten in der Versuchsdurchführung hin. Abbildung 3.10 B zeigt die Partikelgröße über dem Verhältnis der Konzentration an TEOS zu Wasser für eine Konzentration an Ethanolamin zwischen $0,05$ und $0,9 \text{ mol L}^{-1}$. Die Reaktionstemperatur beträgt 50°C für alle Versuche. Die Trends, welche in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur beobachtet wurden, bleiben indes die gleichen. Ein Verhältnis der Konzentration an TEOS zu Wasser von $0,1$ scheint dabei einen Wendepunkt zu kennzeichnen. Unterhalb dieses Verhältnisses dominiert die Reaktionstemperatur die Partikelgröße. Darüber hinaus nimmt die Temperatur gegenüber der Konzentration an Ethanolamin eine untergeordnete Rolle ein.

3.3.2. Einfluss der Synthesebedingungen auf die Wachstumsgeschwindigkeit

Eine Aufzeichnung der zeitlichen Änderung der Partikelgröße für verschiedene Reaktionstemperaturen mittels der dynamischen Lichtstreuung (DLS) erlaubt eine Aussage über den Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Partikelwachstum. Aufgrund stabiler Reaktionsbedingungen stellt die Synthese mit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ Ethanolamin, $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ TEOS und $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ Wasser die Grundlage für die weiteren Versuche dar. Die Probenahme erfolgte zwischen 5 und 360 min. Die Proben wurden direkt nach der Entnahme in Ethanol verdünnt (Verdünnungsfaktor $1 : 20$), um ein nachträgliches Partikelwachstum zu unterdrücken. Die Partikelgrößen über der Reaktionszeit in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur in den ersten 220 min sind in Abbildung 3.11 aufgetragen. Die grauen Kurven dienen der besseren Nachverfolgung der Messwerte. Auf

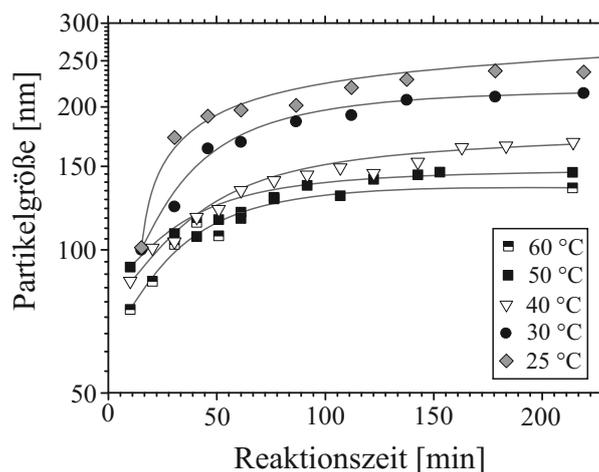


Abbildung 3.11.: Entwicklung der Partikelgröße aus DLS-Messungen innerhalb der ersten 220 min für verschiedene Reaktionstemperaturen.

die Darstellung der Fehlerbalken der Dreifachbestimmung wurde aus Gründen der besseren Lesbarkeit der Abbildung verzichtet. Diese lagen für alle Messungen unter 10 %. Die Ergebnisse zeigen ein Erreichen der Endpartikelgröße für alle Temperaturen nach ca. 175 min auf. Deutlich erkennbar ist eine Verschiebung hin zu kleineren Partikelgrößen bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 auf 50 °C. Dabei nimmt die Partikelgröße von 236,7 auf 145,8 nm ab. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 60 °C lässt bei einer Endpartikelgröße von 135,0 nm hingegen nur noch einen geringen Einfluss auf die Partikelgröße erkennen. Eine Normierung der Partikelgrößen auf ihren Endpartikeldurchmesser nach 360 min dient der Verdeutlichung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf das Partikelwachstum (siehe Abbildung 3.12). Hierbei zeigt sich eine signifikante Verschiebung der Wachstumsgeschwindigkeit durch höhere Reaktionstemperaturen. Deutlich erkennbar ist deren stetige Zunahme bei Temperaturen über 40 °C, obwohl kein weiterer Einfluss auf die Endpartikelgröße zu beobachten ist.

Ein Vergleich der Endpartikelgröße aus dem modifizierten Stöber-Prozess mit der klassischen Stöber-Synthese bei 25 °C zeigte ein Vierfaches der Partikelgröße durch den Einsatz von Ethanolamin gegenüber Ammoniak bei gleicher Konzentration (siehe Kapitel 3.3.1). Darüber hinaus zeigt die Aufzeichnung des Partikelwachstums eine Änderung des Wachstumsgeschwindigkeit und der Partikelgröße in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Es bleibt jedoch zu klären, ob sich die Temperaturabhängigkeit des Partikelwachstums in Anwesenheit von Ethanolamin ähnlich verhält wie für Ammoniak. Eine von Chen et al. [81] vorgestellte Gleichung (siehe Gleichung 3.2) ermöglicht die Vorhersage der Wachstumsrate für die klassische Stöber-Synthese unter Verwendung von Ammoniak als basischen Katalysator. Grundlage für die Gleichung bilden Messungen der Gaschromatographie und der Leitfähigkeit, um die Konzentrationen an TEOS und Siloxansäure während der Partikelbildung zu bestimmen. Die Gleichung beschreibt die Partikelgröße d als Funktion der Reaktionszeit t , der Konstanten für die Hydrolyserate K_h und der Polykondensationsrate K_c , der Partikelgröße d_0 zu Beginn sowie d_∞ am Ende der Synthese.

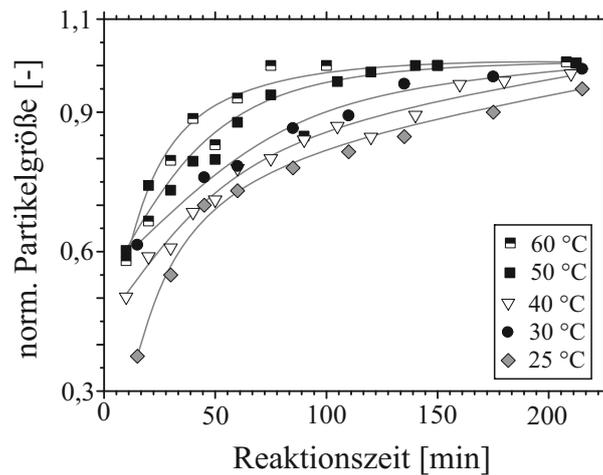


Abbildung 3.12.: Auf die Endpartikeldurchmesser nach 360 min normierte Entwicklung der Partikelgröße aus DLS-Messungen innerhalb der ersten 220 min für verschiedene Reaktionstemperaturen.

$$d(t) = \left\{ d_0^3 + \left[1 - \frac{K_c}{K_c - K_h} \exp(-K_h t) + \frac{K_h}{K_c - K_h} \exp(-K_c t) \right] (d_\infty^3 - d_0^3) \right\}^{1/3} \quad (3.2)$$

Die Hydrolyse- und die Polykondensationsrate berechnen sich aus den Aktivierungsenergien $E_{A,h}$ und $E_{A,c}$ für die Reaktionstemperatur T , der universellen Gaskonstanten R sowie den jeweiligen Konzentrationen an Wasser und Ammoniak.

$$K_h = 74,36 \exp\left(-\frac{E_{a,h}}{RT}\right) [\text{H}_2\text{O}]^{1,267} [\text{NH}_3]^{0,971}; \quad E_{A,h} = 25,2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.3)$$

$$K_c = 19408 \exp\left(-\frac{E_{a,c}}{RT}\right) [\text{H}_2\text{O}]^{1,196} [\text{NH}_3]^{0,7854}; \quad E_{A,c} = 33,2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.4)$$

Der von Chen et al. untersuchte Temperaturbereich umfasst mit Temperaturen zwischen 20 und 35 °C nur einen sehr engen Bereich. Mehrere Studien zeigten hingegen, dass die Gleichung durchaus auch bei höheren Reaktionstemperaturen ihre Gültigkeit behält (z.B. [69]). Um ein Maß für die Zunahme der katalytischen Aktivität von Ethanolamin gegenüber Ammoniak unabhängig von der vorherrschenden Reaktionstemperatur zu erhalten, wurde die kumulierte kinetische Abweichungen der Partikeldurchmesser gebildet (siehe Gleichung 3.5). Die Abweichung setzt die normalisierten Partikeldurchmesser der modifizierten Stöber-Synthese für jede Messzeit ins Verhältnis zu den normierten Partikeldurchmessern für die klassische Stöber-Synthese aus der Gleichung von Chen et al. Die kumulierte kinetische Abweichung nimmt für kleinen Reaktionszeiten zunächst stetig zu. Bei Reaktionszeiten über 100 min nähert sie sich für alle Reaktionstemperaturen asymptotisch einem Wert von etwa 3,75 an (siehe Abbildung 3.13). Die gewonnenen Ergebnisse decken sich mit den beschriebenen Beobachtungen

im Vergleich zu Bogush et al. und zeigen eine übereinstimmende Temperaturabhängigkeit des Partikelwachstums von Ethanolamin gegenüber der klassischen Stöber-Synthese.

$$\text{kumulative kinetische Abweichung} = \frac{d_{\text{End}}}{d_{\text{End,Chen}}} \sum_{i=1}^n (d_i - d_{i,\text{Chen}}) \quad (3.5)$$

3.4. Beschreibung poröser Strukturen in kolloidalem Silika

Entscheidend für eine Beschreibung der Beschaffenheit der porösen Strukturen innerhalb der Partikel ist eine quantitative Bestimmung der Porengrößenverteilung. Die Verwendung eines FIB-REM (*engl.: FIB-SEM, focussed ion beam scanning electron microscope*) bietet die Möglichkeit einen Blick in das Partikelinnere zu werfen und somit eine optische Auswertung der Größe und Form der porösen Struktur zu erhalten. Abbildung 3.14 A und B zeigen zunächst klassische REM-Aufnahmen von Silika-Partikeln bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C. Beide Aufnahmen bestätigen die hohe Sphärizität und Monodispersität der synthetisierten Silika-Partikel auf Basis der modifizierten Stöber-Synthese. Für einen ersten Versuch für den Einsatz des fokussierten Ionenstrahls wurde ein Cluster an Primärpartikeln gewählt (siehe Abbildung 3.14 C). Selbst bei vergleichsweise niedriger Energie des Ionenstrahls verschmolzen die Strukturen, so dass eine Auswertung der inneren Struktur unmöglich wurde (siehe Abbildung 3.14 D). Da ein Schnitt durch ein einzelnes Primärpartikel mit einem deutlich höheren Energieeintrag verbunden wäre, ist ein Rückschluss auf die innere Partikelstruktur mit Hilfe dieser Messtechnik nicht möglich.

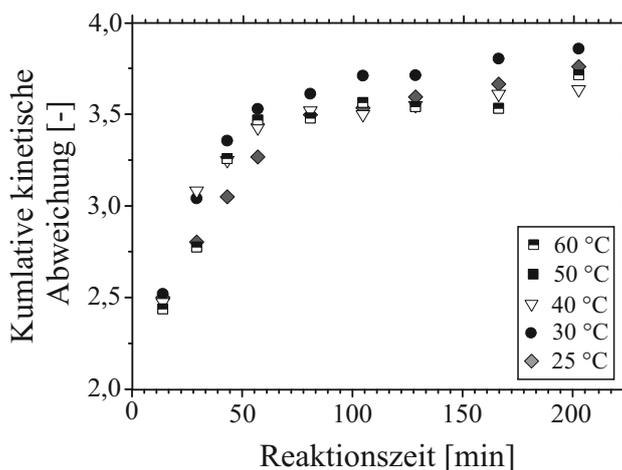


Abbildung 3.13.: Kumulative kinetische Abweichung der Partikelgröße der synthetisierten und berechneten Partikelgrößen nach Chen et al. [81] in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

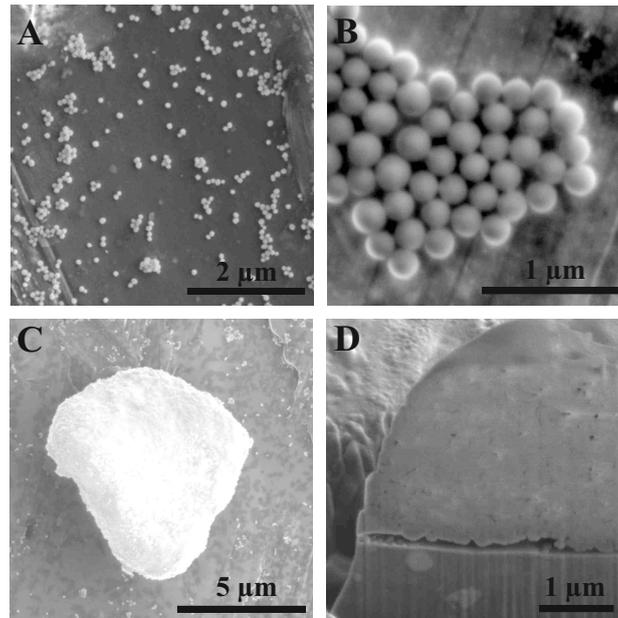


Abbildung 3.14.: FIB-REM-Aufnahmen von Silika-Partikeln synthetisiert mit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ Ethanolamin, $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ TEOS und 3 mol L^{-1} Wasser bei 50°C . A–B: Klassische REM-Aufnahmen. C: Cluster an Primärpartikeln. D: Schnitt durch Cluster mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB).

Eine erste Beschreibung der porösen Strukturen innerhalb der Partikel erlaubt die Bestimmung der spezifischen Oberfläche S_m auf Basis der BET-Methode. Die REM-Aufnahmen bestätigen die hohe Sphärizität der synthetisierten Partikel. Dadurch ist es möglich unter Zuhilfenahme der Partikeldichte ρ und des Partikeldurchmessers d die spezifische Oberfläche für eine glatte, kompakte Kugel zu berechnen (siehe Gleichung 3.6).

$$S_{m,Kugel} = \frac{6}{\rho d} 10^3 \quad (3.6)$$

Die spezifische Oberfläche der Poren ergibt sich aus der Differenz der gesamten spezifischen Oberfläche $S_{m,Gesamt}$ und der spezifischen Oberfläche einer glatten Kugel derselben Größe $S_{m,Kugel}$.

$$S_{m,Poren} = S_{m,Gesamt} - S_{m,Kugel} \quad (3.7)$$

Die Auswertung von TEM-Aufnahmen ergibt Partikelgrößen in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur in einem Bereich zwischen 129,0 und 250,8 nm. Die Partikelgröße nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur ab, wobei bei höheren Reaktionstemperaturen eine höhere spezifische Oberfläche zu beobachten ist. Eine detaillierte Auflistung der Ergebnisse ist in Tabelle 3.1 gegeben. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche auf Basis der BET-Methode

wurden die Proben zuvor bei 350 °C und 50 mbar für 16 h ausgeheizt. Bei zunehmender Reaktionstemperatur steigt die Gesamtoberfläche deutlich schneller an als die spezifische Oberfläche einer glatten Kugel derselben Größe infolge der Abnahme in der Partikelgröße. Die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche muss demnach nach innen gerichtet sein. Für eine Reaktionstemperatur zwischen 25 und 40 °C besitzen die Partikel eine dreimal höhere spezifische Oberfläche gegenüber glatten Kugeln derselben Größe. Bei höheren Reaktionstemperaturen steigt dieser Faktor noch einmal an, so dass bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C eine mehr als vierfache Oberfläche zur Verfügung steht. Die Herkunft dieses zusätzlichen Beitrags zur Oberfläche kann allein auf Basis der BET-Analyse jedoch nicht bestimmt werden.

Für weitergehende Aussagen über die innere Struktur der Partikel bedarf es Informationen über die Verteilung der Porengröße innerhalb der Partikel. Etablierte Messmethoden hierfür stellen die Quecksilberporosimetrie und die Aufzeichnung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff nach der Methode von Barret, Joyner und Halenda (BJH) dar. Für die Quecksilberporosimetrie sind die hier erwarteten Porendurchmesser von weniger als 5 nm zu klein [82]. Die Auswertung der Stickstoffadsorption auf Basis der *Halsey-Faas-Correction* ließ in diesem Falle jedoch nur wagen Schlüsse auf die Porengrößenverteilung zu, da für keine der untersuchten Proben der Sättigungsdampfdruck ($p/p_0 = 1$) erreicht wurde. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in der Schüttung der Silika-Partikel liegen, welche Poren zwischen den einzelnen Partikeln aufweist, die deutlich größer sind als die Poren im Inneren der Partikel. Die der BET-Analyse zugrunde liegende Kelvin-Gleichung erlaubt jedoch eine zusätzliche Herangehensweise, bei welcher zur Berechnung der Porengröße anstelle des vorherrschenden Druckverhältnisses die Ausheiztemperatur dient. Nach der Synthese liegen die Partikel dispergiert vor, wobei alle Poren vollständig mit Flüssigkeit, hier zumeist Ethanol, gefüllt sind. Durch das Entfernen des eingeschlossenen Ethanols wird eine für die Adsorption von Stickstoff zugängliche Oberfläche erzeugt. Die Kelvin-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Ausheiztemperatur T_h in °C und dem kleinsten Porendurchmesser d_{pore} , welcher bei der gegebenen Temperatur und dem relativen Dampfdruck (p/p_0) gerade noch entfeuchtet werden

Tabelle 3.1.: Partikelgrößen aus TEM-Aufnahmen und spezifische Oberfläche aus BET-Messungen der synthetisierten Silika-Partikel in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

T [°C]	d [nm]	σ_{rel} [%]	S_m [m ² g ⁻¹]		
			Gesamt	Kugel	Poren
25	250,8	7,2	35,2	11,4	23,7
30	213,7	6,6	39,0	13,4	26,3
40	165,6	7,2	53,5	17,3	36,2
50	143,8	8,5	69,8	19,9	49,9
60	129,0	6,2	96,0	22,2	73,9

kann (siehe Gleichung 3.8). Hierbei beschreiben γ die Oberflächenspannung von flüssigem Stickstoff, V_{m,N_2} dessen molares Volumen und R die universelle Gaskonstante [83].

$$d_{pore} = \frac{4\gamma_{N_2} V_{m,N_2}}{R(T_h + 273,15 \text{ K}) \ln(p/p_0)} \quad (3.8)$$

Der Verlauf der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit der Ausheiztemperatur T_h ist in Abbildung 3.15 gegeben. Die Ausheiztemperatur wurde schrittweise von 60 auf 350 °C erhöht. Die Ausheizdauer betrug 16 h bei 50 mbar. In einem Temperaturbereich zwischen 60 auf 250 °C nimmt der Wert der spezifischen Oberfläche aufgrund der Entfeuchtung immer kleinerer Poren für alle Reaktionstemperaturen langsam, aber stetig zu. Die Zunahme in der spezifischen Oberfläche weist dabei ein annähernd lineares Verhalten auf. Ab einer Ausheiztemperatur von 300 °C, bzw. einem Porendurchmesser von 1,5 nm, lässt sich hingegen eine Abweichung von diesem Verhalten beobachten. Je höher die Reaktionstemperatur der Proben, desto deutlicher ist die Abweichung gegenüber dem linearen Verhalten ausgeprägt. Folglich müssen entweder sehr viele Poren dieser Größe in den Partikeln vorliegen oder dem Zugang zu größeren Hohlräumen bilden. Auf Grundlage der Kelvin-Gleichung ist es zudem möglich, die Häufigkeitsverteilung der spezifischen Oberfläche $f(S_m)$ in Abhängigkeit des Poreneintrittsdurchmessers zu ermitteln. Abbildung 3.16 zeigt die Häufigkeitsverteilung $f(S_m)$ der Poreneintrittsdurchmesser d_{pore} auf Grundlage der Kelvin-Gleichung für Porendurchmesser zwischen 1,35 und 2,3 nm. Eine detaillierte Auflistung der Ergebnisse einschließlich der Ausheiztemperaturen ist in Tabelle 3.2 gegeben. Bei Reaktionstemperaturen von 25 und 40 °C weisen etwa zwei Drittel der Poren einen Eintrittsdurchmesser größer als 2,3 nm auf. Für Porenstrukturen kleiner 2,3 nm liegt der größte Anteil an Poren bei der Synthese mit einer Reaktionstemperatur von 25 °C bei 1,8 nm ($f(S_{m;25^\circ\text{C};1,8\text{nm}}) = 14,8 \%$) und bei 40 °C bei 1,5 nm ($f(S_{m;40^\circ\text{C};1,5\text{nm}}) = 12,8 \%$). Hier lässt sich bereits eine Verschiebung hin zu kleineren Poreneintrittsdurchmessern bei höherer

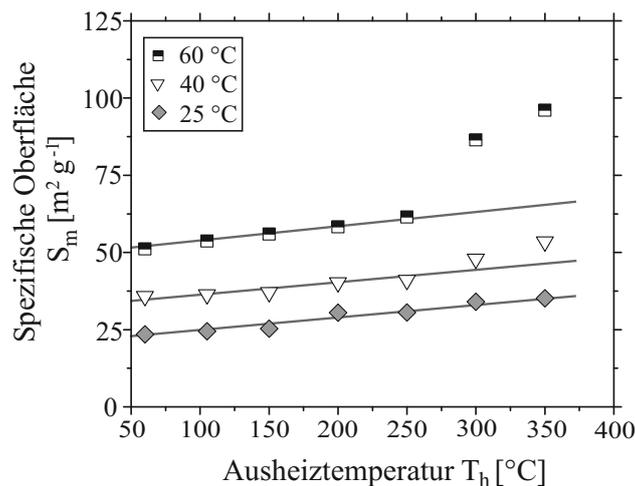


Abbildung 3.15.: Einfluss der Ausheiztemperatur T_h auf die spezifische Oberfläche für verschiedene Reaktionstemperaturen T .

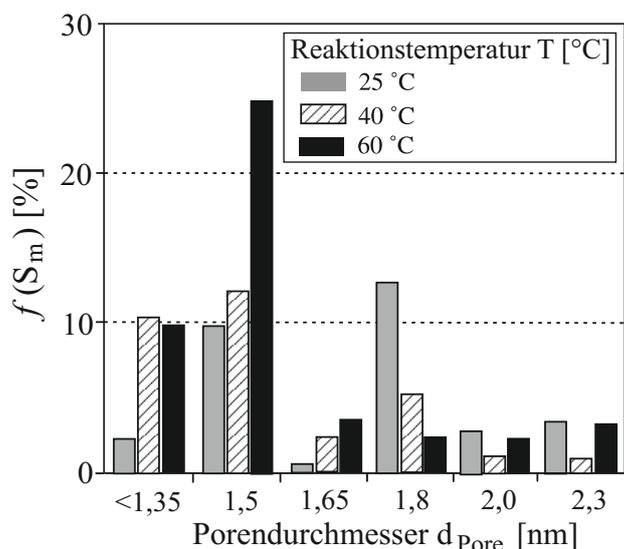


Abbildung 3.16.: Häufigkeitsverteilung $f(S_m)$ der Poreneintrittsdurchmesser d_{pore} auf Grundlage der Kelvin-Gleichung für verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Reaktionstemperatur erkennen. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C ist dieser Trend noch einmal ausgeprägter. Der Anteil an Poreneintrittsdurchmessern größer als 2,3 nm beträgt nur noch etwa die Hälfte aller Poren und ein Viertel der Poren weist einen Durchmesser von 1,5 nm auf ($f(S_{m;60^{\circ}C;1,5nm}) = 26,0 \%$).

Um auch für die Stickstoffadsorption nicht zugängliche Poren zu erfassen, wurde die Partikelstruktur auf Basis von Streudaten mit Hilfe einer *Xeuss 2.0* Laborkamera charakterisiert. Abbildung 3.17 zeigt die Streudaten bei einem Probe- zu Detektorabstand von 2000 mm und einer Messzeit von 1200 sec. Die Streudaten wurden für eine bessere Lesbarkeit der Kurven übereinander gelegt („offset for clarity“). Die roten Linien beschreiben die Anpassungen von Fits für polydisperse, glatte Kugeln an die Daten. Die Auswertung der Streudaten ergab Kugeln mit Durchmessern zwischen 94,1 und 213,1 nm und Standardabweichungen kleiner 20 %. Im Vergleich der Ergebnisse der SAXS-Auswertung mit den ermittelten Größen aus der Auswertung

Tabelle 3.2.: Häufigkeitsverteilung $f(S_m)$ für die Poreneintrittsdurchmesser d_{pore} in Abhängigkeit der Ausheiztemperatur T_h bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T .

T_h [°C]	$f(S_m)$ [%]							
	< 60	105	150	200	250	300	350	
d_{pore} [nm]	> 2,3	2,3	2,0	1,8	1,65	1,5	< 1,35	
T [°C]	25	66,8	2,9	2,3	14,8	0,1	9,9	3,2
	40	66,9	1,1	1,4	5,9	1,5	12,8	10,4
	60	53,2	2,7	2,4	2,4	3,3	26,0	10,0

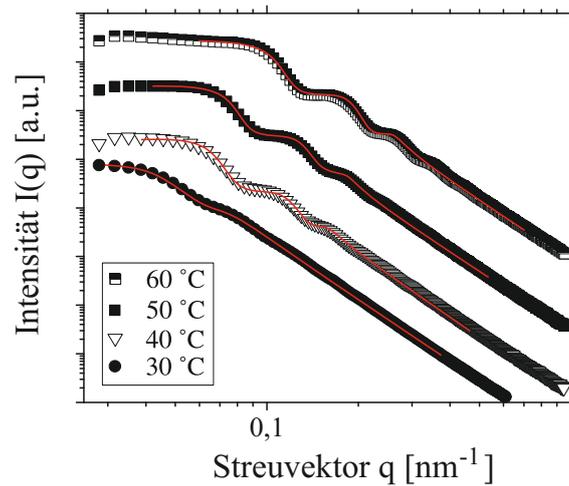


Abbildung 3.17.: SAXS-Daten der Silika-Partikel synthetisiert bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, aufgenommen an der *Xeuss 2.0* Laborkamera. Die roten Linien beschreiben die Anpassung von Fits für polydisperse, glatte Kugeln an die Streudaten.

von TEM-Bildern sowie von DLS-Messungen zeigt sich eine hohe Übereinstimmung der Daten (siehe Tabelle 3.3). Dies gilt insbesondere für Silika-Partikel, die bei 30 und 40 °C synthetisiert wurden. Je kleiner der Partikeldurchmesser ausfällt, desto größer ist die Abweichung der SAXS-Auswertung zu den übrigen Messdaten. Die fraktale Dimension der Oberfläche D_{sf} wurde mittels des Potenz-Gesetzes (siehe Gleichung 2.18) im Streuvektorbereich zwischen 0,1 und 0,35 nm^{-1} bestimmt. Eine nur marginale Veränderung der fraktalen Dimension der Oberfläche für die untersuchten Reaktionstemperaturen bestätigt die Vermutung einer Veränderung der inneren Partikelstruktur. Mit einem Wert für die fraktale Dimension von knapp unter zwei weisen alle Proben eine diffuse Grenzschicht auf, wie sie von Guo et al. [84] beschrieben wurde. Die Werte der fraktalen Dimension der Oberfläche von 1,85 entsprechen dabei einer Dicke der diffusen Grenzschicht von etwa 5 nm.

Tabelle 3.3.: Auswertung der Partikelgröße d auf Basis von SAXS-Daten aufgenommen an der *Xeuss 2.0* Laborkamera sowie Partikelgrößen aus TEM-Bildern und DLS-Messungen für verschiedene Reaktionstemperaturen T .

T [°C]	d_{SAXS} [nm]	σ_{SAXS} [%]	D_{sf} [-]	d_{TEM} [nm]	d_{DLS} [nm]
30	213,1	18,9	1,84	213,7	214,3
40	166,7	12,8	1,72	165,6	171,2
50	131,0	10,3	1,72	143,8	145,8
60	94,1	8,0	1,85	129,0	134,9

Typische von Gutsche et al. [69] und Szekeres et al. [74] beschriebene Poren innerhalb der Silika-Partikel besitzen eine Porendurchmesser von etwa 1,5 nm, was einem Streuvektor von etwa 7 nm^{-1} entspricht. Um diesen Bereich der Streukurven näher aufzulösen, wurden die Proben zusätzlich bei einem Probe- zu Detektorabstand von 160 mm vermessen. Der verbaute 300K Detektor der Firma Dectris Ltd. erlaubt eine Auflösung im Streuvektorbereich zwischen 2,05 und $21,2 \text{ nm}^{-1}$. Abbildung 3.18 zeigt die Streudaten der Silika-Partikel in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur im genannten Streuvektorbereich. Die Streudaten wurden für eine bessere Lesbarkeit der Kurven übereinander gelegt. Die Streuung von Kapton als Hintergrund wurde mit in die Abbildung mit aufgenommen (schwarze Linie). Unabhängig von der Reaktionstemperatur weisen alle Proben ein fast identisches Streuverhalten auf. Zwei Minima im Bereich von $3,8$ und $9,7 \text{ nm}^{-1}$ resultieren aus dem Hintergrundabzug der Streuung der Kapton-Folie (schwarze Linie), welche für die Probenpräparation eingesetzt wurde. Die Streudaten deuten auf zwei signifikante Porendurchmesser bei 5 und 16 nm^{-1} hin. Eine Abschätzung der mittleren Porengrößen erfolgt auf Grundlage der Scherrer-Gleichung (siehe Gleichung 3.9). Die Scherrer-Gleichung erlaubt die Berechnung der charakteristischen Länge D auf Basis der Halbwertsbreite ($FWHM$: Full Width at Half Maximum) eines Gauss-Fits, aufgetragen über dem Streuwinkel θ in Abhängigkeit der Wellenlänge λ und der Scherrer-Konstanten K von 0,88. [85, 86]

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (3.9)$$

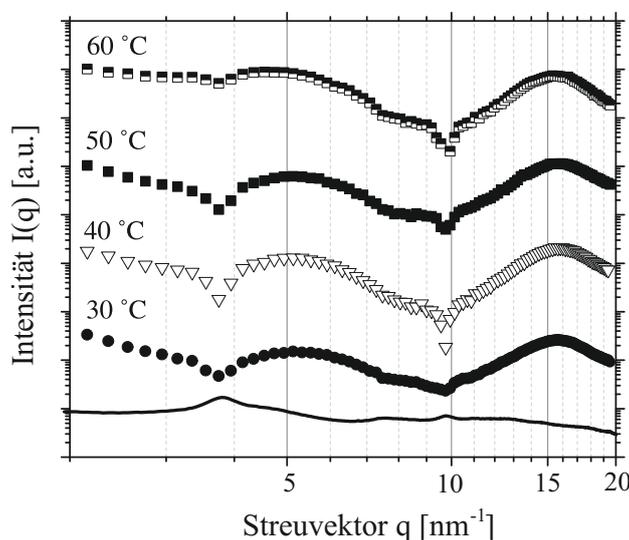


Abbildung 3.18.: Auftragung der Streudaten über dem Streuvektor q für verschiedene Reaktionstemperaturen und Kapton-Folie als Hintergrund (schwarze Linie).

Die Streudaten beschreiben eine bimodale Verteilung im Größenbereich von etwa 0,6 und 2 nm und bestätigen somit eine signifikante Anzahl an kleinen, innen liegenden Poren. Die Ausprägung des Streuverhaltens ist hingegen für alle Reaktionstemperaturen annähernd identisch, so dass die Porenstrukturen bereits bei niedrigeren Reaktionstemperaturen vorliegen. Deren Zugänglichkeit von außen hängt dabei maßgeblich von der Reaktionstemperatur ab. Der hierfür verantwortliche Mechanismus muss im Partikelwachstum zu finden sein, weshalb in dessen Auflösung ein Schlüsselement für ein tieferes Verständnis der Ausbildung poröser Strukturen liegt.

3.5. In-situ Charakterisierung des Partikelbildungsprozesses

Die erste Phase der Partikelbildung wird in der Literatur als eine Anlagerung von löslichen Monomeren an instabile Cluster aus Siloxan-Monomeren mit niedriger Dichte beschrieben (z.B. [1, 59, 87]). Ein Beweis dieses Wachstumsmechanismus auf Basis der Beobachtung der Partikelbildung gestaltet sich als schwierig, da die Cluster aufgrund ihrer geringen Dichtedifferenz gegenüber dem umgebenden Medium weder einen hohen Kontrast, noch ein ausreichendes Streuverhalten aufweisen [66]. Die Auswertung von TEM-Aufnahmen erlaubt eine erste Einschätzung über den Charakter des Wachstumsmechanismus. Um ein Fortschreiten der Reaktion auf dem TEM-Grid zu verhindern und eine Veränderung der Partikelstruktur während der Probenvorbereitung zu vermeiden, ist eine hohe Verdünnung der Probe erforderlich (Verdünnungsfaktor 1 : 500). Dies führt unweigerlich zu einer sehr geringen Partikelanzahl pro TEM-Grid. Zusätzlich erfordert das niedrige Kontrastverhältnis der Partikel Kameraeinstellungen mit einer hohen Auflösung sowie eine Fokussierung auf einzelne Partikel. Beides resultiert in einer geringen Anzahl an vermessenen Partikeln, wodurch eine statistisch aussagekräftige Auswertung der Partikelgröße nicht möglich ist. Die in Abbildung 3.19 gezeigten Bilder stellen vielmehr eine repräsentative Form und Größe der Partikel für den jeweiligen Probenahmezeitpunkt dar. Die Synthese wurde mit einer Zusammensetzung von $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ Ethanolamin, $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ TEOS und 3 mol L^{-1} Wasser bei 50°C durchgeführt. Während der Synthese nimmt die Partikelgröße innerhalb der ersten 10 min zu, nach 15 min kurzzeitig ab, um anschließend wieder anzusteigen. Auch unter Berücksichtigung der oben aufgeführten messtechnischen Einschränkungen lässt sich ein Schrumpfen der Partikel während des Wachstumsprozesses, wie von Bailey et al. [66] beschrieben, beobachten.

Die Aufzeichnung von UV-Vis Spektren hat sich bereits in vielen Anwendungsfällen als schnelle und einfache Methode zur in-situ Messung der Größe und Konzentration verschiedener Arten von Nanopartikeln erwiesen. Beispiele hierfür sind die Herstellung von Gold [88–92], Silber [93–95] oder Siliziumdioxid [96, 97]. Die physikalische Grundlage der Messtechnik stellt das Vorhandensein eines Absorptionsmaximums bei einer charakteristischen Wellenlänge aufgrund eines aus der Oberflächenplasmonresonanz resultierenden Feldverstärkercharakters von metall-oxidischen Nanopartikeln dar. Die Wellenlänge und die Höhe des Maximums hängen dabei

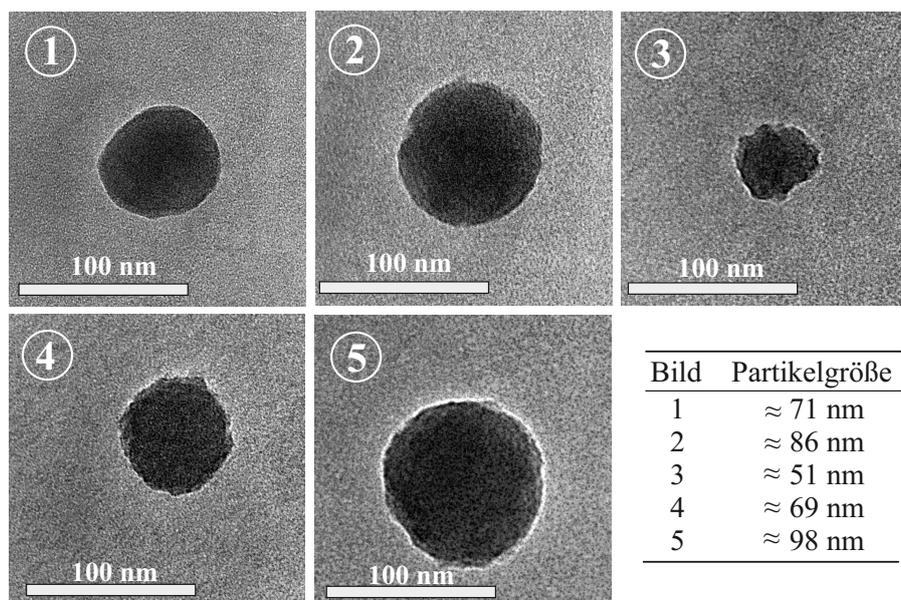


Abbildung 3.19.: TEM-Aufnahmen von Silika-Partikeln aufgenommen nach einer Reaktionszeit von 5 min (Bild 1), 10 min (Bild 2), 15 min (Bild 3), 20 min (Bild 4) und 30 min (Bild 5).

von der Dielektrizitätskonstante des Partikels und des Lösungsmittels sowie von der Größe, Konzentration und Geometrie der Partikel ab. [98] Für die Untersuchung des Partikelwachstums von Silika-Partikeln wurde eine Quarzglaszuvette mit einer optischen Weglänge von 10 mm verwendet. Die Belichtungszeit pro Messung betrug 1,36 ms. Eine Messreihe berücksichtigt 500 Einzelmessungen, deren Ergebnisse gemittelt werden. Für einen Abzug des Hintergrundsignals wurde die Zuvette mit reinem Ethanol befüllt. Abbildung 3.20 zeigt die Änderung des Absorptionsspektrums in den ersten 15 min der Reaktion für eine Synthese mit einer Zusammensetzung von $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ Ethanolamin, $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ TEOS und 3 mol L^{-1} Wasser bei 50°C . Die UV-Vis Spektren der einzelnen Reaktionszeiten wurden der besseren Lesbarkeit wegen übereinander gelegt. Der verwendete Versuchsaufbau weist neben den Absorptionsspektren durch das Lösungsmittel ($\lambda_{\text{Ethanol}} \approx 230 \text{ nm}$) und die Silika-Partikel einen zusätzlichen Peak bei 482 nm auf. Im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 400 nm nimmt die Absorption mit zunehmender Reaktionszeit zu, während sich die charakteristische Wellenlänge λ_{char} im Bereich zwischen 310 und 350 nm hin zu kleineren Wellenlängen verschiebt. Die Änderung der charakteristischen Wellenlänge in Abhängigkeit der Reaktionszeit über einen Zeitraum von 35 min ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Die Ziffern beschreiben die Zeitpunkte entsprechend den Probenahmen für die TEM-Aufnahmen. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Daten aus der UV-Vis Spektroskopie und den TEM-Aufnahmen wurde die Abbildung zudem um eine schematische Darstellung der Größe und Form der Partikel aus den TEM-Aufnahmen erweitert. Für die ersten 7 min ist aufgrund der geringen Partikelkonzentration zu Reaktionsbeginn keine Veränderung im Verlauf der charakteristischen Wellenlänge zu beobachten. In Übereinstimmung mit den TEM-Bildern ist eine Verschiebung hin zu einer kleineren Wellenlänge, und damit verbunden

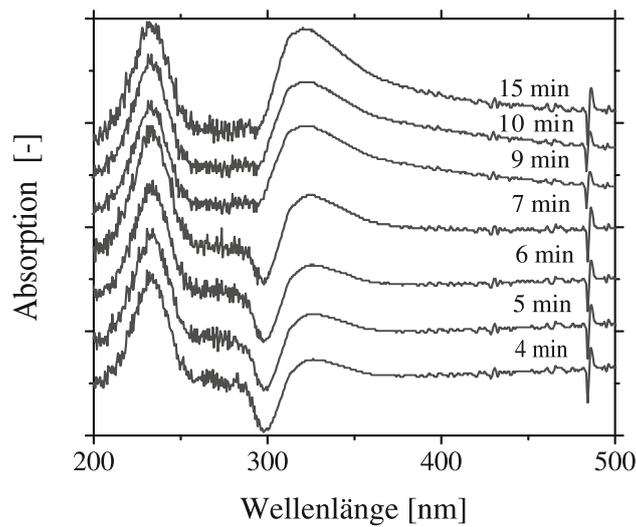


Abbildung 3.20.: Änderung im Absorptionsspektrum von Silika-Partikeln in Ethanol für verschiedene Reaktionszeiten bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C.

zu einer kleineren Partikelgröße, bei einer Reaktionszeit von etwa 15 min zu beobachten. Mit fortschreitender Reaktion nimmt die charakteristische Wellenlänge wieder zu. Somit bestätigen die UV-Vis Daten ein Schrumpfen der Partikel innerhalb der ersten Minuten der Reaktion.

Eine eindeutige Zuordnung der charakteristischen Wellenlänge mit einer Partikelgröße ist dagegen nicht möglich, da Änderungen der Partikelstruktur und -geometrie ebenfalls Einfluss auf die Oberflächenplasmonresonanz nehmen. Ein Vergleich der Werte mit charakteristischen Wellenlängen für kompakte, sphärische Silika-Partikeln mit glatten Oberflächen erlaubt eine

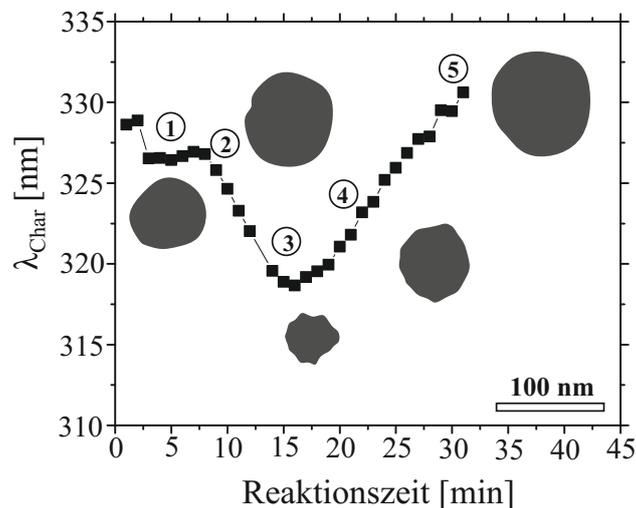


Abbildung 3.21.: Änderung der charakteristischen Wellenlänge λ_{char} in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C. Schematische Darstellung der Größe und der Form der Partikel aus TEM-Aufnahmen (Vergleiche hierzu die Abbildung 3.19).

Einordnung der Abnahme in der Partikelgröße von etwa 80 auf 40 nm. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur erzeugt eine ausgeprägtere Abnahme in der charakteristischen Wellenlänge zu einem früheren Zeitpunkt (siehe Abbildung 3.22 A – E). So findet die sprunghafte Abnahme der Partikelgröße bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C nach 24,6 min statt. Der Wert der charakteristische Wellenlänge nimmt dabei von 327,5 auf 322,5 nm ab. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C kollabiert das Partikel bereits nach 14,1 min, wobei die charakteristische Wellenlänge von 327,8 auf 316,8 nm vermindert wird. Der Verlauf der Zeit bis zum Eintreten des Kollaps (schwarze Quadrate) sowie der Abnahme in der charakteristischen Wellenlänge $\Delta\lambda_{char}$ (graue Kreise) für verschiedene Reaktionstemperaturen ist in Abbildung 3.22 F dargestellt. Die Zeit bis zum Eintreten der sprunghaften Abnahme der Partikelgröße deutet dabei einen exponentiellen Verlauf an, wohingegen die Abnahme der charakteristischen Wellenlänge einen linearen Anstieg vermuten lässt. Die verminderte Abnahme der charakteristischen Wellenlänge bei niedrigeren Temperaturen ist mit Bezug auf das bisherige Verständnis über die Ausbildung poröser Strukturen überraschend. Das Modell von Bailey et al. beschreibt ein Partikelwachstum, bei welchem die Partikel anwachsen, bis die Löslichkeit der Mikrogel-Cluster überschritten wird. Die Folge eines Überschreitens der Löslichkeitsgrenze ist dann ein Zusammenbruch der Partikelstruktur. Die charakteristische Wellenlänge vor der sprunghaften Abnahme der Partikelgröße liegt für alle Proben zwischen 327,5 und 330,0 nm, was auf eine ähnliche Löslichkeit der Mikrogel-Cluster im untersuchten Temperaturbereich schließen lässt. Demnach sollte sich auch die Abnahme in der charakteristischen Wellenlänge bei allen Reaktionstemperaturen in einem ähnlichen Größenbereich befinden. Der Abnahme in der charakteristischen Wellenlänge muss somit ein stabilisierender Effekt gegenüberstehen.

Gutsche et al. [69] wies die Existenz von Poren in Silika-Partikeln bei vergleichsweise niedrigen Wachstumsgeschwindigkeiten nach, die nicht für eine Stickstoffadsorption zugänglich sind. Somit sind bereits vor dem Zusammenbruch kleinere Poren vorhanden, die weder durch die sprunghafte Abnahme der Partikelgröße, noch durch eine Anlagerung von Monomeren verschlossen werden. Der beobachtete Wachstumsmechanismus scheint zudem die innere Partikelstruktur zu stabilisieren. Hierdurch erklärt sich sowohl die Abnahme der kleinen Poren bei niedrigen Reaktionstemperaturen, als auch den ausgeprägteren Partikelkollaps bei höheren Reaktionstemperaturen. Dass in vielen Studien der Effekt einer sprunghaften Abnahme der Partikelgröße nicht beobachtet wurde, kann folglich in den niedrigen Wachstumsgeschwindigkeiten vermutet werden. Mit Hinblick auf die spezifischen Oberflächen erklärt sich somit auch die Existenz großer, innen liegender Oberflächen bei höheren Reaktionstemperaturen: Je eher die Abnahme in der Partikelgröße eintritt, desto weniger verdichtet ist die innere Struktur, wodurch mehr Poren im Partikelinneren von außen zugänglich verbleiben. Beide Prozesse, eine sprunghafte Abnahme der Partikelgröße und eine fortschreitende innere Verdichtung des Partikels, müssen eine Zunahme der Partikeldichte zur Folge haben. Während die Zunahme der Partikeldichte infolge einer sprunghaften Abnahme der Partikelgröße schlagartig erfolgen sollte, wird bei einer inneren Verdichtung eine langsamen Zunahme der Partikeldichte erwartet.

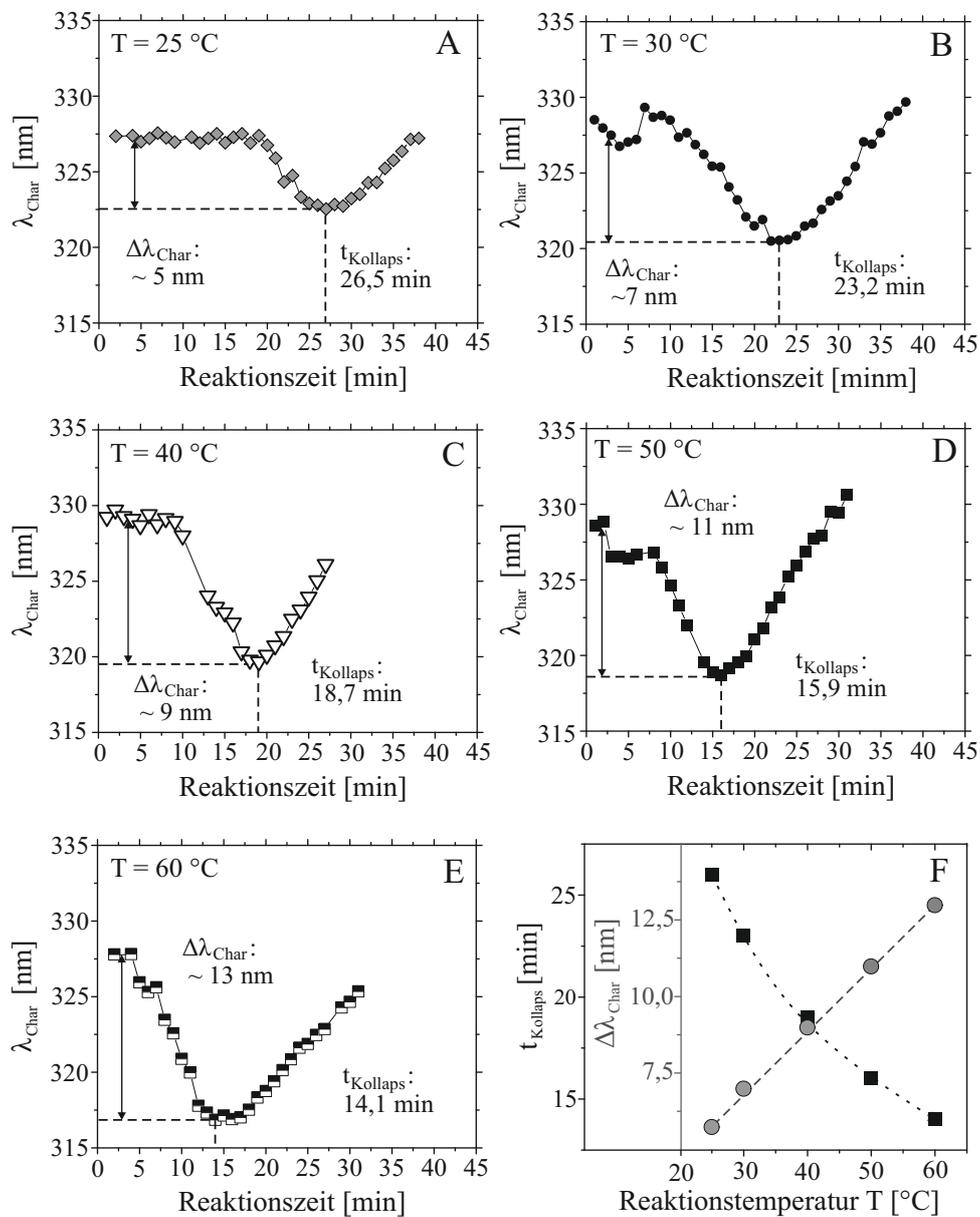
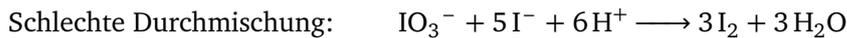


Abbildung 3.22.: A – E: Änderung der charakteristischen Wellenlänge λ_{char} über der Reaktionszeit bei schrittweiser Erhöhung der Reaktionstemperatur T . F: Zeitpunkt der sprunghaften Abnahme der Partikelgröße t_{Kollaps} (schwarze Quadrate) sowie Abnahme der charakteristischen Wellenlänge $\Delta\lambda_{\text{char}}$ (graue Kreise).

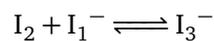
Die Auswertung der Daten aus der Röntgenkleinwinkelstreuung ermöglicht es Änderungen in der Partikeldichte nicht-invasiv und in-situ nachverfolgen zu können. Die physikalische Grundlage liegt in der quadratischen Abhängigkeit der Streuung $I(q)$ von der Exzesselektroendichte $\Delta\rho_e$, die wiederum mit der Partikeldichte korreliert. Die zu Beginn der Reaktion erwartete geringe Partikelanzahlkonzentration N/V erfordert für ein ausreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis Messzeiten von mehreren Minuten. Da sich die Partikeleigenschaften in dieser Zeit ebenfalls ändern, gilt es die Reaktionszeit der Probe in der Messzelle konstant zu halten. Um dies unabhängig von der Messzeit zu gewährleisten, wird die Synthese von einem diskontinuierlichen in ein kontinuierliches Reaktorsystem überführt und direkt an die Messzelle angeschlossen (siehe Abbildung 3.5 auf Seite 36). Maßgeblich entscheidend für eine hohe Reproduzierbarkeit der synthetisierten Partikel ist eine ausreichende Durchmischung der Reaktionslösung in der Mischeinheit. Für die Wahl einer geeigneten Mischeinheit wurden drei verschiedene kontinuierliche Mikromischer auf ihre Mischgüte hin getestet. Mikromischer zeichnen sich im Allgemeinen durch einen hohen Durchsatz bei geringen Probenmengen, Verweilzeiten und Herstellungskosten aus. Mikromischer lassen sich in die Kategorien passive und aktive Mikromischer einteilen, wobei passive Mikromischer gegenüber aktiven Mikromischern keinen externen Energieeintrag benötigen. In passiven Mikromischern erfolgt der Mischprozess, abhängig von der Betriebsweise des Mixers, hauptsächlich über molekulare Diffusion oder chaotische Advektion im laminaren Strömungsfeld. Zur Verbesserung der diffusionsbedingten Mischeigenschaften wird hierzu eine große Kontaktfläche und ein kurzer Diffusionsweg zwischen den Fluiden angestrebt. Zusätzlich erzeugen spezielle Geometrien des Mischkanals oder externe Quellen, ähnlich denen eines aktiven Mikromischers, eine chaotische Advektion. Die einfachste Bauweise einer parallelen Stromführung ist die eines T-Mischers, der im laminaren Strömungsfeld ausschließlich das Prinzip der molekularen Diffusion verwendet und deshalb für eine homogene Durchmischung eine vergleichsweise große Mischerlänge benötigt [99]. Hohe Reynolds-Zahlen ($Re \approx 500$) vermindern die benötigte Mischerlänge durch Erzeugung von Wirbelstrukturen, was jedoch einen entsprechenden Druckverlust zur Folge hat [100]. Eine weitere Möglichkeit bietet der Einbau von Richtungsänderungen der Strömung um 90° , welche bereits bei Reynolds-Zahlen kleiner zehn Wirbel im Strömungsfeld erzeugen [101]. Eine Modifikation des Strömungskanals hin zu gerippten oder gerillten Oberflächen kann die Mischerlänge zusätzlich verkürzen [102]. In aktiven Mikromischern erzeugen pulsierende Mikropumpen oder eingebaute Magnetrührer den erforderlichen Energieeintrag, um das Druckfeld im Mischkanal zu zerstören. Dadurch entfällt hier die Abhängigkeit des Mischprozesses von der Konvektion [103].

Analog zur klassischen Synthese in einem Dreihalskolben stellt der Mischvorgang in konischen Reaktionsgefäßen und im Mischer des kontinuierlichen Reaktors einen kritischen Verfahrensschritt dar. Villermaux und Dushmann erarbeiteten eine gleichnamige Methode zur qualitativen Charakterisierung der Mischgüte von makroskopischen Mixern mit einer Längenskala von etwa 10^{-2} bis 10^{-3} m [104]. Die Grundlage der Methode bildet das Konkurrenzprinzip zweier parallel ablaufender Reaktionen [105]. Die Vorlage besteht aus einer wässrigen Lösung aus

Iodid-Ionen (I^-), Iodat-Ionen (IO_3^-) und Natriumacetat (NaAc). Die Zugabe einer starken Säure bewirkt eine schnelle Neutralisation des in Lösung befindlichen Acetat-Puffers. Die dazu konkurrierende, parallel ablaufende Iod (I_2)-Bildungsreaktion geht mit einer wesentlich geringeren Geschwindigkeit vonstatten. Läuft die Neutralisation aufgrund einer ausreichenden Mischgüte schnell genug ab, so wird eine Iod-Bildung effektiv unterdrückt. Je schlechter jedoch die Durchmischung, desto vermehrt liegen lokal hohe Konzentration an starker Säure im Reaktionsgemisch vor, welche in einer Iod-Bildung resultieren [106].



Die Mischgüte eines Mischers ist somit umso besser, je weniger Iod während des Mischvorgangs gebildet wird. Quantitativ erfolgt die Bestimmung der Konzentration an Tri-Iodid (I_3^-) mit Hilfe eines UV-Vis Spektrometers bei einer Wellenlänge von 353 nm. Tri-Iodid (I_3^-) steht dabei in einem quasi-stationären Dissoziationsgleichgewicht zu Iod (I_2) und Iodid (I^-) [107].



Die Dissoziationskonstanten K_D für das Dissoziationsgleichgewicht in Abhängigkeit der absoluten Temperatur T_{abs} ist gegeben zu:

$$\log_{10} \left(K_D = \frac{c_{I_3^-}}{c_{I_2} \cdot c_{I^-}} \right) = \frac{555}{T_{abs}} + 7,355 - 2,575 \cdot \log_{10}(T_{abs}). \quad (3.10)$$

Aus dem erhaltenen Absorptionswert der optischen Dichte ($OD_{I_3^-}$) berechnet sich auf Grundlage des Lambert Beer'schen Gesetzes und der Dissoziationskonstanten K_D die Äquivalenzkonzentration an gebildetem Iod ($c^* \equiv c_{I_2} + c_{I_3^-}$) [104]. Hierin beschreibt $c_{I_0^-}$ die Iodid-Ausgangskonzentration im Reaktionsgemisch und ϵ_λ ist der Extinktionskoeffizient von Iod bei einer konstanten Wellenlänge.

$$c_{I_2}^* = \frac{OD_{I_3^-} \cdot (c_{I_0^-} + K_D^{-1})}{\epsilon_\lambda \cdot c_{I_0^-}} \quad (3.11)$$

Ehrfeld et al. modifizierte die Methode von Villermaux und Dushmann, um eine Charakterisierung von laminar durchströmten Mikromischern, die eine Längenskala von etwa 10^{-4} bis 10^{-7} m aufweisen, zu ermöglichen. Im Gegensatz zum Fed-Batch-System durchströmen die Edukte den Mischer laminar mit einem Volumenstromverhältnis von eins zu eins, wobei die Eduktkonzentrationen von Iodid- und Iodat-Ionen um den Faktor einhundert erhöht vorliegen. Der optimale Absorptionswert der Reaktionsmischung nach Verlassen des Mischers liegt bei einer Wellenlänge von 352 nm. Die Mischgüte M^* ergibt sich Abhängigkeit der Iod-Äquivalenzkonzentration $c_{I_2}^*$

und der maximalen Iod-Äquivalenzkonzentration $c_{I_2, max}^*$, welche die Gleichgewichtslimitierung des Modellreaktionssystems und somit der schlechtesten Mischung beschreibt, zu: [106]

$$M^* = \left(1 - \frac{c_{I_2}^*}{c_{I_2, max}^*} \right) \cdot 100\%. \quad (3.12)$$

Vorversuche ergaben eine chemische Gleichgewichtskonzentration von Iod $c_{I_2, max}^*$ als Referenzwert für das schlechteste Mischverhalten von $170,09 \text{ mg L}^{-1}$. Die Analyse der Proben aus den Validierungsversuchen für die Mikroreaktionsgefäße (1,5 mL, Fa. Eppendorf, Deutschland) erfolgte direkt nach der Probennahme mithilfe einer durchströmbaren Messzelle. Eine schematische Darstellung des Reaktors und der Messzelle ist in Abbildung 3.23 gegeben.

Den einfachsten untersuchten Mikromischer, da nur auf Diffusion beruhend, stellt ein T-Mischer dar (Abbildung 3.24 A). Im Zuge der Erhöhung der Konvektion innerhalb des Mikromischers wurde der T-Mischer um einen statischen Mischer erweitert (Abbildung 3.24 B). Als Aktivmischer dient eine Eigenkonstruktion, dessen Funktionsweise auf einem kleinen, in der Mischkammer eingebauten Rührfisch beruht (Abbildung 3.24 C). Die Mischgüte des T-Mischers in Abhängigkeit des Volumenstroms über der Zeit nach Verlassen des Mischers ist in Abbildung 3.25 A dargestellt. Alle Kurvenverläufe weisen unabhängig vom Volumenstrom die gleiche Zeitabhängigkeit der Mischgüte auf, was auf eine Instabilität der Modellreaktion infolge von Diffusion nach Verlassen des Mischers hindeutet [106]. Darüber hinaus ist eine Zunahme der Mischgüte bei Erhöhung des Volumenstroms zu beobachten. Die Mischgüte des T-Mischers vier Minuten nach Verlassen des Mischers beträgt bei den untersuchten Volumenströmen zwischen 29 und 41 %. Eine Erhöhung des Volumenstromes von $0,7$ auf $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ ermöglicht dabei lediglich eine Steigerung der Mischgüte um 12 %. Die niedrige Mischgüte sowie das geringe Potential für eine Erhöhung der Mischgüte verdeutlicht das begrenzte Optimierungspotential eines T-Mischer für die untersuchten Volumenströme. Der Einfluss der Zeit nach dem Mischen und des Volumenstroms auf die Mischgüte der Kombination eines T-Mischer mit einem statischen Mischer liegt unmittelbar nach Verlassen des Mischers im Bereich von 30 bis 70 %

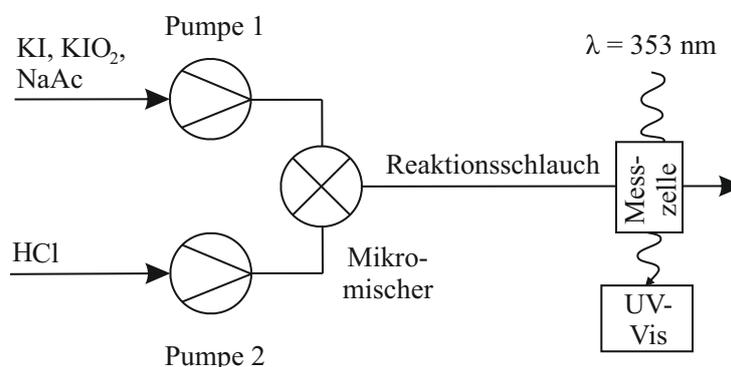


Abbildung 3.23.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Validierung der Mischgüte der Mikromischer für ein kontinuierliches Reaktorsystem.

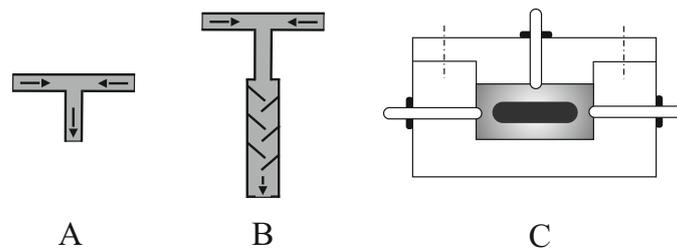


Abbildung 3.24.: Schematische Darstellung der in der Arbeit verwendeten Mikromischer: A: T-Mischer; B: Kombination aus T-Mischer mit statischem Mischer; C: Aktivmischer mit eingebauten Rührfisch.

(siehe Abbildung 3.25 B). Die Reihenschaltung weist dabei im Vergleich zum T-Mischer eine größere Abhängigkeit vom Volumenstrom auf. Dies führt zu einer Steigerung der Mischgüte bei einer Erhöhung des Volumenstroms von $0,7$ auf 6 mL min^{-1} um über 40% bei gleichzeitiger Abnahme der Standardabweichung innerhalb der Dreifachbestimmung. Eine Zeitabhängigkeit der Modellreaktion nach Verlassen des Mixers kann nicht beobachtet werden.

Der Aktivmischer weist mit Werten von über 95% die höchste Mischgüte aller untersuchten Mikromischer auf und besitzt, im Gegensatz zu den anderen Mixern, nur eine marginale Abhängigkeit vom angelegten Volumenstrom (siehe Abbildung 3.26). Die niedrigen Standardabweichungen kleiner 1% deuten zudem auf ein stabiles Mischverhalten hin. Die Zeitabhängigkeit der Modellreaktion nach Verlassen des Mixers ist ebenfalls zu vernachlässigen. Die Zielvorgabe einer Einstellung der Verweilzeit über den Volumenstrom begründet die Verwendung des Aktivmischers für die nachfolgenden Versuche. Die Erkenntnisse über die Mischgüte in einem statischen Mischer sind dennoch insbesondere bei Materialien mit paramagnetischen Eigenschaften von Bedeutung, da hier kein Einsatz eines Aktivmischers auf Basis eines Magnetrührers möglich ist. Ebenso kann es durch metallische Einbauten bereits zu einer Wechselwirkung mit

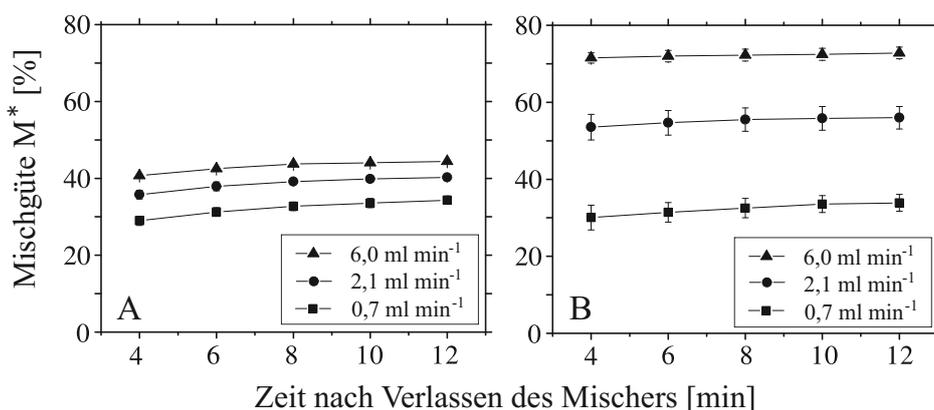


Abbildung 3.25.: Abhängigkeit des Mischgüte eines T-Mischers (A) und einer Kombination aus T-Mischer und statischem Mischer (B) von der Zeit nach Verlassen des Mixers für verschiedene Volumenströme.

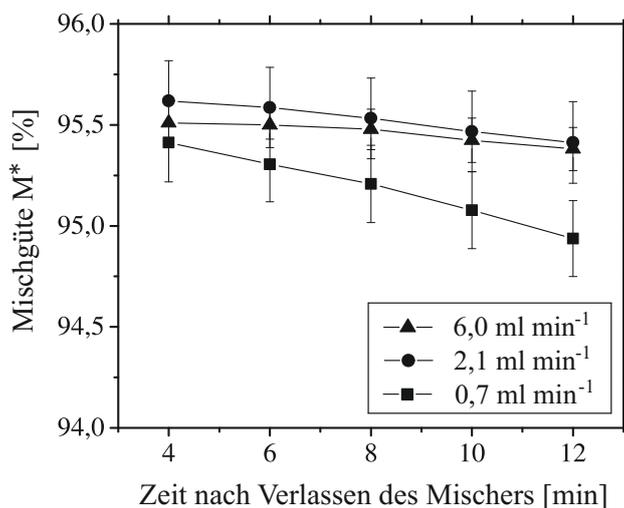


Abbildung 3.26.: Abhängigkeit der Mischgüte eines Aktivmischers von der Zeit nach Verlassen des Mixers für verschiedene Volumenströme.

den Materialien und somit zu einer Anlagerung an die Bauteile kommen. In beiden Fällen stellt ein statischer Mischer eine interessante Alternative zu aktiven Mischesystemen dar.

Die Bestimmung der minimal erforderlichen Verweilzeit im Aktivmischer erfolgt über einen Vergleich der Partikelgröße der synthetisierten Partikel. Die Partikel aus dem kontinuierlichen Reaktorsystem werden nach dem Austritt aus dem Mischer ungerührt bis zum Ende der Reaktion auf Reaktionstemperatur gehalten. Als Vergleich werden Partikel hinzugezogen, die bis zum Ende der Reaktion nach 360 min kontinuierlich gerührt werden. Die prozentuale Abweichung der erhaltenen Partikelgrößen für Verweilzeiten zwischen 0 und 60 sec ist in Abbildung 3.27 A dargestellt. Für Verweilzeiten kleiner als 45 sec liegt die Abweichung bezogen auf die Referenzprobe sowie innerhalb der Dreifachmessung bei über 10 %, was auf einen instabilen Reaktionsverlauf schließen lässt. Bei Verweilzeiten größer als 45 sec befindet der Wert der Abweichung zur Referenzprobe sowie die Standardabweichung innerhalb der Dreifachmessung unter 5 %. Um eine reproduzierbare Partikelsynthese zu gewährleisten ist somit, abgesehen von einer initialen Mischzeit von 45 sec, kein zusätzlicher Energieeintrag erforderlich. Eine Begrenzung der realisierbaren Verweilzeiten des kontinuierlichen Reaktorsystems begründet sich daher nach unten durch eine erforderliche Verweilzeit im Mischer ($t \geq 45$ sec). Nach oben limitiert eine vermehrte Sedimentationsneigung der wachsenden Partikel und der daraus resultierenden Gefahr der Verblockung der Messzelle ab ca. 200 nm Partikeldurchmesser die Verweilzeit. Das untersuchte Zeitfenster für die Reaktionsüberwachung bewegt sich in diesem Falle zwischen 12 und 22 min. Um eine Einschätzung der Leistung des kontinuierlichen Reaktorsystems in Bezug auf Mischung, Verweilzeit und Temperaturregelung zu erhalten, wurde ergänzend zu den Untersuchungen der erforderlichen Mischzeit die UV-Vis Spektroskopie hinzugezogen. Die Änderung der charakteristischen Wellenlänge λ_{char} von Synthesen mit einem konischen Reaktionsgefäß als Batchreaktor (schwarze Quadrate) und dem kontinuierlichen Reaktorsystem (weiße Raute) sind in Abbildung 3.27 B dargestellt. Die hohe Übereinstimmung

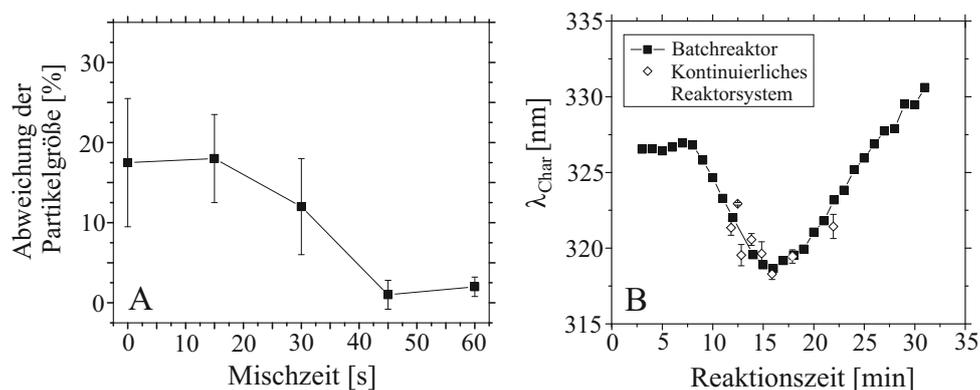


Abbildung 3.27.: A: Prozentuale Abweichungen der erhaltenen Partikelgrößen in Abhängigkeit der Mischzeit zur Referenzprobe und Standardabweichung innerhalb der Dreifachmessung. B: Änderung der charakteristischen Wellenlänge λ_{char} über der Reaktionszeit für den Batchreaktor und das kontinuierliche Reaktorsystem.

mit den Ergebnissen aus dem Batchreaktor sowie die niedrige Standardabweichung innerhalb einer Dreifachbestimmung bestätigen die Eignung des kontinuierlichen Reaktorsystems für die nachfolgenden Versuche.

Das Streuverhalten der Proben im gewählten Zeitfenster kleiner 22 min für verschiedene Reaktionstemperaturen wurden mit Hilfe der SAXS-Laborkamera aufgezeichnet. Bei der niedrigsten untersuchten Reaktionstemperatur von 30 °C (siehe Abbildung 3.28 A) ist innerhalb der ersten 22 min kein signifikantes Streuverhalten zu beobachten. Bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C (Abbildung 3.28 B) liefert einzig die höchste Reaktionszeit von 22 min ein signifikantes Streuverhalten. Eine Auswertung der Streudaten hinsichtlich der Partikelgröße ist mit den erzielten Daten dagegen nicht möglich. Die fraktale Dimension der Oberfläche D_{sf} mit einem Wert von 2,11 beschreibt jedoch bereits Partikel mit einer annähernd glatten Oberfläche. Bei Reaktionstemperaturen von 50 und 60 °C ist innerhalb der ersten 15 min kein signifikantes Streuverhalten erkennbar (siehe Abbildung 3.28 C und D). Erst beim Überschreiten einer Reaktionszeit von 15 min ist ein klares Streusignal detektierbar, welches mit zunehmender Reaktionszeit an Intensität gewinnt. Die fraktale Dimension der Oberfläche D_{sf} nimmt mit fortschreitender Reaktionszeit für beide Reaktionstemperaturen von 2,9 auf 2,1 ab. Wie von Schmitt et al. beschrieben, durchlaufen die Partikel einen allmählichen Verdichtungsprozess von Massen- über Oberflächenfraktalen bis hin zu nicht-fraktalen, glatten Kugeln [23]. Die für eine Reaktionszeit von 22 min erhaltenen Streudaten wurden mit dem Modell für polydisperse, glatte Kugeln (gestrichelte Linie) angepasst (siehe Gleichung 2.8 und 2.11). Die Partikel weisen bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C eine Partikelgröße von 54,3 nm sowie eine relative Standardabweichung von 27,4% auf. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C sind die Partikel mit einer Partikelgröße von 44,2 nm sowohl kleiner, als auch mit einer relativen Standardabweichung von 22,5% monodisperser gegenüber Partikeln aus der Synthese bei 50 °C. Die Beobachtung eines deutlichen Streusignals ab einer Reaktionszeit von 16 min verstärkt indes die Vermutung eines für die Streuung relevanten Parameters innerhalb der ersten Minuten der

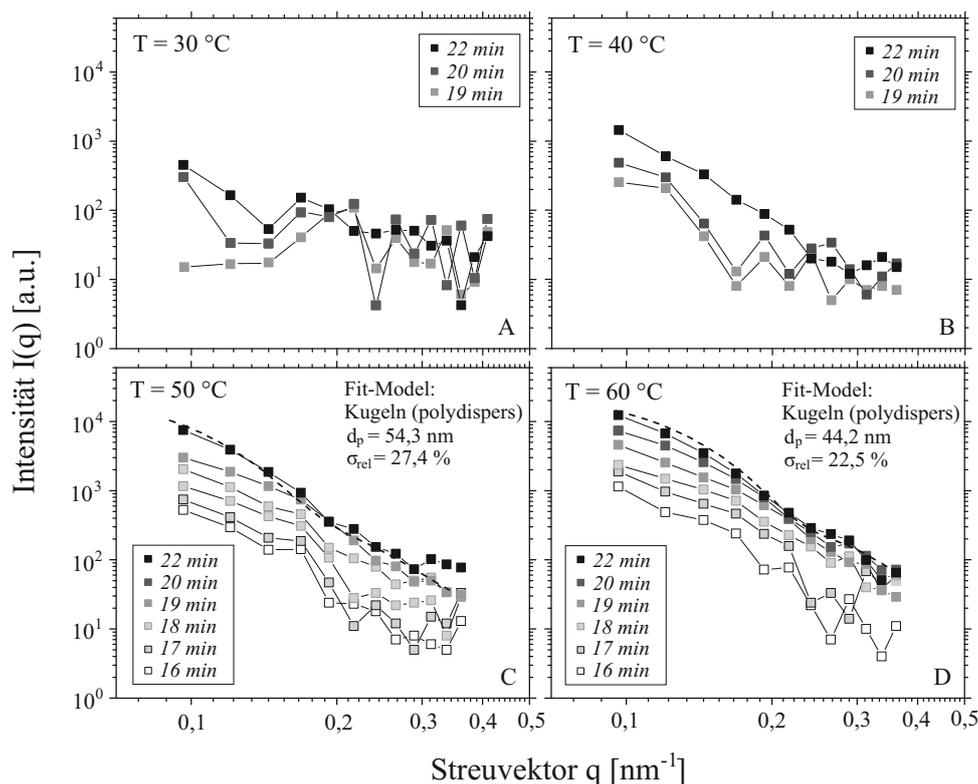


Abbildung 3.28.: Änderung des Streuverhaltens in Abhängigkeit der Reaktionszeit für Reaktionstemperaturen T von 30 °C (A), 40 °C (B), 50 °C (C) und 60 °C (D). Die gestrichelte Linie beschreibt ein Fit-Model für polydisperse, glatte Kugeln für eine Reaktionszeit von 22 min.

Reaktion. Für einen Vergleich des Zeitpunktes der sprunghaften Abnahme in der Partikelgröße auf Basis der UV-Vis Spektroskopie und dem Auftreten eines signifikanten Streuverhaltens wurde die Streuintensität bei einem festen Streuvektor von $q = 0,1 \text{ nm}^{-1}$ ausgewertet und zusammen mit der charakteristischen Wellenlänge λ_{char} über der Reaktionszeit aufgetragen (siehe Abbildung 3.29). Bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C liegen die ersten vier Messpunkte der Streudaten (graue Kreise) zwischen 16 und 19 min im Bereich der allmählichen Abnahme der charakteristischen Wellenlänge (schwarze Quadrate). Entsprechend schwach ausgeprägt ist die Streuung. Erst kurz vor dem Partikelkollaps ist eine leichte Zunahme in der Streuintensität zu erkennen. Bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C lässt sich bereits ab 17 min ein deutliches Streuverhalten erkennen, insbesondere nach der sprunghaften Abnahme der Partikelgröße. Ab einer Reaktionstemperatur von 50 °C war die sprunghafte Abnahme der Partikelgröße bereits vollzogen, wobei für alle Messzeitpunkte ein ausgeprägtes Streuverhalten beobachtet wurde. Bei einer Reaktionstemperatur 60 °C erhöht sich zudem die Intensität der Streuung.

Die Ergebnisse verdeutlichen einen zeitlichen Zusammenhang zwischen der sprunghaften Abnahme der Partikelgröße und dem Auftreten eines Streuverhaltens. Das schwache Streuverhalten vor der Abnahme in der Partikelgröße bestärkt die Annahme von Mikrogel-Clustern, die

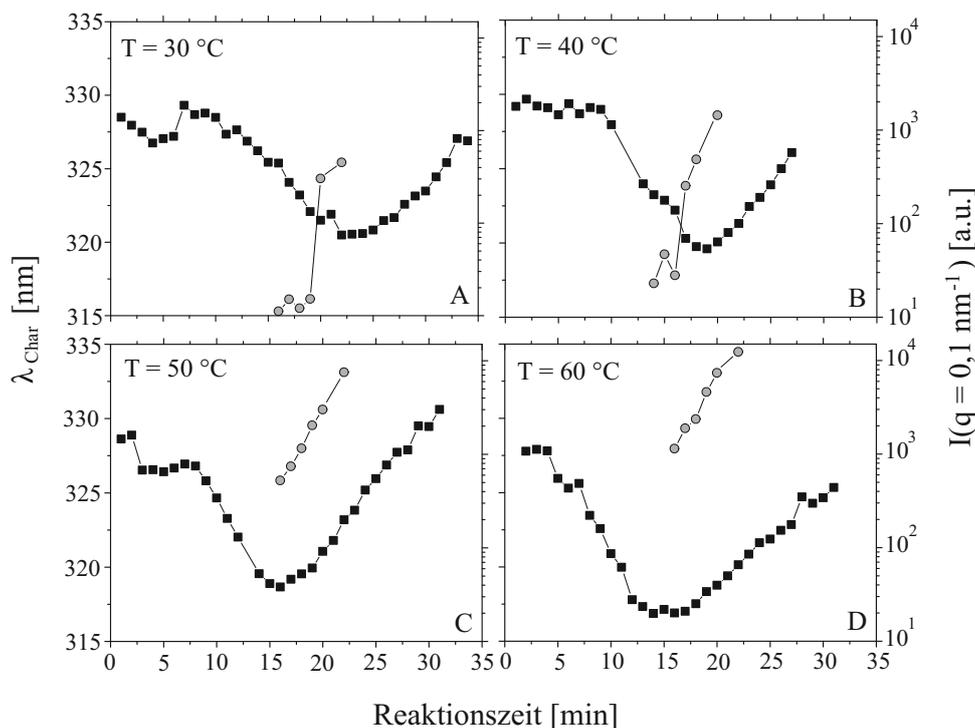


Abbildung 3.29.: Auftragung der charakteristischen Wellenlänge λ_{char} (schwarze Quadrate) und der Streuintensität $I(q)$ (graue Kreise) bei einem festen Streuvektor ($q = 0,1 \text{ nm}^{-1}$) über der Reaktionszeit in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur T .

zwar ein Absorptionsverhalten, aber aufgrund ihrer geringen Dichtedifferenz gegenüber dem umgebenden Medium, kein ausgeprägtes Streuverhalten aufweisen. So scheint eine deutliche Zunahme der Streuintensität aufgrund eines schlagartigen Anstieges in der Partikeldichte infolge einer sprunghaften Abnahme der Partikelgröße wahrscheinlich. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen von Pontoni et al., die einen Aggregationsmechanismus unter Beteiligung der Primärpartikel in einer frühen Phase der Synthese beschrieben [108]. Entscheidend für die Entstehung einer großen und von außen zugänglichen inneren Oberfläche ist somit der Prozess der Nachverdichtung vor dem Partikelkollaps. Das anschließende Partikelwachstum scheint hingegen weder die vorhandenen Strukturen aufzufüllen, noch eine nennenswerte Oberfläche zu erzeugen.

3.6. Zusammenfassung

Die Motivation dieses Kapitels besteht in der zeitaufgelösten Beschreibung des Partikelbildungsprozesses von porösen, nanoskaligen Silika-Partikeln in einem diskontinuierlichen und kontinuierlichen Reaktorsystem. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Erarbeitung geeigneter Synthesebedingungen und der messtechnischen Beschreibung der relevanten Vorgänge für die Ausbildung poröser Strukturen. Die Kernaussagen dieses Kapitels sind im folgenden kurz zusammengefasst.

- Ethanolamin führt aufgrund einer vierfach höheren katalytischen Aktivität gegenüber Ammoniak zu hohen Wachstumsgeschwindigkeiten bei vergleichsweise niedrigen Katalysatorkonzentrationen. Der hohe Siedepunkt ermöglicht die Durchführung von Synthesen in diskontinuierlichen und kontinuierlichen Reaktorsystemen unter Normaldruck. Die beobachteten Wachstumsmechanismen stimmen dabei mit bekannten Modellen für das Partikelwachstum der klassischen Stöber-Synthese überein. Höhere Wachstumsgeschwindigkeiten führen zu kleineren Partikelgrößen bei gleichzeitig größeren inneren Oberflächen. Auswertungen der Stickstoffadsorption und der Röntgenkleinwinkelstreuung weisen eine signifikante Anzahl an Poren im Größenbereich kleiner 2 nm im Inneren der Partikel nach. Wohingegen SAXS-Messungen Porenstrukturen auch bei niedrigeren Reaktionstemperaturen detektieren, hängt deren Zugänglichkeit für die Stickstoffadsorption maßgeblich von der Reaktionstemperatur ab. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen steigt der Einfluss einer inneren Nachverdichtung auf die Partikelstruktur, wodurch abgeschlossene, innere Poren zurückbleiben, die für eine Stickstoffadsorption nicht zugänglich sind.
- Zeitaufgelöste TEM-Aufnahmen zeigen ein Schrumpfen der Partikel zu Beginn des Wachstumsprozesses von etwa 80 auf 50 nm. Eine Nachverfolgung der Änderung der charakteristischen Wellenlänge mit Hilfe der UV-Vis Spektroskopie bestätigt die Existenz einer sprunghaften Abnahme in der Partikelgröße innerhalb der ersten Minuten der Reaktion. Höhere Reaktionstemperaturen führen zu einer ausgeprägteren Abnahme in der Partikelgröße zu früheren Zeitpunkten. Je niedriger dabei die Reaktionsgeschwindigkeit, desto ausgeprägter ist der stabilisierende Einfluss auf die Partikelstruktur aufgrund einer inneren Nachverdichtung. Am Ende dieses Prozesses stehen kompakte, glatte Silika-Partikel. Eine Korrelation der Messdaten aus der UV-Vis Spektroskopie und der SAXS-Messungen verdeutlichen den zeitlichen Zusammenhang zwischen der Änderung der Partikelgröße und der Partikeldichte. Wohingegen vor der Abnahme in der charakteristischen Wellenlänge nur ein schwaches Streusignal vorliegt, nimmt die Streuung danach deutlich zu. Je höher dabei die Reaktionstemperatur, desto ausgeprägter ist das Streuverhalten. Das schwache Streuverhalten vor der Abnahme in der Partikelgröße bestärkt die Annahme von Mikrogel-Clustern, die zwar ein Absorptionsverhalten, aber aufgrund ihrer geringen Dichte gegenüber dem umgebenden Medium, kein ausgeprägtes Streuverhalten

aufweisen. Entscheidend für die Entstehung einer großen und von außen zugänglichen inneren Oberfläche ist somit der Prozess der Nachverdichtung vor dem Partikelkollaps. Das anschließende Partikelwachstum scheint hingegen weder die vorhandenen Strukturen aufzufüllen, noch eine nennenswerte Oberfläche zu erzeugen.

4. Ausbildung poröser Strukturen in Haufwerken aus gefällter Kieselsäure²

Der internationale Versand von Gütern entwickelte sich in den letzten einhundert Jahren zu einem wichtigen Bestandteil eines weltumspannenden Handelsgeschäfts. Je länger dabei der Transportweg, desto entscheidender ist eine ununterbrochene Kühlkette zur Erhaltung der Produktqualität. Wohingegen sich die Anwendungsbereiche sowie die Größen und Formen der Güter sehr unterscheiden, sind die Anforderungen an die Verpackungsmaterialien klar definiert: hohe Dämmwirkung bei geringem Gewicht, hohe Transportstabilität und niedrige Produktionskosten. Expandiertes Polystyrol (EPS) erfüllt eben diese Anforderungen, worin dessen weite Verbreitung begründet liegt. Die geringe Wärmeleitfähigkeit von weniger als $0,035 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beruht auf einem hoch porösen Netzwerk mit wenigen Kontaktstellen zwischen den einzelnen Partikeln [109, 110].

Entscheidend für die Leistungsfähigkeit alternativer Materialien als Füllmaterial in Vakuumisoliationspanelen (VIPs) ist deren Porosität. Je kleiner die Porengrößenverteilung im Haufwerk ist, desto niedriger ist die Gaswärmeleitung bei verschiedenen Umgebungsdrücken. Eine kritische Prozessgröße bei der Ausbildung poröser Strukturen in Haufwerken aus gefällter Kieselsäure stellt die Ausbildung des Schüttgutes selbst dar. Um jedoch Aussagen darüber mithilfe computergestützter Simulationen zu ermöglichen, bedarf es einer genauen Kenntnis der Aggregatstruktur und deren mathematischen Modellierung.

²Inhalte dieses Kapitels wurde in folgender Referenz veröffentlicht und für diese Dissertation angepasst:
M. Meier, S. Sonnack, E. Asylbekov, M. Rädle, H. Nirrschl, Multi-scale characterization of precipitated silica, Powder Technology, 354 (2019) 45-51.

4.1. Strukturanalyse von gefällter Kieselsäure

Die Charakterisierung von vier kommerziell erhältlichen Produkten an gefällter Kieselsäure beinhaltet die Auswertung von Daten der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), der optischen Zentrifugationsanalyse (OCA) sowie elektronenmikroskopische Aufnahmen und Messtechniken zur Charakterisierung der Porosität und der Porengrößenverteilung. Die Materialien (*Perkasil GT 3000 PD*, *Perkasil KS 408 PD*, *CP 513-11202* und *Syloid MX 109*) wurden von der Firma Grace Silica GmbH (Düren, Deutschland) bezogen. Alle vier Proben sind Fällungskieselsäuren und werden als Rieselhilfen vertrieben. Die Proben unterscheiden sich produktionsseitig insbesondere in der Art der Trocknung, hinsichtlich der Partikeleigenschaften in der spezifischen Oberfläche. Die spezifischen Oberflächen werden von Herstellerseite im Bereich von ca. 160 bis $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ angegeben und beschreiben die gesamte Bandbreite der verfügbaren Produktpalette. Eine Auflistung der vollständigen Probenbezeichnung, deren im folgenden verwendeten Abkürzungen sowie der vom Hersteller angegebenen spezifischen Oberfläche ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1.: Vollständige Probenbezeichnung der untersuchten gefällten Kieselsäuren, deren im folgenden verwendeten Abkürzungen sowie die spezifischen Oberflächen nach Herstellerangaben.

Probenbezeichnung	Abkürzung	$S_{m,Grace} [\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$
Perkasil GT 3000 PD	GT	160
Perkasil KS 408 PD	KS	175
CP 513-11202	CP	420
Syloid MX 109	MX	750 – 800

4.1.1. Charakterisierung der Streueigenschaften

Die Röntgenkleinwinkelstreuung ist eine der wenigen Messtechniken die es erlaubt, simultan Informationen sowohl über die Primärpartikel-, als auch die Aggregatgröße zu erhalten. Abbildung 4.1 zeigt am Beispiel der Probe *GT* die Streudaten sowie deren Auswertung, aufgenommen mit einer SAXS-Laborkamera. Die weißen Kreise beschreiben die gemessenen Streudaten, die durchgezogene Linie das Ergebnis der Auswertung der Daten mit Hilfe des Unified-Fit Modells. Die Auswertung teilt die Streudaten in zwei Streuvektorbereiche auf. Aus dem Bereich kleiner Streuvektoren ($q = 0,016 - 0,1 \text{ nm}^{-1}$) lassen sich die Größe der Aggregate d_a und die fraktale Dimension der Masse D_{mf} ableiten. Der Bereich größerer Streuvektoren ($q = 0,1 - 0,7 \text{ nm}^{-1}$) beinhaltet Informationen zur Größe der Primärpartikel d_p und der fraktalen Dimension der Oberfläche D_{sf} . Die gestrichelten Linien beschreiben die Primärpartikel- und die Aggregatgröße aus dem Guinier-Fit, die Strich-Punkt-Linien die fraktalen Dimensionen mit Hilfe des

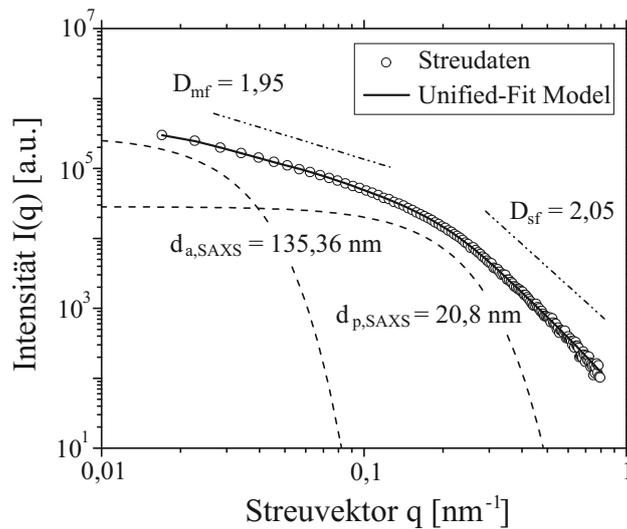


Abbildung 4.1.: SAXS-Daten und deren Auswertung mittels des Unified-Fit Modells für die Probe *GT*.

Potenz-Gesetzes. Die Probe *GT* besteht aus glatten Primärpartikeln ($D_{sf} = 2,05$) mit 20,8 nm im Durchmesser, die wiederum Aggregate mit 135,36 nm und einer fraktalen Dimension der Masse D_{mf} von 1,95 aufbauen.

Die Tabelle 4.2 listet die Ergebnisse aller untersuchten Proben auf. Obwohl sich die Primärpartikelgröße der einzelnen Proben stark voneinander unterscheidet, liegt die Aggregatgröße der untersuchten Proben in einem engen Wertebereich zwischen 126,8 und 163,1 nm. Es ist anzunehmen, dass verfahrenstechnische Aspekte die maximale Aggregatgröße begrenzen. Mögliche Anhaltspunkte böten hier ein Energieeintrag durch Mischwerkzeuge während der Fällung oder eine mechanische Belastung im Rahmen der Trocknung. Da die Proben kommerziell bezogen wurden, war ein weitergehende Betrachtung dieses Aspektes nicht möglich. Eine detailliertere Beschreibung und ein Vergleich der einzelnen Herstellungsprozesse können hier weitere Informationen liefern und bieten zeitgleich ein Optimierungspotential für künftige Forschungsarbeiten. Die fraktale Dimension der Oberfläche D_{sf} aller Proben liegt sehr nahe am Wert 2,0 was auf eine vorwiegend glatte Oberflächen der Primärpartikel hindeutet. Die Proben *GT* und *KS* besitzen eine fraktale Dimension der Masse D_{mf} sehr nahe bei 2,0 ($D_{mf,GT} = 1,95$; $D_{mf,KS} = 2,07$), wodurch eine überwiegend scheibenförmige, 2D-artige Struktur der Aggregate beschrieben wird. Die Probe *CP* weist eine etwas länglichere Aggregatstruktur auf ($D_{mf,CP} = 1,85$), wohingegen die Probe *MX* zur Ausbildung sphärischer Aggregate neigt ($D_{mf,MX} = 2,23$) [111].

4.1.2. Bestimmung der Primärpartikelgröße mittels Stickstoffadsorption

Die Adsorption von Stickstoff nach der BET-Methode ermöglicht Aussagen über die spezifische Oberfläche $S_{m,BET}$ der Aggregate. Ein Rückschluss auf die Größe der Primärpartikel im

Tabelle 4.2.: Auswertung der SAXS-Daten mit Hilfe des Unified-Fit Modells.

Messgröße	Einheit	GT	KS	CP	MX
D_{sf}	[-]	2,05	1,88	1,93	2,08
$d_{p,SAXS}$	[nm]	20,8	19,8	11,9	5,8
D_{mf}	[-]	1,95	2,07	1,85	2,23
$d_{a,SAXS}$	[nm]	135,4	134,6	163,1	126,8

Aggregat ist möglich, da die Oberfläche der kleinsten kompakten Einheit bestimmt wird. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen zudem nahezu perfekt sphärische Primärpartikel. Die fraktale Dimension der Oberfläche D_{sf} aus der SAXS-Analyse deutet zudem auf eine annähernd glatte Oberfläche hin und erlaubt somit die Umrechnung der spezifischen Oberfläche in die entsprechende Primärpartikelgröße $d_{p,BET}$ (siehe Gleichung 3.6). Je größer dabei die spezifische Oberfläche, desto kleiner ist die dazugehörige Primärpartikelgröße. Für die Dichte von kolloidalem Silika wurde ein Wert von $2,1 \text{ g cm}^{-3}$ berücksichtigt. Je nach Probe liegt die Primärpartikelgröße in einem Bereich zwischen $5,5 \text{ nm}$ für die Probe *MX* und $17,7 \text{ nm}$ für die Probe *GT*. Eine detaillierte Auflistung der Ergebnisse ist in Tabelle 4.3 gegeben. Die Primärpartikelgrößen aus der BET-Analyse sind im Mittel um 15 % kleiner gegenüber den Partikelgrößen aus den SAXS-Auswertungen. Zusammenfassend lässt sich die bisher getroffene Annahme von sphärischen Primärpartikeln mit annähernd glatten Oberflächen bestätigen. Die geringe Abweichung zwischen der gemessenen spezifischen Oberfläche und der aus der Partikelgröße berechneten spezifischen Oberfläche lässt zudem den Schluss zu, dass Sinterbrücken zwischen den Primärpartikeln keinen signifikanten Anteil an der Aggregatstruktur haben.

$$d_{p,BET} = \frac{6}{\rho_{\text{SiO}_2} \cdot S_{m,BET}} \cdot 10^3 \quad (4.1)$$

Tabelle 4.3.: Spezifische Oberfläche $S_{m,BET}$ aus der BET-Analyse, die dazugehörige Primärpartikelgröße $d_{p,BET}$ unter der Annahme glatter Kugeln sowie Primärpartikelgrößen aus der SAXS-Auswertung.

Messgröße	Einheit	GT	KS	CP	MX
$S_{m,BET}$	$[\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$	161,6	167,4	289,3	478,6
$d_{p,BET}$	[nm]	17,7	17,1	9,9	5,5
$d_{p,SAXS}$	[nm]	20,8	19,8	11,9	5,8

4.1.3. Bestimmung der Aggregatgrößenverteilung mittels optischer Zentrifugationsanalyse

Die Auswertung von SAXS-Daten erlaubt die Bestimmung der mittleren Primärpartikel- und Aggregatgröße. Eine Aussage über die Aggregatgrößenverteilung ist aufgrund der integralen Betrachtung der Streuung hingegen nicht möglich. Ergänzend wurden hierzu Messungen mit einer CPS-Scheibenzentrifuge auf Grundlage der optischen Zentrifugationsanalyse durchgeführt. Bezugnehmend auf die Problematik bei der Messung der Partikelgrößenverteilung fraktaler Aggregate aufgrund hoher wechselwirkender Kräfte der Aggregate untereinander sei auf das Kapitel 2.6 verwiesen. Die Proben *GT* und *KS* besitzen Aggregatdurchmesser von etwa 120 nm bei Standardabweichungen unter 15 % (siehe Abbildung 4.2). Bei den Proben *CP* und *MX* liegt eine deutlich breitere Aggregatgrößenverteilung bei mittleren Aggregatgrößen von 107,3, bzw. 133,2 nm vor. Vergleicht man die in Tabelle 4.4 gegebenen Messdaten mit den Aggregatgrößen aus der SAXS-Auswertung, so zeigt sich für die Proben *GT*, *KS* und *MX* eine hohe Übereinstimmung. Zwar liegen die Durchmesser aus den SAXS-Daten im Allgemeinen etwas über den Durchmessern aus der Scheibenzentrifuge, die Breite der Größenverteilung scheint die SAXS-Messung hingegen nicht zu beeinflussen. Bei der Probe *CP* zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Aggregatgröße. Mit einem Wert von 107,3 nm liegt der Durchmesser deutlich unterhalb der mittleren Aggregatgröße von 163,1 nm aus der SAXS-Auswertung. Hier scheint die breite Größenverteilung das Streuverhalten der Probe zu beeinflussen und dabei die mittlere Aggregatgröße hin zu größeren Werten zu verschieben. Da der Wert aus der Scheibenzentrifuge den mittleren Aggregatdurchmesser unterschätzt, ist eine unzureichende Dispergierung der Probe auszuschließen. Ob der noch größeren Standardabweichung bei ähnlich guter Übereinstimmung der Werte für die Probe *MX* ist dies als Argument ebenfalls unwahrscheinlich. Woher

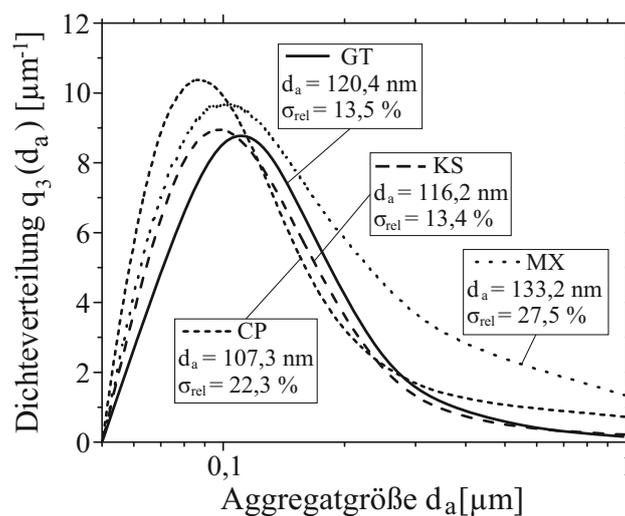


Abbildung 4.2.: Dichteverteilung der Aggregatgröße d_a zwischen 0,02 und 1 μm sowie deren Standardabweichung für alle Proben aus Messungen mit einer CPS-Scheibenzentrifuge.

Tabelle 4.4.: Auflistung der mittleren Aggregatgröße und deren Standardabweichung aus Versuchen mit einer CPS-Scheibenzentrifuge sowie der Aggregatgröße auf Basis von SAXS-Daten.

Messgröße	Einheit	GT	KS	CP	MX
$d_{a,CPS}$	[nm]	120,4	116,2	107,3	133,2
σ_{rel}	[%]	13,5	13,4	22,3	27,5
$d_{a,SAXS}$	[nm]	135,4	134,6	163,1	126,8

jedoch die deutliche Abweichung herrührt, konnte in Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

Im Hinblick auf eine spätere Anwendung der Kieselsäure als Füllmaterial von Vakuumisolationspanelen ist eine Beaufschlagung mit Druck sinnvoll, bzw. erforderlich. Daher gilt es zu untersuchen, wie sich der Pressdruck auf die Aggregat- (z.B. Bruch oder Abrieb), bzw. die Haufwerksstruktur (z.B. Konsolidierung) auswirkt. Die Beaufschlagung mit Druck erfolgte mittels einer Tischpresse (Standpresse WZWP-050MPV, Fa. Rotek, Österreich) mit 5 bzw. 30 bar auf einer Fläche von $9,621 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Die Abweichungen der mittleren Aggregatgröße ist für alle Proben nur schwach ausgeprägt. Die Probe *GT* weist mit einer Abnahme in der Aggregatgröße von 12,1 % bei einer Beanspruchung von 30 bar die deutlichste Veränderung auf. Bei der Probe *KS* beträgt die Abnahme noch 6,7 % und bei der Probe *CP* 4,2 %. Bei der Probe *MX* ist keine Änderung in der mittleren Partikelgröße zu beobachten. Auffällig ist die Korrelation der Abnahme in der mittleren Aggregatgröße mit der Primärpartikelgröße. Je größer das Primärpartikel, desto deutlich ist die Abnahme infolge der Beaufschlagung mit Druck. Dies deutet darauf hin, dass eine Druckbelastung eher zu einem Abscheren außen liegender Primärpartikel als zum Bruch von Aggregaten führt.

4.1.4. Bestimmung der Packungsdichte von Aggregaten

Die Schüttdichte eines Haufwerks lässt sich im Allgemeinen über das Verhältnis von Masse zu Volumen beschreiben. Im Falle von Aggregaten bestehend aus kleinen Primärpartikeln führen elektrostatische Wechselwirkungen zu großen Abständen zwischen den einzelnen Aggregaten. Die Folge sind Hohlräume, welche die Schüttdichte zusätzlich erniedrigen. Die Aufprägung einer äußeren Kraft bietet eine etablierte Methode die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Aggregaten zu überwinden (Stampfdichte). Je höher dabei der gewählte Pressdruck, desto höher ist die resultierende Dichte der Schüttung. Bei zu hohen Pressdrücken kann es je nach Material zu einem Bruch der Aggregate sowie zu einer nachträglichen Konsolidierung des Haufwerks kommen. Da beide Effekte, die Überwindung der elektrostatischen Wechselwirkungen und die Konsolidierung des Haufwerks durch Bruch der Aggregate, in

einer Erhöhung der Schüttdichte resultieren, lassen sich die beiden Effekte messtechnisch nur schwer voneinander trennen. Die Analyse der Dichteverteilung der Aggregatdurchmesser nach Beanspruchung bei verschiedenen Pressdrücken mittels einer Scheibenzentrifuge zeigt teilweise leichte Veränderungen in der mittleren Aggregatgröße auf. Offen ist hingegen die Frage, ob durch eine Beaufschlagung mit 30 bar Druck die abstoßenden Wechselwirkungen bereits überwunden wurden, bzw. ob die Scheibenzentrifuge aufgrund der hohen Dispersität der Proben sensitiv genug ist. Daher bestand ein Bedarf an einer ergänzenden Methode, welche eine möglichst hohe Packungsdichte ohne eine äußere Beaufschlagung mit Druck erzeugt. Da in trockenen Schüttgütern niedrige Schüttdichten häufig die Folge elektrostatischer Wechselwirkungen sind, besteht der Ansatz in der Überführung des Partikelsystems in eine Dispersion, um eine Schwächung der abstoßenden Wechselwirkungen durch die Anwesenheit einer wässrigen Phase herbeizuführen.

Die optische Analysezentrifuge LUMiFuge erlaubt die zeitaufgelöste Überwachung des Sedimentationsverhaltens von Feststoffen in Flüssigkeit, wobei die Auswertung des Transmissionsprofils die Grundlage für die Berechnung der Sedimenthöhe bildet (siehe Kapitel 2.5). Die Bestimmung einer Packungsdichte des Haufwerks nach Sedimentation ist mit einigen Fehlern behaftet, auf welche im folgenden näher eingegangen wird. Aufgrund der Änderung des radialen Abstandes der Aggregate während der Sedimentation ergibt sich ein Dichtegradient über die Sedimenthöhe. Aggregate, die sich am unteren Ende des Sedimentes befinden, erfahren hierdurch eine Druckkraft der über ihnen befindlichen Aggregate. Im Gegensatz dazu liegen die Aggregate am oberen Ende der Schüttung nur lose auf. Die Sedimenthöhe betrug bei allen Proben etwa 1,5 mm. Bei einer Pixelauflösung des Detektors von 14 μm ergeben sich somit etwa 110 Messpunkte für jedes Sediment. Die Standardabweichung innerhalb der Transmission kann als Maß für die Ausprägung des Dichtegradients im vorliegenden Fall gesehen werden. Die Standardabweichung liegt bei allen Messreihen unter 10 %. Ebenfalls zeigt eine Variation der Drehzahlen im Bereich von 2500 bis 4000 rpm (\approx 800 bis 2020 g) keinen signifikanten Unterschied im Verlauf des Transmissionsprofils über der Sedimenthöhe. Die Auswertung der Sedimentationsgeschwindigkeitssummenverteilung bestätigt, dass es sich bei der Ausbildung der Haufwerksstruktur um eine weitestgehend gleichmäßige Sedimentation der Aggregate handelt. Inhomogenitäten im Haufwerk sind zwar nicht auszuschließen, können aber für die hier angestrebte Abschätzung der Packungsdichte vernachlässigt werden.

Einen weitaus größeren Effekt auf die Haufwerksstruktur ist hinsichtlich der Ionenkonzentration der wässrigen Phase zu erwarten, da diese maßgeblich für die Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkung verantwortlich ist. Eine Variation des pH-Wertes der Dispersion in einem Bereich zwischen 1,8 und 10,8 erfolgt über die Zugabe einer 0,1 molaren Salzsäure und Natronlauge. Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch den Verlauf des pH-Wertes (weiße Kreise) und der Packungsdichte (schwarze Quadrate) in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration für eine Messung der Probe *CP*. Die Ergebnisse weisen auf eine maximale Packungsdichte von ungefähr $0,265 \text{ g cm}^{-3}$ bei pH-Werten zwischen 3,0 und 9,0 hin. Die Werte der maximalen Packungsdichte

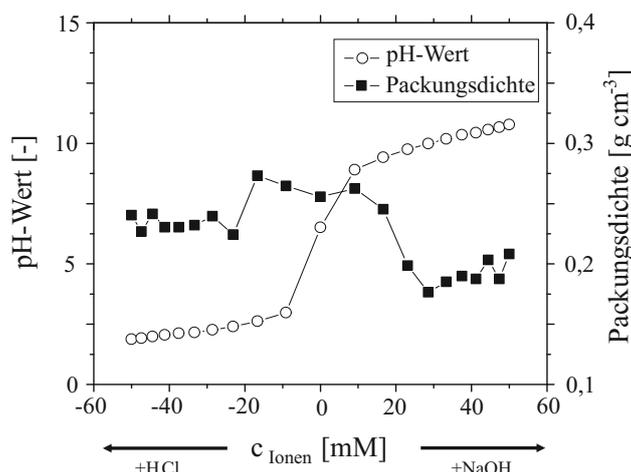


Abbildung 4.3.: Darstellung von pH-Werten (weiße Kreise) und Packungsdichten (schwarze Quadrate) der Probe *CP* in Abhängigkeit der Ionenkonzentration.

aller Proben ähneln sich sehr stark, einzig die Lage und der Verlauf der maximalen Packungsdichte variieren. Für alle Proben ist zudem eine Abnahme der Packungsdichte bei extremen pH-Werten, insbesondere im alkalischen Bereich, zu beobachten. Die Verläufe der Packungsdichte in Abhängigkeit des pH-Wertes für alle Proben sind dem Anhang A4 zu entnehmen. Für die Packungsdichte werden jene Werte berücksichtigt, bei welchen weder ein Einfluss von der Konzentration, noch von der Art der Ionen zu beobachten ist. Tabelle 4.5 listet die Packungsdichte ρ_{Packung} aus der Sedimentationsanalyse sowie die Schüttdichten $\rho_{\text{Schütt}}$ in Abhängigkeit der Druckbeaufschlagung aus der Quecksilberporosimetrie auf. Die Werte der Packungsdichte aus der Sedimentationsanalyse liegen, ausgenommen der Probe *KS*, sehr nahe an den Werten für die Schüttdichten aus der Quecksilberporosimetrie bei einer Beaufschlagung mit 30 bar Druck. Ein Einfluss der Beaufschlagung mit Druck auf die Aggregatstruktur für diese Proben gilt daher weitestgehend als ausgeschlossen. Für die Probe *KS* weisen die Messungen der Quecksilberporosimetrie deutlich höhere Werte für die Schüttdichte gegenüber der Sedimentationsanalyse auf. Eine mögliche Begründung der Abweichung kann auf eine Konsolidierung der Haufwerke aufgrund von Aggregatbruch infolge des Pressdruckes zurückzuführen sein. Ebenso besteht die Möglichkeit einer unzureichenden Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkungen in der wässrigen Phase. Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass eine Beaufschlagung der Proben mit 30 bar Druck eine realitätsnahe Einschätzung der höchstmöglichen Schüttdichte ohne eine Beschädigung der Aggregatstruktur erlaubt.

4.1.5. Charakterisierung der Porenstruktur

Die Bestimmung der Schüttdichte der Aggregate auf Basis der Quecksilberporosimetrie erlaubt eine erste Einschätzung über die Porosität der Haufwerke aus gefällter Kieselsäure. Die Porosität auf Grundlage der Schüttdichte ϕ_{ρ} berechnet sich aus dem Verhältnis der Dichte von kolloidalem Silika und der Schüttdichte der Aggregate zu:

Tabelle 4.5.: Packungsdichte aus der Sedimentationsanalyse und Schüttdichten in Abhängigkeit der Druckbeaufschlagung aus der Quecksilberporosimetrie.

Messgröße	Einheit	GT	KS	CP	MX
ρ_{Packung}	$[\text{g cm}^{-3}]$	0,255	0,262	0,273	0,252
σ_{rel}	$[\%]$	7,4	8,6	7,5	9,9
$\rho_{\text{Schütt,Hg,5bar}}$	$[\text{g cm}^{-3}]$	0,214	0,304	0,222	0,211
$\rho_{\text{Schütt,Hg,30bar}}$	$[\text{g cm}^{-3}]$	0,262	0,326	0,278	0,255

$$\phi_{\rho} = 1 - \left(\frac{\rho_{\text{Schütt}}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \right). \quad (4.2)$$

Ergänzend wird die Porosität auf der Basis der Quecksilberporosimetrie ϕ_{Hg} bestimmt. Die Porosität aus der Schüttdichte ϕ_{ρ} sowie die Porosität aus der Quecksilberporosimetrie ϕ_{Hg} für 5 und 30 bar Pressdruck sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Für die Proben *CP* und *MX* lässt sich keine Abhängigkeit der Porosität vom Pressdruck ableiten, da die erzielten Werte fast identisch sind. Eine Konsolidierung des Haufwerks oder ein Bruch der Aggregate infolge der mechanischen Belastung bei der Druckbeaufschlagung kann somit ausgeschlossen werden. Bei den Proben *GT* und *KS* ist eine Abnahme der Porosität bei höheren Drücken erkennbar, wobei die Porosität der Probe *KS* um 1,3 %, die der Probe *GT* sogar um 4,2 % abnimmt. Mit Hinblick auf die Beobachtungen aus der optischen Zentrifugationsanalyse lässt sich für die Probe *GT* auf eine Kombination aus Aggregatbruch und Konsolidierung schließen. Für die Probe *KS* ist aufgrund des unveränderten Aggregatdurchmesser bei höheren Drücken eine Konsolidierung des Haufwerks infolge der Beaufschlagung mit Druck wahrscheinlich.

Die Quecksilberporosimetrie stellt eine validierte Messmethode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung in Haufwerken dar. Um größere Luft einschüsse in der Messzelle durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Aggregaten zu vermeiden und mögliche Veränderungen innerhalb der Haufwerksstruktur infolge einer höheren Druckbeaufschlagung

Tabelle 4.6.: Porosität für Haufwerke aus gefällter Kieselsäure aus der Quecksilberporosimetrie ϕ_{Hg} für unterschiedliche Pressdrücke und Porosität aus der Schüttdichte ϕ_{ρ} .

Messgröße	Einheit	GT	KS	CP	MX
$\phi_{\text{Hg,5bar}}$	$[\%]$	91,7	86,6	87,4	85,7
$\phi_{\text{Hg,30bar}}$	$[\%]$	87,5	85,2	87,6	85,4
ϕ_{ρ}	$[\%]$	87,9	87,5	87,0	88,0

aufzeigen, wurden die Proben mit 5 und 30 bar Pressdruck beaufschlagt. Das relative Porenvolumen über dem Porendurchmesser in einem Bereich zwischen 3 und 10^5 nm ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Betrachtet man zunächst die Proben, welche mit 5 bar beaufschlagt wurden, so weisen alle eine breite Porengrößenverteilung und einen annähernd gleichen Verlauf für Poren größer 500 nm auf. Bei kleineren Porendurchmessern sind hingegen teils deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Proben erkennbar. Gemein ist allen Proben ein Peak im Bereich von 5 bis 30 nm. Die Probe *GT* weist mit einer Porengröße von 28,3 nm die größten Poren auf. Zudem scheint mit größeren Porendurchmessern ein größeres zugehöriges Porenvolumen einher zugehen. Darüber hinaus zeigt die Probe *MX* einen weiteren Peak bei größeren Porengrößen ($d_{pore,MX,2} = 355,7$ nm). Bei einem höheren Pressdruck ist bei allen Proben eine Reduzierung des relativen Porenvolumens bei Porendurchmesser von über 500 nm zu beobachten. Dies lässt vermuten, dass nur diese Porenstrukturen durch eine Erhöhung des Pressdruckes beeinflusst werden. Infolge liegen die Verläufe der relativen Porenvolumina für kleiner Porendurchmesser zumeist leicht über denen der Proben, welche mit 5 bar beaufschlagt wurden. Dieses Ergebnis spricht ebenfalls für eine Konsolidierung des Haufwerks und weniger für einen Bruch der Aggregate infolge des Druckes. Die Probe *GT* zeigt mit einer Abnahme der Porosität von 4,2% die deutlichste Veränderung in der Gesamtporosität gegenüber der Probe bei 5 bar Pressdruck. Bei den Proben *KS*, *CP* und *MX* ergeben die Unterschiede bezogen auf die Gesamtporosität nur einen geringen Einfluss. Betrachtet man die mittlere Porengröße in Abhängigkeit des Pressdruckes, so weisen die Proben *GT* und *KS* eine Abnahme der mittleren

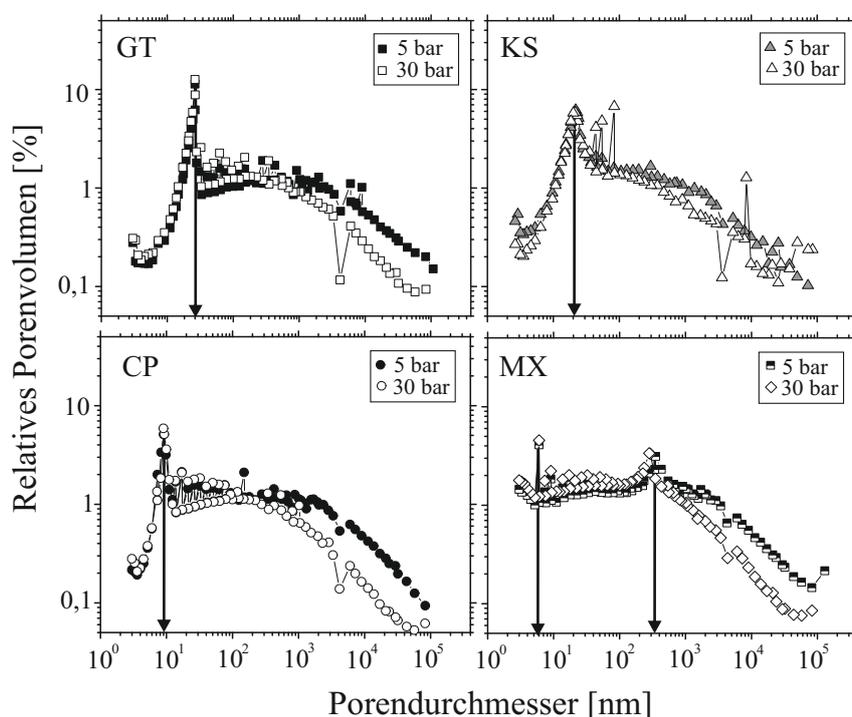


Abbildung 4.4.: Doppel-logarithmische Auftragung des Porenvolumens über dem Porendurchmesser für verschiedene Pressdrücke auf Basis von Messungen mittels der Quecksilberporosimetrie.

Porengröße bei höherem Pressdruck auf. Demgegenüber verbleiben die mittleren Porengrößen bei den Proben *CP* und *MX* nahezu unverändert. Dies ist ein Indiz dafür, dass bei diesen beiden Proben die mittlere Porengröße in den Aggregaten lokalisiert sein muss, welche von äußeren Druckkräften unbeeinflusst bleibt. Bei den Proben *GT* und *KS* scheint die mittlere Porengröße maßgeblich durch den Abstand zwischen den Aggregaten definiert, weshalb sie mit zunehmendem Pressdruck abnehmen.

Die Quecksilberporosimetrie bietet den Vorteil, ein breites Spektrum von Porendurchmessern im meso- und makroskopischen Bereich abzudecken. Liegt die Porengröße unter 100 nm, bedarf es eines solch hohen Drucks, infolge dessen Porenstrukturen kollabieren können. Um diesen Fall für die hier untersuchten Proben ausschließen zu können, wurden ergänzend Messungen der Porengrößenverteilung auf Basis der Stickstoffadsorption nach der BJH-Methode durchgeführt (siehe Kapitel 2.7.1 auf Seite 26). Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf des relativen Porenvolumens über dem Porendurchmesser. Tabelle 4.7 listet sowohl die mittleren Porengrößen aus der Quecksilberporosimetrie als auch der Stickstoffadsorption nach der BJH-Methode auf. Die Proben *GT*, *KS* und *CP* weisen ein Maximum bei einem spezifischen Porendurchmesser auf. Für alle drei Proben liegen die erhaltenen mittleren Porendurchmesser über den Werten aus der Quecksilberporosimetrie. Die Quecksilberporosimetrie bestimmt den zu einer Pore gehörigen Poreneingangsdurchmesser, die Stickstoffadsorption hingegen basierend auf der Mantelfläche einer Kugel deren kompletten Durchmesser ($d_{pore} = 4V/A$). Dieser liegt in der Regel über den Werten für den Poreneingangsdurchmesser. Die deutliche Abweichung für die Proben *CP* und *MX* lässt indes auf die Existenz von größeren Hohlräumen im Inneren der Aggregate schließen, die nur durch kleine Poren zugänglich und somit nicht für die Quecksilberporosimetrie erfassbar sind. Das Fehlen eines Maximums bei der Probe *MX* und die deutliche Verschiebung hin zu kleineren Porendurchmessern ist besonders auffällig. Eine mögliche Ursache hierfür könnte im deutlichen Größenunterschied zwischen Primärpartikel und Aggregat sowie in innen liegenden Hohlräumen liegen. Das Messgerät gibt nominell einen mittleren Porendurchmesser von etwa 14 nm aus. Ein Einfluss des Pressdruckes auf die Porengrößenverteilung ist für keine der Proben zu beobachten, was die Annahme bestätigt, dass die Aggregatstruktur von der Beaufschlagung mit Druck unberührt und das Haufwerk intakt bleibt.

Tabelle 4.7.: Mittlere Porengröße aus der Quecksilberporosimetrie und der Stickstoffadsorption (BJH-Methode) für die Pressdrücke 5 und 30 bar.

Messgröße	Einheit	GT	KS	CP	MX
$d_{Pore,Hg,5bar}$	[nm]	28,3	22,2	9,1	5,8
$d_{Pore,Hg,30bar}$	[nm]	21,5	19,4	9,8	5,9
$d_{Pore,BJH,5bar}$	[nm]	37,4	40,6	33,1	14,0
$d_{Pore,BJH,30bar}$	[nm]	36,9	42,0	32,8	15,0

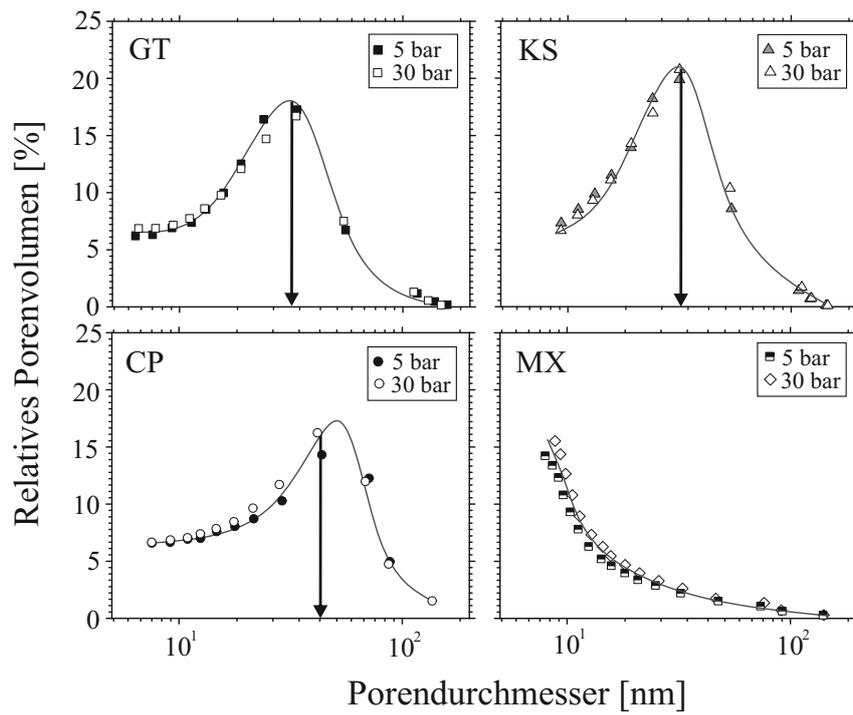


Abbildung 4.5.: Ergebnisse der Porengrößenbestimmung nach der BJH-Methode. Semi-logarithmische Auftragung des relativen Porenvolumens über dem Porendurchmesser für die Pressdrücke 5 und 30 bar.

4.2. Modellierung und Auswertung der Aggregat- und Haufwerksstruktur

In den letzten 50 Jahren befassten sich viele Studien mit der Herausforderung Systeme aus fraktalen Aggregaten, wie sie bei pyrogenen Kieselsäuren oder in Ruß zu finden sind, detailliert zu beschreiben (z.B. [112–117]). Mit dem wachsendem Verständnis für die Grundstruktur fraktaler Aggregate wuchs gleichermaßen der Wunsch nach einer mathematischen Beschreibung derselben. Diese Beschreibungen wiederum bilden die Grundlage für eine Modellierung realitätsgerechter Aggregatstrukturen und ihrer physikalischen Eigenschaften [118–122]. Eine substantielle Betrachtung der Struktur von Aggregaten auf Basis der computergestützten Simulation der diffusionslimitierten Aggregation (engl. DLA: *diffusion limited aggregation*) wurden von Forrest und Witten [123] sowie Witten und Sander [124–127] durchgeführt (siehe Gleichung 4.3). Die Betrachtung setzt die Anzahl der Primärpartikel pro Aggregat N_{pp} in Relation mit der Primärpartikelgröße d_p , der Aggregatgröße d_a sowie der fraktalen Dimension der Masse D_{mf} . Zudem enthält die Betrachtung einen Vorfaktor für die fraktale Dimension k_f .

$$N_{pp} = k_f \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^{D_{mf}} \quad (4.3)$$

Die Funktion des Vorfaktors wird in der Literatur nur vage als Skalierungsfaktor zwischen der Form der Primärpartikel und der Geometrie der Aggregate beschrieben (z.B. [128–130]). Um jedoch eine realitätsnahe Darstellung der Aggregate, und folglich auch der Haufwerksstruktur zu erreichen, ist die Kenntnis über die Bedeutung und die Wertigkeit des Vorfaktors entscheidend.

4.2.1. Berechnung der Aggregatstruktur

Der von Mayer et al. [131] vorgestellte Algorithmus der *tunable dimension method* (TDM) zur Modellierung von Aggregatstrukturen greift den Ansatz der diffusionslimitierten Aggregation auf. Der Algorithmus basiert auf der Arbeit von Kätzel et al. [132] und wurde hinsichtlich der Platzierung der Primärpartikel im Aggregat erweitert. Ausgehend von zwei initialen Partikeln fügt der Algorithmus schrittweise einzelne Partikel hinzu, bis die endgültige Anzahl an Partikeln erreicht ist (siehe Abbildung 4.6). Jedes neue Partikel wird dabei mit der geringsten Abweichung der neuen fraktalen Dimension zu der vorgegebenen fraktalen Dimension platziert. Hierzu erstellt der TDM-Algorithmus auf Basis der von Swinbank et al. [133] vorgestellten Methode ein Fibonacci-Gitters Punkte um ein bereits existierendes Partikel, welche mögliche Platzierungsstellen für ein neues Partikel darstellen (blaue Punkte). Punkte, welche eine Überlappung des neuen mit bereits existierenden Partikeln bewirken, sind vorab zu löschen (rote Punkte). Im Anschluss wird die neue fraktalen Dimension für jeden einzelnen Punkt berechnet und der Punkt gewählt, welcher die niedrigste Abweichung zum Zielwert der fraktalen Dimension besitzt (grüner Punkt). Eingabeparameter der TDM sind die Primärpartikelgröße d_p , hier aus

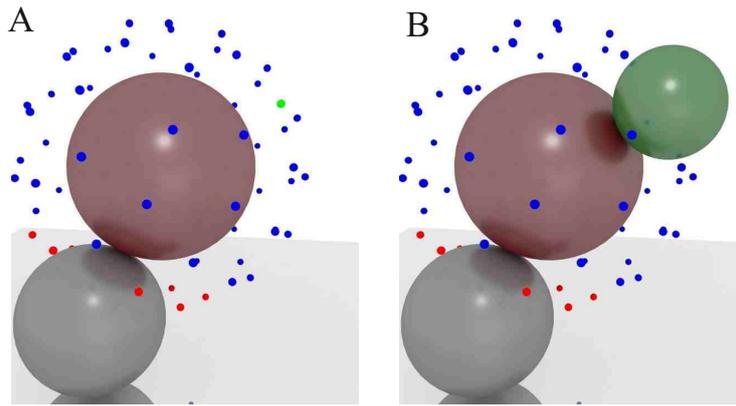


Abbildung 4.6.: Schematische Darstellung des Algorithmus zum Aufbau fraktaler Aggregate auf Basis der TDM. Aufbauend auf zwei bestehenden Partikeln berechnet der Algorithmus mögliche Platzierungspunkte für ein neues Partikel (blaue Punkte). Platzierungspunkte, welche eine Überlappung des neuen Partikels mit bereits existierenden Partikeln bewirken (rote Punkte), sind vorab zu löschen. A: Position des Platzierungspunktes mit der kleinsten Abweichung zum Zielwert der fraktalen Dimension (grüner Punkt). B: Neues Aggregat bestehend aus drei Partikeln. [131]

SAXS-Messungen, die fraktale Dimension der Masse D_{mf} , die Anzahl an Primärpartikel N_{pp} und der Vorfaktor der fraktalen Dimension k_f . Die Aggregatgröße d_a berechnet sich ausgehend vom Gyrationradius R_g für jeden Rechenschritt neu. Der Gyrationradius R_g wird beschrieben durch die Masse m_i , den Ortsvektor \vec{r}_i für i Primärpartikel sowie den Ortsvektor zum Massezentrum \vec{r}_{cg} .

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n m_i |\vec{r}_i - \vec{r}_{cg}|^2}{\sum_{i=1}^n m_i}} \quad (4.4)$$

Um eine Vorstellung über den Einfluss des Vorfaktors der fraktalen Dimension auf die Struktur der Aggregaten zu erhalten, wurde ein Testszenario aus Aggregaten mit 20 Primärpartikeln und einem Durchmesser von je 100 nm erstellt. Das Szenario betrachtet Kombinationen aus ganzzahligen Werten für die fraktale Dimension D_{mf} von eins bis drei sowie Werten für den Vorfaktor der fraktalen Dimension k_f von ein halb, eins und zwei. Die graphische Darstellung der Strukturen erfolgte mit Hilfe der Software Maple[©] und das Rendern der Aggregatstruktur mit Hilfe der Software Blender[©]. Die erzeugten Aggregatstrukturen sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Für einen Wert des Vorfaktors von eins ergeben sich, in Abhängigkeit des Wertes der fraktalen Dimension, typische Aggregatstrukturen für Nadeln ($D_{mf} = 1$), über scheibenartige Strukturen ($D_{mf} = 2$) bis hin zu Kugeln ($D_{mf} = 3$) [134]. Für einen Wert des Vorfaktors kleiner eins nimmt der Einfluss der fraktalen Dimension auf die Aggregatstruktur ab. In Folge sind höhere Werte der fraktalen Dimension erforderlich, um nicht nadelförmige Strukturen zu erzeugen. Für Werte größer als eins steigt der Einfluss der fraktalen Dimension auf die

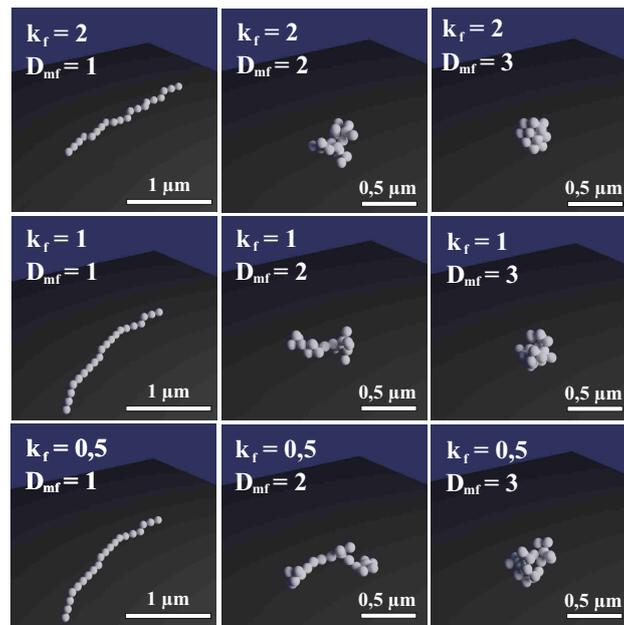


Abbildung 4.7.: Einfluss des Vorfaktors der fraktalen Dimension k_f und der fraktalen Dimension der Masse D_{mf} auf die Struktur von Aggregaten bestehend aus 20 Primärpartikeln mit je 100 nm im Durchmesser.

Aggregatstruktur an, sodass bereits bei einem Wert von zwei annähernd kugelförmige Aggregate entstehen. Im Falle von kugelförmigen Aggregaten bei einer fraktalen Dimension von drei beschreibt der Vorfaktor der fraktalen Dimension die Kompaktheit der Aggregate: je höher der Vorfaktor, desto kompakter sind die Aggregate. Die starke Abhängigkeit der Aggregatstruktur vom Vorfaktor der fraktalen Dimension verdeutlicht, dass eine Kenntnis über die fraktale Dimension allein nicht ausreicht, um realitätsnahe Strukturen mit Hilfe der TDM abzubilden.

4.2.2. Bestimmung der Wertigkeit des Vorfaktors der fraktalen Dimension

Für die Bestimmung des Vorfaktors der fraktalen Dimension für ein Stoffsystem bedarf es der Primärpartikel- und Aggregatgröße, der fraktalen Dimension der Masse und der Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat. Erst genannte Struktureigenschaften der Aggregate lassen sich gut durch eine Vielzahl an Messverfahren erfassen. Für die Bestimmung der Anzahl an Primärpartikeln ist hingegen die Auswahl an geeigneten Messsystemen eingeschränkt, da ein direktes Messverfahren erforderlich wird. Bildgebende Verfahren, wie die Elektronenmikroskopie, bieten den vergleichsweise simplen Ansatz die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat zu zählen. Abbildung 4.8 zeigt Aufnahmen der untersuchten Kieselsäuren mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Bei den Proben *GT* und *KS* sind deutlich die Primärpartikel zu erkennen, deren Größenordnungen gut mit den zuvor ermittelten Daten übereinstimmen. Die abgebildeten Cluster sind aber mit mindestens 300 nm im Durchmesser zu groß, um einzelne Aggregate zu sein. Bei den Proben *CP* und *KS* liegt die Neigung zur Ausbildung von Clustern deutlich

verstärkt vor. Je kleiner dabei die Primärpartikelgrößen sind, desto größer sind die erkennbaren Cluster. Die hohe Agglomerationsneigung der Aggregate, trotz der vorangegangener Redispersierung mit Ultraschall, erschwert somit die Anwendung bereits bestehender Korrelationen über die Anzahl der Primärpartikel pro Aggregat, wie sie beispielsweise für Ruß bekannt sind (z.B. [134, 135]).

Da es an direkten Methoden mangelt, bedarf es an Ansätzen, die eine Abschätzung der Anzahl an Primärpartikeln aus den messbaren Größen erlauben. Eine erste Einschätzung der Größenordnung für die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat aus der Primärpartikelgröße d_p und der Aggregatgröße d_a sowie der fraktalen Dimension der Masse D_{mf} erlaubt der Skalierungsfaktor z (engl.: *scaling relationship factor*) [115]. Im Vergleich zur Betrachtung der diffusionslimitierten Aggregation (siehe Gleichung 4.3) ist der Wert für den Vorfaktor der fraktalen Dimension zu eins gesetzt. Daher erlaubt die Gleichung keine Aussage über dessen Wert oder Funktion, dient jedoch als Anhaltspunkt für die Anzahl an Primärpartikeln im Aggregat.

$$z = \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^{D_{mf}} \quad (4.5)$$

Für Aussagen über die Wertigkeit des Vorfaktors der fraktalen Dimension sind somit weitere Ansätze nötig. Eine Möglichkeit die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat zu bestimmen, beruht auf der Einbeziehung der geometrischen Eigenschaften der Aggregate. Betrachtet man das Aggregat als Summe seiner Primärpartikel, so entspricht die Masse eines Aggregates m_a der Summe aller Massen der Primärpartikel m_p .

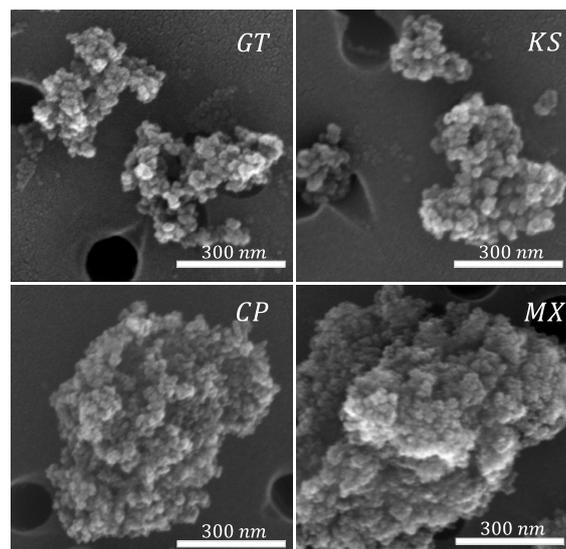


Abbildung 4.8.: Aufnahmen der Proben an gefällter Kieselsäure mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM).

$$m_a = \sum m_p. \quad (4.6)$$

Die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat N_{pp} entspricht dabei dem Verhältnis der Masse des Aggregates m_a zur Masse eines Primärpartikels m_p .

$$N_{pp} = \frac{m_a}{m_p} \quad (4.7)$$

Für sphärische Primärpartikel aus kolloidalem Silika ergibt sich dessen Masse aus dem Volumen $V_p = \pi/6 \cdot d_p^3$ und der Dichte $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,1 \text{ g cm}^{-3}$. Die Wahl einer geeigneten Geometrie für das Volumen der Aggregate V_a hängt jedoch maßgeblich vom untersuchten Stoffsystem ab. Die in dieser Arbeit untersuchten Aggregate weisen vorwiegend scheiben- bis kugelförmige Strukturen auf. Da sich die Volumina der in Frage kommenden Geometrien bei gleichem hydrodynamischen Durchmesser nur geringfügig voneinander unterscheiden, ist die exakte Form für die weitere Betrachtung nicht maßgeblich entscheidend. Wesentlich ist hingegen die Kenntnis über die Dichte der Aggregate. Fasst man die angesprochenen Punkte zusammen, so ergibt sich für kugelförmige Aggregate bestehend aus kugelförmigen Primärpartikeln die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat N_{pp} zu:

$$N_{pp} = \left(\frac{\rho_a}{\rho_p} \right) \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^3. \quad (4.8)$$

Das Verhältnis der Dichten von Agglomerat zu Primärpartikeln beschreibt den Feststoffanteil des Schüttgutes und entspricht eins minus der Porosität des Haufwerkes ϕ . Je niedriger dabei der Feststoffanteil ist, desto lockerer gepackt liegt das Material vor. Entspricht die Dichte der Aggregate derjenigen der Primärpartikel, wird das Verhältnis zu eins und beschreibt das Verhalten eines kompakten Feststoffes. Die Betrachtung der Struktur von Aggregaten auf der Grundlage der diffusionslimitierten Aggregation (siehe Gleichung 4.3) weist eine deutliche Ähnlichkeit zu einer geometrischen Betrachtung der Aggregatstruktur (siehe Gleichung 4.8) auf. Gegenüber dem Ansatz der diffusionslimitierten Aggregation entspricht der Vorfaktor k_f dem Feststoffanteil des Schüttgutes $(1 - \phi)$. Aufgrund der geometrischen Betrachtung eines dreidimensionalen Körpers ist der Exponent zu drei festgelegt, weshalb eine Information über die fraktale Dimension der Aggregate fehlt. Ein direkter Vergleich der beiden Ansätze hinsichtlich eines einzelnen Aggregates ist nur eingeschränkt möglich, da sich die Eigenschaften von beliebig geformten und kugelförmigen Aggregaten gegenüberstehen. Mit dem Fokus auf den Eigenschaften des Haufwerkes lässt sich jedoch annehmen, dass beliebig geformte Aggregate aus gefällter Kieselsäure ein Haufwerk aufbauen, welches den Eigenschaften eines Haufwerkes aus kugelförmigen Aggregaten nicht unähnlich ist. Der Korrekturfaktor der fraktalen Dimension k_f und die fraktale Dimension D_{mf} beschreiben in diesem Fall ein Maß für die Abweichung der

Form der Aggregate von der einer idealen Kugel. Setzt man die beiden Betrachtungsweisen in Relation zueinander, so ergibt der Zusammenhang:

$$\underbrace{(1 - \phi) \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^3}_{\text{Geometrische Betrachtung}} = \underbrace{k_f \cdot \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^{D_{mf}}}_{\text{Ansatz der DLA}}. \quad (4.9)$$

Die zuvor getroffene Annahme kugelförmiger Aggregate spiegelt sich unweigerlich auch in der Wertigkeit des Vorfaktors wider, wodurch der Vorfaktor der fraktalen Dimension als spezifisch zu betrachten ist. Löst man diese Gleichung nach dem spezifischen Vorfaktor \tilde{k}_f auf, so lässt sich dieser als Produkt der geometrischen Betrachtung und des reziproken Skalierungsfaktors z beschreiben.

$$\tilde{k}_f = \underbrace{(1 - \phi) \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^3}_{\text{Geometrische Betrachtung}} \cdot \underbrace{\left(\frac{d_a}{d_p} \right)^{-D_{mf}}}_{\text{rzp. Skalierungsfaktor } z}. \quad (4.10)$$

Dem Vergleich von Messgrößen aus verschiedenen Messtechniken kommt an dieser Stelle eine besondere Rolle zu. Da den hier genutzten Messtechniken unterschiedliche Messprinzipien zugrunde liegen, erfassen jede für sich eine andere physikalische Größe. Die Umrechnung in vergleichbare Messgrößen, wie beispielsweise dem Durchmesser, erfolgt im Anschluss unter Verwendung methodenspezifischer Annahmen. Ein direkter Vergleich der Messergebnisse ist daher zumeist fehlerbehaftet. Die Röntgenkleinwinkelstreuung ist eine der wenigen Messtechnik die es erlaubt, simultan Informationen sowohl über die Primärpartikel-, als auch die Aggregatgröße zu erhalten. In Kombination mit der fraktalen Dimension der Masse D_{mf} erlauben diese Informationen die Bestimmung des Skalierungsfaktors z . Informationen über den spezifischen Vorfaktor der fraktalen Dimension lassen sich allein daraus jedoch nicht ableiten. Um dennoch Rückschlüsse auf die Wertigkeit des Vorfaktors ziehen zu können, kombiniert der hier vorgestellte Ansatz Informationen der Röntgenkleinwinkelstreuung mit Daten der Stickstoffadsorption und der optischen Zentrifugationsanalyse.

Fasst man die beiden Quotienten zusammen, so ergibt sich für den spezifischen Vorfaktor der Zusammenhang:

$$\tilde{k}_f = (1 - \phi) \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^{(3 - D_{mf})}. \quad (4.11)$$

Die Tabelle 4.8 listet die Werte für den Skalierungsfaktor z , die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat N_{pp} und den spezifischen Vorfaktor \tilde{k}_f in Abhängigkeit der verwendeten Messtechniken auf. Für die Porosität der Haufwerke wurden die Werte der Quecksilberporosimetrie nach

einer Beaufschlagung mit 30 bar Druck berücksichtigt. Die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat weicht je nach gewähltem Ansatz und Messtechnik zur Bestimmung der Primärpartikel- und Aggregatgrößen unterschiedlich stark voneinander ab. Die Werte für den Skalierungsfaktor z bewegen sich im Mittel zwischen 41 Primärpartikeln für die Probe *GT* und 1093 Primärpartikeln für die Probe *MX*. Mit Ausnahme der Probe *CP* liegen die relativen Standardabweichungen bei maximal knapp über 20 %. Hier führt die deutliche Abweichung in der Aggregatgröße zwischen Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuung und der CPS-Scheibenzentrifuge zu einer Standardabweichung von über 40 %. Dieser Trend setzt bei den Werten für die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat N_{pp} fort. Infolge des Einflusses des Verhältnisses der Primärpartikel und Aggregatgröße in der dritten Potenz wirken sich auch kleinere Abweichungen in den Messwerten deutlicher aus. Je größer dabei die Abweichung der Primärpartikelgröße von der Aggregatgröße ist, desto größer ist der Einfluss des Exponenten $(3 - D_{mf})$ auf den Wert des Vorfaktors. Für Aggregate mit einem Verhältnis der Aggregatgröße zur Primärpartikelgröße von etwa sieben zu eins (*GT* und *KS*) werden für den Skalierungsfaktor z und die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat N_{pp} nach der geometrischen Betrachtung fast übereinstimmende Werte erzielt. Für diesen Fall nimmt \tilde{k}_f einen Wert nahe eins an. Je kleiner der Primärpartikel zum Aggregatdurchmesser wird, desto mehr weichen die Werte für die Anzahl an Primärpartikeln voneinander ab. Die Folge sind Werte für den Vorfaktor der fraktalen Dimension von deutlich über eins. Obwohl der Vorfaktor häufig in Kombination mit der fraktalen Dimension D_{mf} bestimmt wird, ist ein Einfluss der fraktalen Dimension auf den Wert des Vorfaktors nicht ersichtlich.

Bei einem Vergleich der Werte für den Vorfaktor der fraktalen Dimension mit Literaturdaten zeigt sich eine hohe Übereinstimmung mit Werten, die für Ruß bestimmt wurden (z.B. [136–138]). Dies lässt vermuten, dass die Annahme gleicher Haufwerkseigenschaften aus kugelförmigen und beliebig geformten Aggregaten auch auf Aggregate mit einer fraktalen Dimensionen von deutlich unter zwei zutrifft. Allgemein lässt sich festhalten, dass eine Annahme für den k_f -Wert von eins für Partikelsysteme mit weniger als 100 Primärpartikeln pro Aggregat gerechtfertigt zu sein scheint (z.B. [139, 140]). Bei Partikelsystemen bestehend aus mehr Primärpartikeln ist eine Anpassung des k_f -Wertes jedoch empfehlenswert. Weiterhin zeigt die Auswertung der Daten aus den jeweiligen Messmethoden und Ansätzen zur Berechnung der Anzahl an Primärpartikeln in den meisten Fällen eine sehr hohe Übereinstimmung zueinander. Dies bestätigt nicht nur dessen Plausibilität, sondern bietet gleichzeitig die Möglichkeit einer Erweiterung des Anwendungsbereiches dieses Ansatzes für weitere Stoffsysteme.

4.2.3. Modellierung der Aggregatstruktur

Für die Modellierung der Aggregatstruktur mithilfe der TDM bedarf es die Primärpartikelgröße, die fraktale Dimension der Masse, die Anzahl an Primärpartikel und den relativen Vorfaktor der fraktalen Dimension. Die Werte für die Primärpartikelgröße und die fraktale Dimension wurden aus SAXS-Messungen bezogen. Für die Anzahl an Primärpartikeln wurden sowohl die

Tabelle 4.8.: Einfluss der verschiedenen Messtechniken auf den Skalierungsfaktor z , die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat N_{pp} und den spezifischen Vorfaktor \tilde{k}_f . Die Werte für die Porosität stellen Messungen der Quecksilberporosimetrie nach Beaufschlagung mit 30 bar Druck.

Probe	GT		KS		CP		MX	
D_{mf} [-]	1,95		2,07		1,85		2,23	
$\phi_{Hg,30bar}$ [%]	87,5		85,2		87,6		85,4	
	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$
$d_{a,SAXS}$	39	53	53	72	127	178	972	1094
$d_{a,CPS}$	31	42	39	53	58	82	1084	1221
z [-]	41,0		54,1		111,4		1092,7	
$\sigma_{rel,z}$ [%]	19,4		21,4		41,0		8,1	
	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$
$d_{a,SAXS}$	34	56	46	72	319	554	1526	1789
$d_{a,CPS}$	24	39	30	46	91	158	1768	2074
N_{pp} [-]	38,5		48,8		280,6		1789,2	
$\sigma_{rel,N_{pp}}$ [%]	29,7		31,0		63,6		10,9	
	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$	$d_{p,SAXS}$	$d_{p,BET}$
$d_{a,SAXS}$	0,89	1,06	0,88	1,01	2,52	3,11	1,57	1,64
$d_{a,CPS}$	0,79	0,94	0,77	0,88	1,56	1,92	1,63	1,70
\tilde{k}_f [-]	0,92		0,88		2,28		1,63	
σ_{rel,\tilde{k}_f} [%]	10,4		9,6		26,0		2,8	

Werte des Skalierungsfaktors z , als auch die Werte aus der geometrischen Betrachtung N_{pp} berücksichtigt. Ein Überblick über die Eingabeparameter für die Berechnung der Aggregatstruktur der untersuchten Proben an gefällter Kieselsäure mit Hilfe der TDM ist in Tabelle 4.9 gegeben. Als Vergleichswert für die Qualität der erzeugten Aggregatstruktur kann der Durchmesser des Aggregates hinzugezogen werden. Dieser errechnet sich aus dem Gyrationradius R_g , nachdem alle Primärpartikel im Aggregat angeordnet sind (siehe Gleichung 4.4). Tabelle 4.10 listet die Durchmesser der Aggregate unter Verwendung der streubasierten und geometrischen Betrachtung $d_{a,TDM,z}$ und $d_{a,TDM,N_{pp}}$ auf und vergleicht sie mit Werten aus der CPS-Scheibenzentrifuge und der Röntgenkleinwinkelstreuung. Aufgrund der hohen Übereinstimmung für die Proben *GT* und *KS* hinsichtlich der Anzahl an Primärpartikeln unterscheiden sich auch die erzielten Durchmesser nur minimal voneinander. Für die Proben *CP* und *MX* divergieren die Ergebnisse für die Anzahl an Primärpartikeln je nach Verwendung des Skalierungsfaktors oder der Anzahl an Primärpartikeln aus der geometrischen Betrachtung. Dementsprechend variieren auch die erzielten Aggregatgrößen aus der TDM-Simulation, wobei unter Verwendung des Skalierungsfaktors z , und damit verbunden der Wertigkeit des Korrekturfaktors von eins, der

Tabelle 4.9.: Eingabeparameter für die Modellierung der Aggregatstruktur mit Hilfe der TDM.

Eingabeparameter	Einheit	GT	KS	CP	MX
$d_{p,SAXS}$	[nm]	20,8	19,8	11,9	5,8
D_{mf}	[-]	1,95	2,07	1,85	2,23
z	[-]	41	54	111	1093
N_{pp}	[-]	39	49	281	1789
\tilde{k}_f	[-]	0,92	0,88	2,28	1,63

Aggregatdurchmesser unterschätzt wird. Für die folgenden Simulationen wurde aufgrund der hohen Übereinstimmung zu dem Messdaten die Anzahl an Primärpartikeln auf Basis der geometrischen Betrachtung N_{pp} berücksichtigt.

Eine Darstellung der berechneten Aggregatstrukturen mit der Anzahl an Primärpartikeln N_{pp} ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Für die Proben *GT* und *KS* ergeben sich aufgrund der Werte des Vorfaktors nahe eins und einer fraktalen Dimension von annähernd zwei scheibenförmige Aggregate. Die Proben *CP* und *MX* bilden trotz ähnlicher Werte für die fraktale Dimension aufgrund von Werten für den Vorfaktor über eins tendenziell kugelförmige Aggregatstrukturen aus. Eine Aussage über die Realitätsnähe der Aggregatstruktur erlaubt diese Messgröße alleine jedoch nicht. Aufgrund der hohen Agglomerationsneigung der Aggregate untereinander sind zudem optische Vergleiche der Aggregatstruktur, beispielsweise mit Hilfe von REM-Aufnahmen, nur mit Einschränkungen möglich. Für einen optischen Vergleich der Struktur eines einzelnen Aggregates fehlt es somit an geeigneten Messsystemen.

4.2.4. Erzeugung von Haufwerksstrukturen

Eine Möglichkeit Informationen über die Eigenschaften der Aggregate zu gewinnen, besteht in der Auswertung der Haufwerkseigenschaften. Hierzu wurde eine Haufwerksstruktur bestehend aus den Aggregaten aus der TDM mit Hilfe der *Diskreten Elemente Methode* (DEM) erzeugt.

Tabelle 4.10.: Aggregatdurchmesser aus der TDM $d_{a,TDM}$ sowie Referenzwerte auf Basis der CPS-Scheibenzentrifuge und der Röntgenkleinwinkelstreuung.

Messgröße	Einheit	GT	KS	CP	MX
$d_{a,TDM,z}$	[nm]	139,2	136,6	92,2	101,7
$d_{a,TDM,N_{pp}}$	[nm]	135,3	130,2	152,4	127,6
$d_{a,CPS}$	[nm]	120,4	116,2	107,3	133,2
$d_{a,SAXS}$	[nm]	135,4	134,6	163,1	126,8

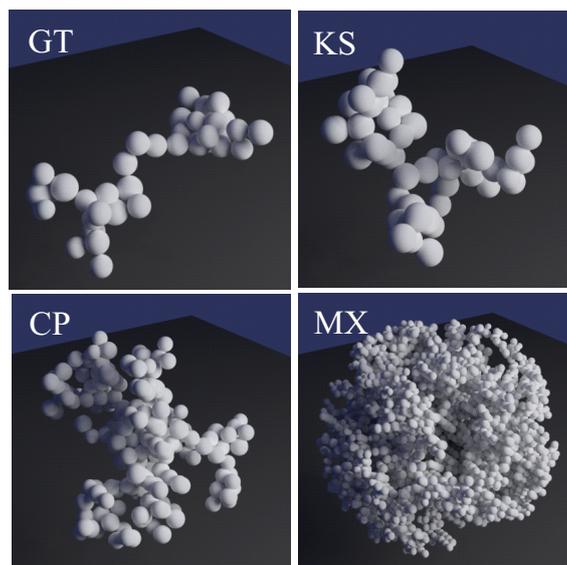


Abbildung 4.9.: Modellierung der Aggregate aus gefällter Kieselsäure mithilfe der TDM.

Charakteristisch für die DEM ist eine diskrete mathematische Beschreibung einzelner Objekte, sodass eine Betrachtung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Körpern möglich ist. Gegenüber klassischen Anwendungsfällen der DEM besteht die Besonderheit hier in der Verwendung von Aggregaten anstelle von Einzelpartikeln als elementare Einheit. Mit Hilfe der Software LIGGGHTS[©] wird hierzu eine Box mit Kantenlänge von $1\ \mu\text{m}$, einer Höhe $3\ \mu\text{m}$ und periodischen Randbedingungen an den Seiten erstellt. Die Aggregate werden statistisch verteilt in Position und Rotation im oberen Drittel der Box erzeugt. Mit Hilfe einer schubweisen Erzeugung der Aggregate wird ein quasi-kontinuierlicher Strom an Aggregaten bei kurzen Rechenzeiten erreicht. Von einer Aufprägung weiterer Kräfte außer der Gewichtskraft oder einer nachträglichen Verdichtung der Haufwerksstruktur durch einen Stempel oder Konsolidierung durch einen Vibrationseintrag wurde an dieser Stelle bewusst abgesehen. Die Abbildung 4.10 zeigt am Beispiel der Probe *GT* die Ausbildung eines Haufwerkes auf Basis der DEM. Die einzelnen Abbildungen wurden mit der Software Paraview[©] erstellt. Für hier gezeigte Simulation wurden 5000 Aggregate aus 83961 Primärpartikeln generiert und schubweise der Box zugeführt. Die Bild *I* zeigt die Erzeugung des ersten Schubes an Aggregaten in der ansonsten leeren Box. Das Bild *II* zeigt den quasi-kontinuierlichen Strom an Aggregaten zwischen dem ersten und dem zweiten Schub. Die Auswertung der Haufwerkeigenschaften erfolgt am Ende der Sedimentation aller Partikel (Bild *III*).

Eine Diskretisierung der Aggregatgrößenverteilung aus den Daten der CPS-Scheibenzentrifuge erlaubt die Untersuchung des Einflusses der Dispersität der Aggregatdurchmesser auf die Haufwerksstruktur. Ausgehend von einer mittleren Aggregatgröße aller Proben von etwa $120\ \text{nm}$ wurden Aggregate der einzelnen Proben mit Durchmessern zwischen 50 und $300\ \text{nm}$ in $50\ \text{nm}$ Schritten mit Hilfe der TDM erzeugt und entsprechend ihrer Häufigkeit in der Probe gewichtet. Eine detaillierte Auflistung der für die Simulation benötigten normierten Dichteverteilung q_{nor}

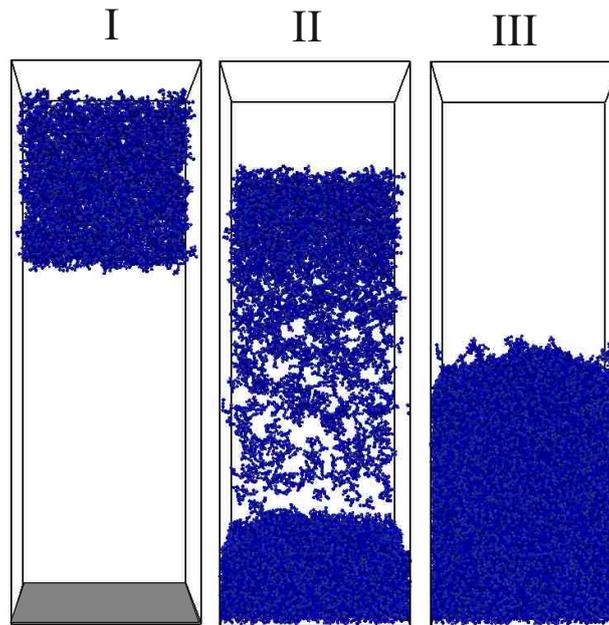


Abbildung 4.10.: Modellierung einer Haufwerksstruktur von Aggregaten aus gefällter Kieselsäure mithilfe der DEM. Bild *I*: Erzeugung des ersten Schubes an Aggregaten in der ansonsten leeren Box. Bild *II*: Quasi-kontinuierlicher Strom an Aggregaten zwischen dem ersten und dem zweiten Schub. Bild *III*: Haufwerk nach der Sedimentation aller Aggregate.

ist im Anhang A5 gegeben. Die Schüttdichte der erzeugten Haufwerke für den monodispersen und polydispersen Fall berechnet sich aus dem Verhältnis des Volumens aller Primärpartikel in der Box bezogen auf das Volumen der Box mit einer Höhe von $0,25 \mu\text{m}$. Für die Dichte der Primärpartikel wurde, analog zu den vorherigen Berechnungen, ein Wert von $2,1 \text{ g cm}^{-3}$ berücksichtigt. Eine detaillierte Auflistung der gewonnenen Ergebnisse aus der DEM-Simulation für den monodispersen und den polydispersen Fall sowie Vergleichswerte aus der Bestimmung der Schüttdichte mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie nach Beaufschlagung mit 30 bar Druck sind in Tabelle 4.11 gegeben. Gegenüber den Ergebnissen aus der experimentellen Bestimmung der Schüttdichte weisen die Simulationen keine einheitliche Tendenz auf. Während für den monodispersen Fall die Schüttdichten für die Proben *GT* und *KS* über den gemessenen Werten liegen, so sind die Werte der Proben *CP* und *MX* zu niedrig. Bei Aggregaten mit wenigen Primärpartikeln pro Aggregat wird die Schüttdichte somit überschätzt, bei Aggregaten mit vielen Primärpartikeln hingegen unterschätzt. Für alle Proben nimmt die Schüttdichte für den polydispersen Fall zu. Bei der Probe *CP* übertrifft der Wert für die Schüttdichte in Folge sogar leicht die experimentell ermittelte Schüttdichte. Im Falle der Probe *MX* könnte die Ursache in einer unvollständigen Abbildung der Dispersität der Aggregatgrößenverteilung, insbesondere für Aggregate mit Durchmessern über $0,3 \mu\text{m}$, liegen. Für die Proben *GT* und *KS* kann die Aggregatgrößenverteilung nicht als Begründung für die Abweichung in der Schüttdichte herangezogen werden, da hier bereits für den monodispersen Fall ein zu hoher Wert vorliegt.

Tabelle 4.11.: Vergleich der Schüttdichten aus den DEM-Simulationen sowie aus der Quecksilberporosimetrie nach Beaufschlagung mit 30 bar Druck.

Methode	GT	$\rho_{\text{Schütt}} [\text{g cm}^{-3}]$		
		KS	CP	MX
DEM, monodispers	0,463	0,373	0,204	0,127
DEM, polydispers	0,581	0,426	0,298	0,175
Hg (30bar)	0,262	0,326	0,278	0,255

4.2.5. Bestimmung der Porengrößenverteilung im Haufwerk

Die Berechnung der Porengrößenverteilung in Haufwerken bedient sich eines am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik erarbeiteten Algorithmus, welcher auf Grundlage der *Lattice Boltzmann Methode* (LBM) eine Häufigkeitsverteilung von sich nicht überschneidenden, kugelförmigen Poren innerhalb eines gegebenen Haufwerkes errechnet [141, 142]. Der Algorithmus bestimmt für jeden einzelnen Gitterpunkt des Haufwerks einen maximalen Porendurchmesser für eine sphärische Pore. Sich überlappende Poren sowie Poren, welche mit der Aggregatstruktur interagieren, werden soweit im Radius verkleinert, bis keine Berührungspunkte mehr existieren. Das untersuchte Volumen betrachtet eine Höhe von $0,25 \mu\text{m}$ über dem Boden. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilungen mittels LBM (rote Balken) mit gemessenen Porengrößenverteilung aus der Quecksilberporosimetrie (schwarze Punkte) sind in Abbildung 4.11 gegeben. Die Proben für die Messung der Quecksilberporosimetrie wurde zuvor mit 30 bar Druck beaufschlagt. Die Auswertung der Porengrößenverteilung mit Hilfe des LBM-Algorithmus sind der Tabelle 4.12 zu entnehmen. Hierbei ergibt sich für alle Proben eine mittlere Porengröße im Bereich von 11,3 bis 21,3 nm. Bei den Proben *GT* und *KS* liegen die Werte leicht unter den gemessenen Porengrößenverteilungen mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie. Die Werte für die Proben *CP* und *MX* weisen einen größeren Porendurchmesser auf und entsprechen dabei eher den Werten aus der Stickstoffadsorption, was auf vorwiegend sphärische Poren in den Haufwerken schließen lässt. Auffällig ist, dass bei allen Proben ab einem Porendurchmesser von 50 nm keine Poren im Haufwerk mehr vorliegen. Betrachtet man die Gesamtzahl an Poren, die für die jeweiligen Schüttungen mithilfe des Algorithmus gefunden wurden, so zeigt sich eine eindeutige Tendenz zu einer höheren Anzahl an Poren im Haufwerk bei kleineren Primärpartikelgrößen. Die Proben *GT* und *KS* besitzen mit 1369 und 1462 Poren nur einen Anteil von 22 % der Probe *CP* (5984 Poren) und nur 7 % der Probe *MX* (20 922 Poren). Abbildung 4.12 gibt ergänzend zum Porendurchmesser die Position jeder gefundenen Pore als eine rote Kugel an. Die Kugeln repräsentieren dabei nur die Position der Poren und geben keine Auskunft über deren Größe. Im oberen Teil der Box sind die Poren für alle untersuchten Proben annähernd gleich verteilt zu finden. Je nach Probe lassen sich

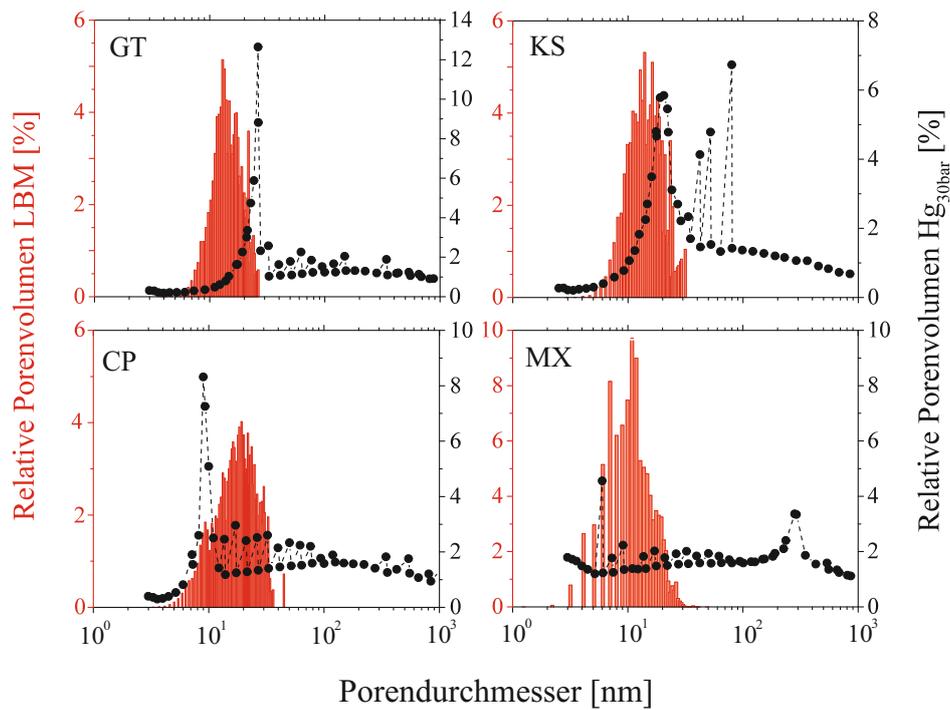


Abbildung 4.11.: Vergleich der Porengrößenverteilungen mittels LBM (rote Balken) mit den gemessenen Porengrößenverteilungen aus der Quecksilberporosimetrie (schwarze Punkte). Die Proben für die Messung der Quecksilberporosimetrie wurden zuvor mit 30 bar Druck beaufschlagt.

jedoch in der Nähe des Bodens Bereiche mit auffällig verminderter Porendichte erkennen. Aufgrund des nicht durchlässigen Bodens sind hier Inhomogenitäten in der Sedimentstruktur zu erwarten, die vermehrt zur Ausbildung länglicher Poren führen. Diese Poren können jedoch mit dem verwendeten Annahme sphärischer Poren nicht hinreichend erfasst werden. Dieser Effekt könnte eine Erklärung für das Fehlen von Poren größer 50 nm in der Haufwerksstruktur liefern. Dass ein Haufwerk auf Grundlage der computergestützten Aggregat- und Haufwerksbildung realitätsnah abzubilden ist, zeigt die hohe Übereinstimmung in der Porengrößenverteilung zwischen Simulation und Messung.

Tabelle 4.12.: Mittlere Porengröße aus der LBM-Simulation. Als Vergleich dient die mittlere Porengröße aus der Quecksilberporosimetrie und der Stickstoffadsorption.

Messgröße	Einheit	GT	KS	CP	MX
$d_{Pore,LBM}$	[nm]	13,8	15,2	21,3	11,3
$d_{Pore,Hg,30bar}$	[nm]	21,5	19,4	9,8	5,9
$d_{Pore,BJH,30bar}$	[nm]	36,9	42,0	32,8	15,0

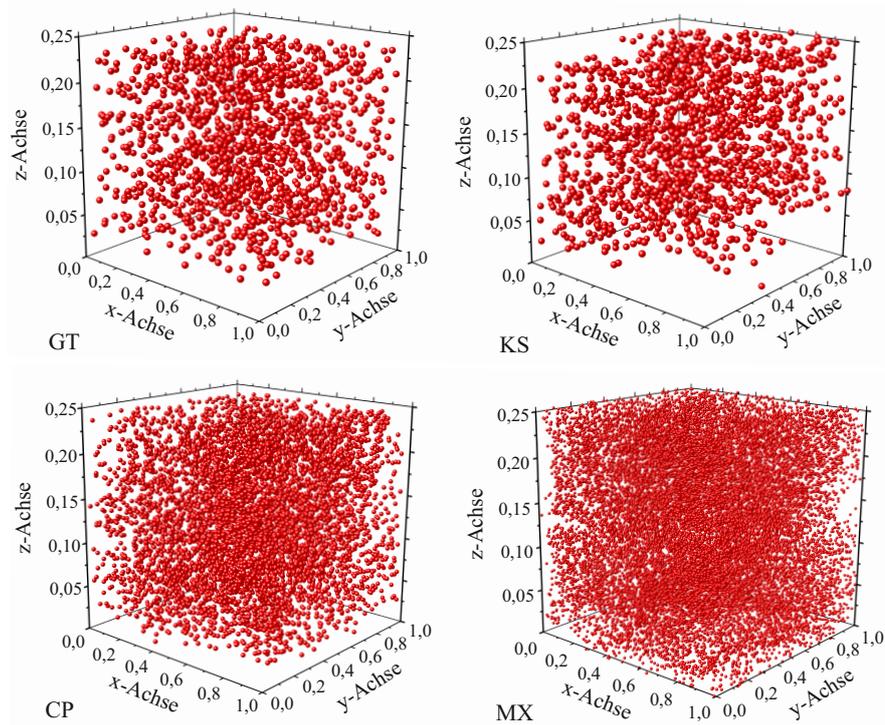


Abbildung 4.12.: Position der einzelnen Poren (rote Kugeln) im Haufwerk für die verschiedenen Proben.

4.3. Einfluss der Porengrößenverteilung auf die Wärmeleitfähigkeit von Vakuuminisulationspanelen

Die grundlegende Eigenschaft von Dämmmaterialien beruht auf einer hoch porösen Struktur für eine möglichst niedrige Wärmeleitfähigkeit bei geringem Eigengewicht. Expandierte Kunststoffe aus Polystyrol (EPS) stellen dabei seit langem eine fast unübertroffene Materialkombination dar. Mit einer Dichte von unter $0,05 \text{ g cm}^{-3}$ und einer Wärmeleitfähigkeit von unter $0,035 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ finden sie sich daher in fast allen Anwendungsbereichen des täglichen Lebens wieder. [143] Zwei entscheidende Faktoren begrenzen jedoch schon jetzt, und in der Zukunft noch deutlich verstärkt, deren Einsatz. Zum einen ist dies deren leichte Entflammbarkeit, was ihren Einsatz für Gebäudeisierungen nur noch bedingt zulässt. Zum anderen benötigt deren Herstellung fossile Rohstoffe, was sie zudem schlecht biologisch abbaubar macht. Daher gibt es seit langem ein Bestreben neue Materialsysteme herauszuarbeiten, welche die strukturellen Vorteile von expandierten Kunststoffen, jedoch nicht deren Nachteile besitzen. [144, 145]

Pyrogene Kieselsäure stellt aufgrund ihrer niedrigen Schüttdichte eine interessante Alternative dar und ist bereits als Füllmaterial für Dämmplatten kommerziell erhältlich. Der vergleichsweise hohe Preis der pyrogenen Kieselsäure erschwert jedoch die Erschließung vieler Anwendungsgebiete. Die Struktur von gefällter Kieselsäure ist der von pyrogener Kieselsäure nicht unähnlich und bietet eine Möglichkeit, die Herstellungskosten deutlich zu senken. Beide Materialsysteme besitzen Wärmeleitfähigkeiten bei Umgebungsbedingungen von etwa $0,025$ bis $0,04 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [146]. Ein Grund für die niedrige Wärmeleitfähigkeit der Haufwerksstrukturen ist deren hohe Porosität. Aufgrund der wenigen Kontaktstellen zwischen den einzelnen Aggregaten ist die Feststoffwärmeleitfähigkeit äußerst gering ausgeprägt. Eine Verminderung des Druckes in der Haufwerksstruktur bietet zudem die Möglichkeit die Wärmeleitfähigkeit weiter herabzusetzen. Dieser als *Knudsen*-Effekt bekannte Mechanismus besagt, dass die Gaswärmeleitfähigkeit in Poren vernachlässigt werden kann, sobald die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle den Porendurchmesser überschreitet [147–149]. Bei Anlegen eines Vakuums kann somit der Anteil der Gaswärmeleitung fast vollständig vernachlässigt werden. Dieses Prinzip verhilft Vakuuminisulationspanelen (VIPs) zu effektiven Wärmeleitfähigkeiten von weniger als $0,01 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [150]. Die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit des Druckes $L(p)$ berechnet sich aus der Boltzmann-Konstanten k_B , der absoluten Temperatur T_{abs} , dem Durchmesser eines Gasmoleküls d_{GM} und dem Druck p zu [151]:

$$L(p) = \frac{k_B T_{abs}}{\sqrt{2} \pi d_{GM}^2 p}. \quad (4.12)$$

Fasst man die konstanten Größen zusammen, so ergibt sich eine Proportionalität zwischen der mittleren freien Weglänge und dem Druck von $L \approx 1/p$. Je niedriger also der Druck im Haufwerk ist, desto größer darf der maximale Porendurchmesser sein, sodass ein *Knudsen*-Effekt vorliegt. Ein partieller *Knudsen*-Effekt liegt bei nanoskaligen Poren bereits bei vergleichsweise

geringen Unterdrücken vor. Für einen vollständigen *Knudsen*-Effekt werden für Luft hingegen Drücke von unter 10^{-4} bar benötigt. Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in Haufwerken aus gefällter Kieselsäure auf Grundlage der Porengrößenverteilung ist ein Schwerpunkt der Arbeit von Sonnicks et al. Insbesondere die Verwendung eines Kopplungsfaktors, welcher einen Zusammenhang zwischen der Feststoff- und der Gaswärmeleitung gibt, erlaubte eine Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in hoher Übereinstimmung zu den Messwerten. Hinsichtlich der Methodik sowie der zugrundeliegenden Theorie der Wärmeübertragung in Haufwerken sei auf die entsprechenden Publikationen verwiesen ([152, 153]). Je nach untersuchter Kieselsäure zeigten sich jedoch feine Unterschiede in den Verläufen der gemessenen und berechneten Wärmeleitfähigkeiten. Da die Unterschiede bei verschiedenen Drücken auftraten, scheint ein systematischer Fehler ausgeschlossen. Wahrscheinlicher dagegen ist, dass die Porengrößenverteilung aus der Quecksilberporosimetrie die tatsächliche Porengrößenverteilung nicht vollständig abbilden kann. Im Fokus liegen dabei die kleinen Poren, da für deren Befüllen mit Quecksilber hohe Drücke erforderlich sind, welche zu Konsolidierungseffekten im Haufwerk führen können.

Die Auswertung von Haufwerken aus der DEM-Simulation bietet eine Möglichkeit, die Porengrößenverteilung nanoskopischer Poren numerisch zu ermitteln. Eine komplette Abbildung der Porenstruktur ist aufgrund des Fehlens der Poren größer 50 nm nicht möglich. Eine Kombination der Porengrößenverteilungen aus der Simulation und der Quecksilberporosimetrie bietet hingegen die Möglichkeit, die Nachteile der jeweiligen Methode auszugleichen. Die Porengrößenverteilung aus der Simulation ist dabei entsprechend der Häufigkeit der kleinen Poren aus der Quecksilberporosimetrie gewichtet. Da die Beaufschlagung mit Druck keinen Einfluss auf die Porengrößenverteilung kleiner 200 nm besitzt, wird im folgenden der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit beispielhaft an Proben nach einer Druckbeanspruchung von 5 bar betrachtet. Abbildung 4.13 vergleicht die kombinierte Porengrößenverteilung (rot) mit der aus der Quecksilberporosimetrie erhaltenen Porengrößenverteilung (schwarz) für Poren kleiner 10^3 nm. Bei der Probe *GT* wird der Peak aus der Quecksilberporosimetrie durch einen breiteren Peak bei kleineren Porengrößen ersetzt. Bei den Proben *CP* und *MX* ist ein gegenteiliger Effekt zu beobachten. Hier führt die Kombination der Porengrößenverteilungen zu einem Peak bei größeren Porendurchmessern als von der Quecksilberporosimetrie bestimmt. Eine Verschiebung des Peaks hin zu kleineren Porendurchmessern lässt auf Poren unterhalb der signifikanten Porengröße von etwa 30 nm schließen, die jedoch zeitgleich, und somit bei gleichem Druck mit Quecksilber befüllt werden. Das Auftreten eines Peaks bei größeren Porendurchmessern deutet auf Poren hin, die annähernd oder vollständig umschlossen sind, so dass ein Auffüllen der Poren mit Quecksilber nicht möglich ist. Bei der Probe *KS* decken sich die Verläufe der kombinierten Porengrößenverteilung und der Porengrößenverteilung aus der Quecksilberporosimetrie, so dass für kleine Porendurchmesser ein realitätsnahes Haufwerk wiedergegeben wird.

In Abbildung 4.14 gibt den Verlauf der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten (graue Kurve) über dem Druck wieder und vergleicht diese mit den berechneten Verläufe aus der kombinierten (rote Kurve) und aus der Quecksilberporosimetrie erhaltenen Porengrößenverteilung (schwarze Kurve). Betrachtet man zunächst die Verläufe der gemessenen Werte, so ergeben sich für alle

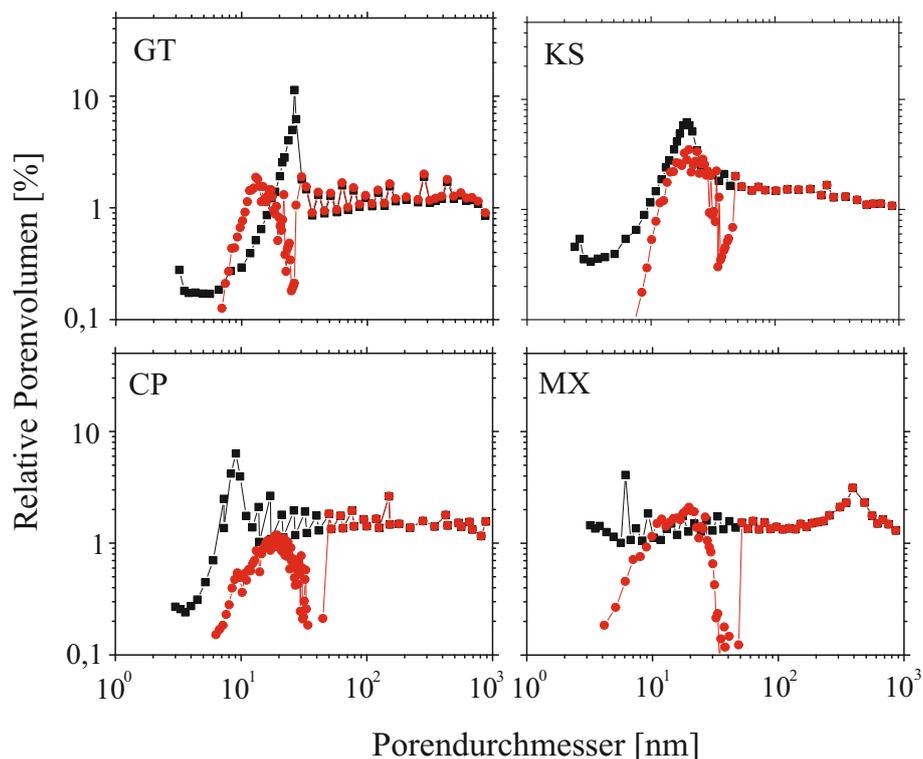


Abbildung 4.13.: Vergleich der kombinierten Porengrößenverteilung (rot) mit der aus der Quecksilberporosimetrie erhaltenen Porengrößenverteilung (schwarz) für Poren kleiner 10^3 nm. Die Probe für die Quecksilberporosimetrie wurden zuvor mit 5 bar Druck beaufschlagt.

Proben sehr ähnliche Kurvenverläufe. Für niedrige Drücke ergeben sich Wärmeleitfähigkeiten von unter $0,008 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, wobei die Wärmeleitfähigkeit der Proben *CP* und *MX* etwas unter denen der Proben *GT* und *KS* liegt. Die niedrigen Werte beschreiben eindeutig den Einfluss des *Knudsen*-Effektes auf die Wärmeleitfähigkeit. Die verbleibende Wärmeleitfähigkeit besitzt nur noch Anteile aus der Feststoffwärmefähigkeit und der Strahlungswärme. Bei höheren Drücken nimmt die Wärmeleitfähigkeit zunächst linear, ab einem Druck von etwa 50 mbar exponentiell zu und erreicht bei Umgebungsdruck Werte von etwa $0,03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Hinsichtlich des Einflusses der kombinierten Porengrößenverteilung auf den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit zeigt sich für die Proben *GT*, *CP* und *MX* eine bessere Annäherung an die Messdaten. Bei der Probe *GT* und *MX* betrifft dies den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit zwischen 1 und 100 mbar. Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit auf Basis der Porengrößenverteilung aus der Quecksilberporosimetrie liegt über den gemessenen Werten. Die überschätzte Wärmeleitfähigkeit bei niedrigen Drücken kann durch die kombinierte Porengrößenverteilung nach unten korrigiert werden. Für die Proben *KS* und *CP* liegt der Verlauf der gemessenen Wärmeleitfähigkeit über den berechneten Werten. Dies lässt große Poren im Haufwerk vermuten, die durch die Quecksilberporosimetrie nicht hinreichend genug abgebildet wurden. Ein Beispiel hierfür könnte eine Konsolidierung des Haufwerkes während der Intrusion des Quecksilbers sein. Da die Porengrößenverteilung bei großen Poren auch Bestandteil der kombinierten Porengrößenverteilung ist, überträgt

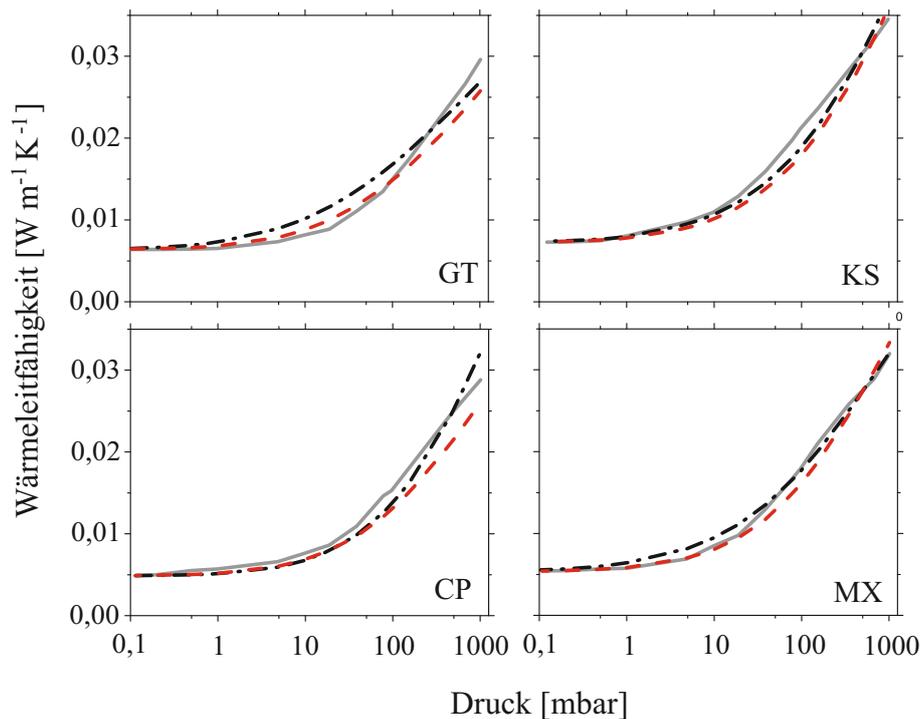


Abbildung 4.14.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit über dem Druck (grau) sowie berechnete Werte auf Grundlage einer Porengrößenverteilung aus der Quecksilberporosimetrie (schwarz) und einer Kombination aus Simulations- und Messdaten (rot) (nach [152, 153]).

sich der Effekt auch auf diesen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit. Zudem ist eine Tendenz zum Abflachen der Steigung bei hohen Drücken zu beobachten, wodurch sich der Verlauf der Kurve zumeist besser an die Steigung der Messdaten anpasst. Für die Probe *KS* liegt bereits eine hohe Übereinstimmung im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit auf Basis der Porengrößenverteilung aus der Quecksilberporosimetrie vor. Da bei dieser Probe kaum Unterschiede bei der Porengrößenverteilung für kleine Poren zwischen der Quecksilberporosimetrie und der Modellierung besitzt, liegen auch die Kurven der Wärmeleitfähigkeit sehr nahe beieinander.

Eine bessere Annäherung der berechneten an die gemessenen Verläufe der Wärmeleitfähigkeit über dem Restdruck im Haufwerk zeigt, dass durch die Verwendung eines numerische Ansatz zur Bestimmung der Aggregat- und Haufwerksstruktur Aussagen über ein reales Haufwerke möglich sind, die messtechnisch nicht zur Verfügung stehen. Im Hinblick auf die Porengrößenverteilung innerhalb des Haufwerkes betrifft dies insbesondere nanoskalige Poren kleiner 100 nm. Den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit beeinflussen sie jedoch über den gesamten Druckbereich. Um die Wärmeleitfähigkeit der Vakuuminisationspanele bei Normaldruck zu senken, müsste der Anteil an großen Poren im Haufwerk reduziert werden. In diesem Größenbereich unterscheiden sich die hier untersuchten Proben trotz ihrer sehr unterschiedlichen Aggregatstruktur nur geringfügig.

4.4. Zusammenfassung

Mit der Motivation einer realitätsnahen computerunterstützten Beschreibung der Haufwerksstruktur von gefällter Kieselsäure liegt der Schwerpunkt dieses Kapitels in der Charakterisierung und Modellierung der Aggregatstruktur. Die Kenntnis der Porengrößenverteilung im Haufwerk erlaubt Aussagen über die Leistungsfähigkeit der Materialien für einen Einsatz in Vakuumisolationspanelen. Zusammenfassend lässt sich dabei folgendes festhalten:

- Die untersuchten Aggregate aus Kieselsäure besitzen mit einer fraktalen Dimension von annähernd zwei eine überwiegend scheibenförmige, 2D-artige Struktur mit etwa 120 nm Größe. Die Primärpartikelgröße variiert je nach Probe zwischen 5 und 18 nm und formt dabei Aggregate mit weniger als 50 bis zu 2000 Primärpartikeln. Die Schüttdichte in ihrer kompaktesten Form liegt im Bereich von $0,26 \text{ g cm}^{-3}$ und wird bei einem Pressdruck von 30 bar erreicht. Bei einer Probe kommt es infolge der Druckbelastung zu einer Konsolidierung des Haufwerkes aufgrund von Aggregatbruch. Die Porosität der Haufwerke erreicht für alle Proben Werte knapp unter 90 %. Abweichungen in den Messergebnissen der Quecksilberporosimetrie und der Stickstoffadsorption lassen größere Hohlräume im Haufwerk vermuten, die nicht für die Quecksilberporosimetrie zugänglich sind.
- Je nach gewähltem Ansatz und Messtechnik zur Bestimmung der Primärpartikel- und Aggregatgrößen variiert die Anzahl an Primärpartikeln innerhalb einer Probe. Für Aggregate mit einem Verhältnis der Aggregatgröße zur Primärpartikelgröße von etwa sieben zu eins, wie bei den Proben *GT* und *KS*, werden für den Skalierungsfaktor z und die Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat N_{pp} nach der geometrischen Betrachtung fast übereinstimmende Werte erzielt. Für diesen Fall nimmt der spezifische Vorfaktor der fraktalen Dimension \tilde{k}_f einen Wert nahe eins an. Je kleiner der Primärpartikel- zum Aggregatdurchmesser ist, desto mehr weichen die Werte für die Anzahl an Primärpartikeln voneinander ab. Die Folge sind Werte für den Vorfaktor der fraktalen Dimension von deutlich über eins. Obwohl der Vorfaktor häufig in Kombination mit der fraktalen Dimension D_{mf} bestimmt wird, ist ein Einfluss der fraktalen Dimension auf den Wert des Vorfaktors nicht ersichtlich. Eine Modellierung der Aggregatstruktur mit Hilfe der TDM ergibt für die Proben *GT* und *KS* bei einer fraktalen Dimension von annähernd zwei scheibenförmige Aggregate. Die Proben *CP* und *MX* bilden trotz ähnlicher Werte für die fraktale Dimension aufgrund von Werten für den Vorfaktor deutlich über eins tendenziell kugelförmige Aggregatstrukturen aus. Die DEM-Simulation der Haufwerksstruktur weist für Kieselsäuren mit wenigen Primärpartikeln pro Aggregat eine leicht erhöhte Schüttdichte gegenüber den Messdaten auf. Insbesondere in Randbereich zeigt sich vermehrt das Auftreten von länglichen Poren. Bei Aggregaten mit vielen Primärpartikeln wird die Schüttdichte hingegen unterschätzt. Die Auswertung der Porengrößenverteilung mit Hilfe des LBM Algorithmus ergibt eine mittlere Porengröße im Bereich von 11,3 bis 21,3 nm.

Bei den Proben *GT* und *KS* liegen die Werte leicht unter den gemessenen Porengrößenverteilungen mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie. Die Werte für die Proben *CP* und *MX* weisen einen größeren Porendurchmesser auf und entsprechen dabei eher den Werten aus der Stickstoffadsorption. Dieses Verhalten deutet auf vorwiegend sphärische Poren in den Haufwerken hin, wohingegen bei den Proben *GT* und *KS* analog zur Auswertung der Simulationsdaten tendenziell längliche Porensysteme vermutet werden.

- Eine bessere Annäherung der berechneten an die gemessenen Verläufe der Wärmeleitfähigkeit über dem Restdruck im Haufwerk durch eine Kombination aus Mess- und Simulationsdaten zeigt, dass durch die Verwendung eines numerischen Ansatzes zur Bestimmung der Haufwerksstruktur Aussagen über ein reales Haufwerk möglich sind, die messtechnisch nicht zur Verfügung stehen. Im Hinblick auf die Porengrößenverteilung innerhalb des Haufwerkes betrifft dies insbesondere nanoskalige Poren kleiner 100 nm. Den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit beeinflussen sie jedoch über den gesamten Druckbereich. Um die Wärmeleitfähigkeit der Vakuumisulationspanele bei Normaldruck zu senken, müsste der Anteil an großen Poren im Haufwerk reduziert werden. In diesem Größenbereich unterscheiden sich die hier untersuchten Proben trotz ihrer sehr unterschiedlichen Aggregatstruktur nur geringfügig.

5. Zusammenfassung

Der Porosität von nanoskaligem Silika kommt in vielen Anwendungsfällen eine besondere Rolle zu, da diese maßgeblich zur Leistungsfähigkeit der Produkte beiträgt. Die Entstehung von porösen Strukturen in Silika-Nanopartikeln ist dem Partikelbildungsprozess zuzuordnen. Das Augenmerk liegt auf der Erarbeitung geeigneter Synthesebedingungen für die Auflösung der relevanten Vorgänge bei der Ausbildung poröser Strukturen. Eine Charakterisierung und Modellierung der Aggregatstruktur bildet dabei die Grundlage für eine realitätsnahe Beschreibung der Sedimentstruktur von gefällter Kieselsäure. Die vorliegende Arbeit adressiert den Entstehungsprozess von porösen Strukturen in Silika-Nanopartikeln und Haufwerken aus gefällter Kieselsäure. Die Grundlage für eine Aussage über die genannten Aspekte bilden Messtechniken mit unterschiedlichen Prinzipien, um charakteristische Größen von Partikeln und Haufwerken in verschiedenen Strukturdimensionen aufzulösen.

Ethanolamin besitzt bei einer vierfach höheren katalytischen Aktivität gegenüber Ammoniak ähnliche Wachstumsmechanismen zu bekannten Modellen der klassischen Stöber-Synthese. Höhere Wachstumsgeschwindigkeiten führen zu kleineren Partikelgrößen bei gleichzeitig größeren inneren Oberflächen. Auswertungen der Stickstoffadsorption und der Röntgenkleinwinkelstreuung weisen eine signifikante Anzahl an Poren im Größenbereich kleiner 2 nm im Inneren der Partikel nach. Wohingegen SAXS-Messungen Porenstrukturen auch bei niedrigeren Reaktionstemperaturen detektieren, hängt deren Zugänglichkeit für die Stickstoffadsorption maßgeblich von der Reaktionstemperatur ab. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen steigt der Einfluss einer inneren Nachverdichtung auf die Partikelstruktur, wodurch die für eine Stickstoffadsorption zugängliche Oberfläche abnimmt. Zeitaufgelöste TEM-Aufnahmen und eine Nachverfolgung der Änderung der charakteristischen Wellenlänge mit Hilfe der UV-Vis Spektroskopie bestätigen die Existenz einer sprunghaften Abnahme in der Partikelgröße innerhalb der ersten Minuten der Reaktion. Eine Korrelation der Messdaten aus der UV-Vis Spektroskopie und der SAXS-Messungen verdeutlichen den zeitlichen Zusammenhang zwischen der Änderung der Partikelgröße und der Partikeldichte. Das schwache Streuverhalten vor der Abnahme in der Partikelgröße bestärkt die Annahme von Mikrogel-Clustern, die zwar ein Absorptionsverhalten, aber aufgrund ihrer geringen Dichte gegenüber dem umgebenden Medium, kein ausgeprägtes Streuverhalten aufweisen. Entscheidend für die Entstehung einer großen und von außen zugänglichen inneren Oberfläche ist somit der Prozess der Nachverdichtung vor dem Partikelkollaps. Das anschließende Partikelwachstum scheint hingegen weder die vorhandenen Strukturen aufzufüllen, noch eine nennenswerte Oberfläche zu erzeugen.

Gegenüber der Ausbildung poröser Strukturen in Partikeln während der Partikelbildung liegt der Fokus in der Entstehung poröser Haufwerke in der Ausbildung des Schüttgutes selbst. Die untersuchten Aggregate aus Kieselsäure besitzen bei einer Größe von etwa 120 nm und einer fraktalen Dimension von annähernd zwei eine scheiben- bis kugelförmige Struktur. Die Primärpartikelgröße variiert je nach Kieselsäure zwischen 5 und 18 nm und formt dabei Aggregate mit weniger als 50 bis zu 2000 Primärpartikeln. Aggregate bestehend aus wenigen dutzend Primärpartikeln neigen zur Ausbildung von scheibenförmigen Aggregaten. Demgegenüber bilden Aggregate aus mehr als 100 Primärpartikeln trotz ähnlicher Werte für die fraktale Dimension tendenziell kugelförmige Aggregatstrukturen aus. Die berechnete Haufwerksstruktur weist für Kieselsäuren mit wenigen Primärpartikeln pro Aggregat eine leicht erhöhte Schüttdichte gegenüber den Messdaten auf. Insbesondere in Randbereich zeigt sich vermehrt das Auftreten von länglichen Poren. Bei Aggregaten bestehend aus vielen Primärpartikeln wird die Schüttdichte hingegen unterschätzt. Hier lassen sich vorwiegend sphärische Poren in den Haufwerken vermuten. Eine bessere Annäherung der berechneten an die gemessenen Verläufe der Wärmeleitfähigkeit über dem Restdruck im Haufwerk durch eine Kombination aus Mess- und Simulationsdaten zeigt, dass durch die Verwendung eines numerischen Ansatzes zur Bestimmung der Haufwerksstruktur Aussagen über ein reales Haufwerke möglich sind, die messtechnisch nicht zur Verfügung stehen. Im Hinblick auf die Porengrößenverteilung innerhalb des Haufwerkes betrifft dies insbesondere nanoskalige Poren kleiner 100 nm. Den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit beeinflussen sie jedoch über den gesamten Druckbereich. Um die Wärmeleitfähigkeit der Vakuumisolationspaneele bei Normaldruck zu senken, müsste der Anteil an großen Poren im Haufwerk reduziert werden. In diesem Größenbereich unterscheiden sich die hier untersuchten Proben trotz ihrer sehr unterschiedlichen Aggregatstruktur nur geringfügig.

Literatur

- [1] Green, D., Jayasundara, S., Lam, Y-F und Harris, M. „Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles: NMR and SAXS investigation“. In: *Journal of non-crystalline solids* 315.1 (2003), S. 166–179.
- [2] Iler, R. K. *The chemistry of silica*. Wiley, New York, 1979.
- [3] Brinker, C. J. und Scherer, G. W. „Sol-gel-glass: I. Gelation and gel structure“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 70.3 (1985), S. 301–322.
- [4] Mora, L. V., Taylor, A., Paul, S., Dawson, R., Wang, C., Taleb, W., Owen, J., Neville, A. und Barker, R. „Impact of silica nanoparticles on the morphology and mechanical properties of sol-gel derived coatings“. In: *Surface and Coatings Technology* 342 (2018), S. 48–56.
- [5] Chen, F., Hableel, G., Zhao, E. R. und Jokerst, J. V. „Multifunctional nanomedicine with silica: Role of silica in nanoparticles for theranostic, imaging, and drug monitoring“. In: *Journal of colloid and interface science* 521 (2018), S. 261–279.
- [6] Fouilloux, S., Désert, A., Taché, O., Spalla, O., Daillant, J. und Thill, A. „SAXS exploration of the synthesis of ultra monodisperse silica nanoparticles and quantitative nucleation growth modeling“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 346.1 (2010), S. 79–86.
- [7] Kecht, J., Schlossbauer, A. und Bein, T. „Selective Functionalization of the Outer and Inner Surfaces in Mesoporous Silica Nanoparticles“. In: *Chemistry of Materials* 20.23 (2008), S. 7207–7214.
- [8] Lin, Y.-S., Wu, S.-H., Hung, Y., Chou, Y.-H., Chang, C., Lin, M.-L., Tsai, C.-P und Mou, C.-Y. „Multifunctional Composite Nanoparticles: Magnetic, Luminescent, and Mesoporous“. In: *Chemistry of Materials* 18.22 (2006), S. 5170–5172.
- [9] Green, D. L., Lin, J. S., Lam, Y-F, Hu, M. Z. C., Schaefer, D. W. und Harris, M. T. „Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 266.2 (2003), S. 346–358.
- [10] Kurungot, S., Yamaguchi, T. und Nakao, S.-i. „Rh/ γ -Al₂O₃ Catalytic Layer Integrated with Sol-Gel Synthesized Microporous Silica Membrane for Compact Membrane Reactor Applications“. In: *Catalysis Letters* 86.4 (2003), S. 273–278.
- [11] Vacassy, R., Flatt, R. J., Hofmann, H., Choi, K. S. und Singh, R. K. „Synthesis of Microporous Silica Spheres“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 227.2 (2000), S. 302–315.

- [12] Klein, S., Thorimbert, S. und Maier, W. F. „Amorphous Microporous Titania – Silica Mixed Oxides: Preparation, Characterization, and Catalytic Redox Properties“. In: *Journal of Catalysis* 163.2 (1996), S. 476–488.
- [13] Lindberg, R., Sjöblom, J. und Sundholm, G. „Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 99.1 (1995), S. 79–88.
- [14] Rahman, I. A. und Padavettan, V. „Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites: a review“. In: *Journal of Nanomaterials* 2012 (2012), S. 8.
- [15] Li, X., Liu, K.-H., Wu, B., Sanchez-Diaz, L. E., Smith, G. S. und Chen, W.-R. „Scattering functions of yolk/shell particles“. In: *Journal of Applied Crystallography* 46.6 (2013), S. 1551–1557.
- [16] Fricke, J., Heinemann, U. und Ebert, H. P. „Vacuum insulation panels – From research to market“. In: *Vacuum* 82.7 (März 2008), S. 680–690.
- [17] Guinier, A. und Dexter, D. L. *X-ray Studies of Materials*. John Wiley & Sons Inc, 1963.
- [18] Guinier, A. und Fournet, G. „Small angle X-ray scattering“. In: *New York* (1955).
- [19] Moonen, J., Kruif, C. de und Vrij, A. „Determination of the structure factor for concentrated silica dispersions using small angle x-ray scattering I. Simulation“. In: *Colloid and Polymer Science* 266.11 (1988), S. 1068–1076.
- [20] Engel, M., Stühn, B., Schneider, J. J., Cornelius, T. und Naumann, M. „Small-angle X-ray scattering (SAXS) off parallel, cylindrical, well-defined nanopores: from random pore distribution to highly ordered samples“. In: *Applied Physics A* 97.1 (2009), S. 99–108.
- [21] Hammouda, B. „A new Guinier-Porod model“. In: *Journal of Applied Crystallography* 43.4 (2010), S. 716–719.
- [22] Glatter, O. „A new method for the evaluation of small-angle scattering data“. In: *Journal of Applied Crystallography* 10.5 (1977), S. 415–421.
- [23] Schmidt, P. „Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems“. In: *Journal of Applied Crystallography* 24.5 (1991), S. 414–435.
- [24] Glatter, O. und Kratky, O. *Small angle X-ray scattering*. Academic press, 1982.
- [25] Als-Nielsen, J. und McMorrow, D. *Elements of modern X-ray physics*. John Wiley & Sons, 2011.
- [26] Beaucage, G. „Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension“. In: *Journal of Applied Crystallography* 29.2 (1996), S. 134–146.
- [27] Beaucage, G. „Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering“. In: *Journal of Applied Crystallography* 28.6 (1995), S. 717–728.

- [28] Singh, M. A., Ghosh, S. S. und Shannon R. F., J. „A direct method of beam-height correction in small-angle X-ray scattering“. In: *Journal of Applied Crystallography* 26.6 (1993), S. 787–794.
- [29] Egerton, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer International Publishing, 2016.
- [30] Brunner, B. M. *Untersuchungen zur inneren Struktur von Hydrogelen aus N-Isopropylacrylamid mittels statischer Lichtstreuung*. 2005.
- [31] Brezesinski, G. und Mögel, H.-J. *Grenzflächen und Kolloide: physikalisch-chemische Grundlagen; mit 3 Tabellen*. Spektrum Akad. Verlag, 1993.
- [32] Koppel, D. E. „Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants“. In: *The Journal of Chemical Physics* 57.11 (1972), S. 4814–4820.
- [33] Babick, F., Schießl, K. und Stintz, M. „Characterization of pyrogenic powders with conventional particle sizing technique: I. Prediction of measured size distributions“. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 29.2 (2012), S. 104–115.
- [34] Gottwald, W. und Heinrich, K. H. *UV-VIS-Spektroskopie für Anwender*. Wiley-VCH, 1998.
- [35] Schmidt, W. *Optische Spektroskopie: Eine Einführung*. John Wiley & Sons, 2014.
- [36] Bechmann, W. und Bald, I. *Einstieg in die Physikalische Chemie für Naturwissenschaftler*. Springer, 2018.
- [37] Lowell, S. und Shields, J. E. *Powder surface area and porosity*. Bd. 2. Springer Science & Business Media, 2013.
- [38] Lerche, D. „Dispersion stability and particle characterization by sedimentation kinetics in a centrifugal field“. In: *Journal of Dispersion Science and Technology* 23.5 (2002), S. 699–709.
- [39] Europa, L. O. G. *HANDBUCH CPS-Scheibenzentrifuge*. CP Instruments.
- [40] Gregg, S. J., Sing, K. S. W. und Salzberg, H. W. „Adsorption surface area and porosity“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 114.11 (1967), S. 279C–279C.
- [41] Langmuir, I. „The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids.“ In: *Journal of the American chemical society* 39.9 (1917), S. 1848–1906.
- [42] Brunauer, S., Emmett, P. H. und Teller, E. „Adsorption of gases in multimolecular layers“. In: *Journal of the American chemical society* 60.2 (1938), S. 309–319.
- [43] Barrett, E. P., Joyner, L. G. und Halenda, P. P. „The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms“. In: *Journal of the American Chemical society* 73.1 (1951), S. 373–380.
- [44] Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. und Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Bd. 16. Springer Science & Business Media, 2012.

- [45] Rouquerol, J., Baron, G., Denoyel, R., Giesche, H., Groen, J., Klobes, P., Levitz, P., Neimark, A. V., Rigby, S. und Skudas, R. „Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 84.1 (2011), S. 107–136.
- [46] Niu, B., Zhou, Y., Wen, T., Quan, G., Singh, V., Pan, X. und Wu, C. „Proper functional modification and optimized adsorption conditions improved the DNA loading capacity of mesoporous silica nanoparticles“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 548 (2018), S. 98–107.
- [47] Zielinska, A., Pereira, I., Antunes, S., Veiga, F. J., Santos, A. C., Nowak, I., Silva, A. M. und Souto, E. B. „Mesoporous silica nanoparticles as drug delivery systems against melanoma“. In: *Design of Nanostructures for Theranostics Applications*. Elsevier, 2018, S. 437–466.
- [48] Moreira, A. F., Dias, D. R. und Correia, I. J. „Stimuli-responsive mesoporous silica nanoparticles for cancer therapy: a review“. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 236 (2016), S. 141–157.
- [49] Na, H.-K., Kim, M.-H., Park, K., Ryoo, S.-R., Lee, K. E., Jeon, H., Ryoo, R., Hyeon, C. und Min, D.-H. „Efficient functional delivery of siRNA using mesoporous silica nanoparticles with ultralarge pores“. In: *Small* 8.11 (2012), S. 1752–1761.
- [50] Yamada, H., Urata, C., Aoyama, Y., Osada, S., Yamauchi, Y. und Kuroda, K. „Preparation of colloidal mesoporous silica nanoparticles with different diameters and their unique degradation behavior in static aqueous systems“. In: *Chemistry of Materials* 24.8 (2012), S. 1462–1471.
- [51] Lin, Y.-S. und Haynes, C. L. „Synthesis and characterization of biocompatible and size-tunable multifunctional porous silica nanoparticles“. In: *Chemistry of Materials* 21.17 (2009), S. 3979–3986.
- [52] Mizoshita, N. und Tanaka, H. „Interface-assisted synthesis of mesoporous silica nanoparticles using neat tetraalkoxysilanes“. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 239 (2017), S. 1–8.
- [53] Stöber, W., Fink, A. und Bohn, E. „Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range“. In: *Journal of colloid and interface science* 26.1 (1968), S. 62–69.
- [54] Brinker, C. J. und Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [55] Guglielmi, M., Kickelbick, G. und Martucci, A. *Sol-gel nanocomposites*. Springer, 2014.
- [56] Van Blaaderen, A., Van Geest, J. und Vrij, A. „Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: particle formation and growth mechanism“. In: *Journal of colloid and interface science* 154.2 (1992), S. 481–501.

- [57] LaMer, V. K. und Dinegar, R. H. „Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols“. In: *Journal of the American Chemical Society* 72.11 (1950), S. 4847–4854.
- [58] Matsoukas, T. und Gulari, E. „Monomer-addition growth with a slow initiation step: a growth model for silica particles from alkoxides“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 132.1 (1989), S. 13–21.
- [59] Bogush, G. H. und Zukoski Iv, C. F. „Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 142.1 (1991), S. 19–34.
- [60] Keefer, K. D. und Schaefer, D. W. „Growth of Fractally Rough Colloids“. In: *Physical Review Letters* 56.22 (1986). PRL, S. 2376–2379.
- [61] Schaefer, D. W. und Keefer, K. D. „Fractal Geometry of Silica Condensation Polymers“. In: *Physical Review Letters* 53.14 (1984). PRL, S. 1383–1386.
- [62] Schaefer, D. W. und Keefer, K. D. „Structure of Random Porous Materials: Silica Aerogel“. In: *Physical Review Letters* 56.20 (1986). PRL, S. 2199–2202.
- [63] Boukari, H., Lin, J. S. und Harris, M. T. „Small-Angle X-Ray Scattering Study of the Formation of Colloidal Silica Particles from Alkoxides: Primary Particles or Not?“ In: *Journal of Colloid and Interface Science* 194.2 (1997), S. 311–318.
- [64] Boukari, H., Lin, J. und Harris, M. „Probing the dynamics of the silica nanostructure formation and growth by SAXS“. In: *Chemistry of materials* 9.11 (1997), S. 2376–2384.
- [65] Keefer, K. D. „Growth and Structure of Fractally Rough Silica Colloids“. In: *MRS Proceedings* 73 (2011).
- [66] Bailey, J. K. und Mecartney, M. L. „Formation of colloidal silica particles from alkoxides“. In: *Colloids and Surfaces* 63.1-2 (1992), S. 151–161.
- [67] Iler, R. K. *The colloid chemistry of silica and silicates*. Bd. 80. 1. LWW, 1955.
- [68] Jelinek, L., Dong, P., Rojas-Pazos, C., Taibi, H. und Kovats, E. S. „Study of the Stoeber reaction. 1. Properties of colloidal silica spheres prepared via alkoxide hydrolysis“. In: *Langmuir* 8.9 (1992), S. 2152–2164.
- [69] Gutsche, A., Guo, X., Dingenouts, N. und Nirschl, H. „Synthesis and small angle X-ray scattering (SAXS) characterization of silica spheres covered with gel-like particles formed by means of solvent evaporation“. In: *Powder Technology* 278 (2015), S. 257–265.
- [70] Tian, Y., Du, J., Hu, D., Zheng, W. und Han, W. „Densification effects on porous silica: A molecular dynamics study“. In: *Scripta Materialia* 149 (2018), S. 58–61.
- [71] Noguera, C., Fritz, B. und Clément, A. „Precipitation mechanism of amorphous silica nanoparticles: a simulation approach“. In: *Journal of colloid and interface science* 448 (2015), S. 553–563.

- [72] Beckers, J. V. L. und De Leeuw, S. W. „Molecular dynamics simulation of nanoporous silica“. In: *Journal of non-crystalline solids* 261.1-3 (2000), S. 87–100.
- [73] Fouilloux, S., Daillant, J. und Thill, A. „Single step synthesis of 5–30 nm monodisperse silica nanoparticles: Important experimental parameters and modeling“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 393 (2012), S. 122–127.
- [74] Szekeres, M., Kamalin, O., Schoonheydt, R. A., Wostyn, K., Clays, K., Persoons, A. und Dékány, I. „Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir–Blodgett method“. In: *Journal of Materials Chemistry* 12.11 (2002), S. 3268–3274.
- [75] Wang, C., Zhang, Y., Dong, L., Fu, L., Bai, Y., Li, T., Xu, J. und Wei, Y. „Two-dimensional ordered arrays of silica nanoparticles“. In: *Chemistry of materials* 12.12 (2000), S. 3662–3666.
- [76] Tan, C., Bowen, B. und Epstein, N. „Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature“. In: *Journal of colloid and interface science* 118.1 (1987), S. 290–293.
- [77] Lei, Z., Xiao, Y., Dang, L., Lu, M. und You, W. „Fabrication of ultra-large mesoporous carbon with tunable pore size by monodisperse silica particles derived from seed growth process“. In: *Microporous and mesoporous materials* 96.1 (2006), S. 127–134.
- [78] Giesche, H. „Synthesis of monodispersed silica powders I. Particle properties and reaction kinetics“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 14.3 (1994), S. 189–204.
- [79] Roth, K. M., Zhou, Y., Yang, W. und Morse, D. E. „Bifunctional Small Molecules Are Biomimetic Catalysts for Silica Synthesis at Neutral pH“. In: *Journal of the American Chemical Society* 127.1 (2005), S. 325–330.
- [80] Razink, J. J. und Schlotter, N. E. „Correction to “Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction” by GH Bogush, MA Tracy and CF Zukoski IV, *Journal of Non-Crystalline Solids* 104 (1988) 95–106“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 353.30-31 (2007), S. 2932–2933.
- [81] Chen, S.-L., Dong, P., Yang, G.-H. und Yang, J.-J. „Kinetics of formation of monodisperse colloidal silica particles through the hydrolysis and condensation of tetraethylorthosilicate“. In: *Industrial & engineering chemistry research* 35.12 (1996), S. 4487–4493.
- [82] Yano, K. und Fukushima, Y. „Particle size control of mono-dispersed super-microporous silica spheres“. In: *Journal of Materials Chemistry* 13.10 (2003), S. 2577–2581.
- [83] Stephan, P., Schaber, K., Stephan, K. und Mayinger, F. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen – Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. Springer-Verlag, 2018.
- [84] Guo, X., Gutsche, A. und Nirschl, H. „SWAXS investigations on diffuse boundary nanostructures of metallic nanoparticles synthesized by electrical discharges“. In: *Journal of Nanoparticle Research* 15.11 (2013).

- [85] Patterson, A. L. „The Scherrer formula for X-ray particle size determination“. In: *Physical review* 56.10 (1939), S. 978.
- [86] Klug, H. P und Alexander, L. E. „X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials“. In: *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974. (1974), S. 992.*
- [87] Bogush, G. H. und Zukoski Iv, C. F. „Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 142.1 (1991), S. 1–18.
- [88] Mizutani, T., Ogawa, S., Murai, T., Nameki, H., Yoshida, T. und Yagi, S. „In situ UV-vis investigation of growth of gold nanoparticles prepared by solution plasma sputtering in NaCl solution“. In: *Applied Surface Science* 354 (2015), S. 397–400.
- [89] Fernández-Blanco, C., Colina, A., Heras, A., Ruiz, V und López-Palacios, J. „Multipulse strategies for the electrosynthesis of gold nanoparticles studied by UV/Vis spectroelectrochemistry“. In: *Electrochemistry Communications* 18 (2012), S. 8–11.
- [90] Haiss, W., Thanh, N. T., Aveyard, J. und Fernig, D. G. „Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra“. In: *Analytical chemistry* 79.11 (2007), S. 4215–4221.
- [91] Amendola, V. und Meneghetti, M. „Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.11 (2009), S. 4277–4285.
- [92] Zimbone, M., Calcagno, L., Messina, G., Baeri, P und Compagnini, G. „Dynamic light scattering and UV-vis spectroscopy of gold nanoparticles solution“. In: *Materials Letters* 65.19-20 (2011), S. 2906–2909.
- [93] Podasca, V. E., Buruiana, T. und Buruiana, E. C. „UV-cured polymeric films containing ZnO and silver nanoparticles with UV-vis light-assisted photocatalytic activity“. In: *Applied Surface Science* 377 (2016), S. 262–273.
- [94] Bhui, D. K., Bar, H., Sarkar, P, Sahoo, G. P, De, S. P und Misra, A. „Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution“. In: *Journal of Molecular Liquids* 145.1 (2009), S. 33–37.
- [95] Martínez-Castañón, G. A., Niño-Martínez, N., Martínez-Gutierrez, F., Martínez-Mendoza, J. R. und Ruiz, F. „Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes“. In: *Journal of Nanoparticle Research* 10.8 (Dez. 2008), S. 1343–1348.
- [96] Pinto, T. V, Fernandes, D. M., Guedes, A., Cardoso, N., Durães, N. F, Silva, C., Pereira, C. und Freire, C. „Photochromic polypropylene fibers based on UV-responsive silica@ phosphomolybdate nanoparticles through melt spinning technology“. In: *Chemical Engineering Journal* 350 (2018), S. 856–866.

- [97] Rao, K. S., El-Hami, K., Kodaki, T., Matsushige, K. und Makino, K. „A novel method for synthesis of silica nanoparticles“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 289.1 (2005), S. 125–131.
- [98] Schasfoort, R. B. *Handbook of surface plasmon resonance*. Royal Society of Chemistry, 2017.
- [99] Nguyen, N.-T. und Wu, Z. „Micromixers – a review“. In: *Journal of micromechanics and microengineering* 15.2 (2004), R1.
- [100] Wong, S. H., Ward, M. C. L. und Wharton, C. W. „Micro T-mixer as a rapid mixing micromixer“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 100.3 (2004), S. 359–379.
- [101] Yi, M. und Bau, H. H. „The kinematics of bend-induced mixing in micro-conduits“. In: *International Journal of Heat and Fluid Flow* 24.5 (2003), S. 645–656.
- [102] Johnson, T. J., Ross, D. und Locascio, L. E. „Rapid microfluidic mixing“. In: *Analytical chemistry* 74.1 (2002), S. 45–51.
- [103] Deshmukh, A. A., Liepmann, D. und Pisano, A. P. „Continuous micromixer with pulsatile micropumps“. In: *Technical Digest of the IEEE Solid State Sensor and Actuator Workshop (Hilton Head Island, SC)*. Bd. 736. 2000.
- [104] Villiermaux, J., Falk, L., Fournier, M.-C. und Detrez, C. „Use of parallel competing reactions to characterize micromixing efficiency“. In: *AIChE Symposium Series*. Bd. 88. American Institute of Chemical Engineers, 1992, S. 6–6.
- [105] Villiermaux, J. und Falk, L. „A generalized mixing model for initial contacting of reactive fluids“. In: *Chemical Engineering Science* 49.24, Part 2 (1994), S. 5127–5140.
- [106] Ehrfeld, W., Golbig, K., Hessel, V., Löwe, H. und Richter, T. „Characterization of Mixing in Micromixers by a Test Reaction: Single Mixing Units and Mixer Arrays“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38.3 (1999), S. 1075–1082.
- [107] Panić, S., Loebbecke, S., Tuercke, T., Antes, J. und Bošković, D. „Experimental approaches to a better understanding of mixing performance of microfluidic devices“. In: *Chemical Engineering Journal* 101.1–3 (2004), S. 409–419.
- [108] Pontoni, D., Narayanan, T. und Rennie, A. „Time-resolved SAXS study of nucleation and growth of silica colloids“. In: *Langmuir* 18.1 (2002), S. 56–59.
- [109] Sandberg, L. I. C., Gao, T., Jelle, B. P. und Gustavsen, A. „Synthesis of hollow silica nanospheres by sacrificial polystyrene templates for thermal insulation applications“. In: *Advances in Materials Science and Engineering* 2013 (2013).
- [110] Caps, R. und Fricke, J. „Thermal conductivity of opacified powder filler materials for vacuum insulations“. In: *International Journal of Thermophysics* 21.2 (2000), S. 445–452.
- [111] Schaefer, D. W., Martin, J. E., Wiltzius, P. und Cannell, D. S. „Fractal geometry of colloidal aggregates“. In: *Physical Review Letters* 52.26 (1984), S. 2371.

- [112] Rai, D. K., Beaucage, G., Vogtt, K., Ilavsky, J. und Kammler, H. K. „In situ study of aggregate topology during growth of pyrolytic silica“. In: *Journal of Aerosol Science* 118 (2018), S. 34–44.
- [113] Mulderig, A., Beaucage, G., Vogtt, K., Jiang, H. und Kuppa, V. „Quantification of branching in fumed silica“. In: *Journal of Aerosol Science* 109 (2017), S. 28–37.
- [114] Ramachandran, R., Beaucage, G., Kulkarni, A. S., McFaddin, D., Merrick-Mack, J. und Galiatsatos, V. „Branch content of metallocene polyethylene“. In: *Macromolecules* 42.13 (2009), S. 4746–4750.
- [115] Beaucage, G. „Determination of branch fraction and minimum dimension of mass-fractal aggregates“. In: *Physical Review E* 70.3 (2004), S. 031401.
- [116] Filippov, A. V., Zurita, M. und Rosner, D. E. „Fractal-like aggregates: relation between morphology and physical properties“. In: *Journal of colloid and interface science* 229.1 (2000), S. 261–273.
- [117] Eggersdorfer, M. L., Kadau, D., Herrmann, H. J. und Pratsinis, S. E. „Aggregate morphology evolution by sintering: number and diameter of primary particles“. In: *Journal of aerosol science* 46 (2012), S. 7–19.
- [118] Guesnet, E., Dendievel, R., Jauffrés, D., Martin, C. L. und Yrieix, B. „A growth model for the generation of particle aggregates with tunable fractal dimension“. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 513 (2019), S. 63–73.
- [119] Schilde, C., Burmeister, C. F. und Kwade, A. „Measurement and simulation of micro-mechanical properties of nanostructured aggregates via nanoindentation and DEM-simulation“. In: *Powder technology* 259 (2014), S. 1–13.
- [120] Ceolato, R., Berg, M. J. und Riviere, N. „Spectral and angular light-scattering from silica fractal aggregates“. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 131 (2013), S. 160–165.
- [121] Oberdisse, J., Hine, P. und Pyckhout-Hintzen, W. „Structure of interacting aggregates of silica nanoparticles in a polymer matrix: small-angle scattering and reverse Monte Carlo simulations“. In: *Soft Matter* 3.4 (2007), S. 476–485.
- [122] Grzegorzczuk, M., Rybaczuk, M. und Maruszewski, K. „Ballistic aggregation: an alternative approach to modeling of silica sol-gel structures“. In: *Chaos, Solitons & Fractals* 19.4 (2004), S. 1003–1011.
- [123] Forrest, S. R. und Witten Jr, T. A. „Long-range correlations in smoke-particle aggregates“. In: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 12.5 (1979), S. L109.
- [124] Witten, T. A. und Sander, L. M. „Diffusion-limited aggregation“. In: *Physical Review B* 27.9 (1983), S. 5686.
- [125] Witten Jr, T. A. und Sander, L. M. „Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon“. In: *Physical review letters* 47.19 (1981), S. 1400.

- [126] Sander, L. M., Cheng, Z. M. und Richter, R. „Diffusion-limited aggregation in three dimensions“. In: *Physical Review B* 28.11 (1983), S. 6394.
- [127] Sander, L. M. „Diffusion-limited aggregation: a kinetic critical phenomenon?“ In: *Contemporary Physics* 41.4 (2000), S. 203–218.
- [128] Goudeli, E., Eggersdorfer, M. L. und Pratsinis, S. E. „Coagulation of agglomerates consisting of polydisperse primary particles“. In: *Langmuir* 32.36 (2016), S. 9276–9285.
- [129] Heinson, W. R., Sorensen, C. M. und Chakrabarti, A. „A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates“. In: *Journal of colloid and interface science* 375.1 (2012), S. 65–69.
- [130] Ehrl, L., Soos, M. und Lattuada, M. „Generation and geometrical analysis of dense clusters with variable fractal dimension“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 113.31 (2009), S. 10587–10599.
- [131] Mayer, J. K., Almar, L., Asylbekov, E., Haselrieder, W., Kwade, A., Weber, A. und Nirschl, H. „Influence of the Carbon Black Dispersing Process on the Microstructure and Performance of Li-ion Battery Cathodes“. In: *Energy Technology* (2019).
- [132] Kätzel, U., Bedrich, R., Stintz, M., Ketzmerick, R., Gottschalk-Gaudig, T. und Barthel, H. „Dynamic Light Scattering for the Characterization of Polydisperse Fractal Systems: I. Simulation of the Diffusional Behavior“. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 25.1 (2008), S. 9–18.
- [133] Swinbank, R. und James Purser, R. „Fibonacci grids: A novel approach to global modelling“. In: *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society: A journal of the atmospheric sciences, applied meteorology and physical oceanography* 132.619 (2006), S. 1769–1793.
- [134] Schaefer, D. W. und Hurd, A. J. „Growth and structure of combustion aerosols: fumed silica“. In: *Aerosol Science and Technology* 12.4 (1990), S. 876–890.
- [135] Köylü, Ö. Ö., Faeth, G. M., Farias, T. L. und Carvalho, M. d. G. „Fractal and projected structure properties of soot aggregates“. In: *Combustion and Flame* 100.4 (1995), S. 621–633.
- [136] Ouf, F. X., Yon, J., Ausset, P., Coppalle, A. und Maillé, M. „Influence of sampling and storage protocol on fractal morphology of soot studied by transmission electron microscopy“. In: *Aerosol Science and Technology* 44.11 (2010), S. 1005–1017.
- [137] Köylü, Ü. Ö., McEnally, C. S., Rosner, D. E. und Pfefferle, L. D. „Simultaneous measurements of soot volume fraction and particle size/microstructure in flames using a thermophoretic sampling technique“. In: *Combustion and Flame* 110.4 (1997), S. 494–507.

- [138] Doner, N. und Liu, F. „Impact of morphology on the radiative properties of fractal soot aggregates“. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 187 (2017), S. 10–19.
- [139] Brasil, A. M., Farias, T. L. und Carvalho, M. G. „A recipe for image characterization of fractal-like aggregates“. In: *Journal of Aerosol Science* 30.10 (1999), S. 1379–1389.
- [140] Heinson, W. R., Sorensen, C. M. und Chakrabarti, A. „Does shape anisotropy control the fractal dimension in diffusion-limited cluster-cluster aggregation?“ In: *Aerosol Science and Technology* 44.12 (2010), S. i–iv.
- [141] Ross-Jones, J., Gaedtke, M., Sonnicks, S., Rädle, M., Nirschl, H. und Krause, M. J. „Conjugate heat transfer through nano scale porous media to optimize vacuum insulation panels with lattice Boltzmann methods“. In: *Computers & Mathematics with Applications* 77.1 (2019), S. 209–221.
- [142] Ross-Jones, J., Gaedtke, M., Sonnicks, S., Meier, M., Rädle, M., Nirschl, H. und Krause, M. J. „Pore-scale conjugate heat transfer simulations using lattice Boltzmann methods for industrial applications“. In: *Applied Thermal Engineering* 182 (2021), S. 116073.
- [143] Yang, C. G., Li, Y. J., Gao, X. und Xu, L. „A review of vacuum degradation research and the experimental outgassing research of the core material-PU foam on vacuum insulation panels“. In: *Physics Procedia* 32 (2012), S. 239–244.
- [144] Mukhopadhyaya, P., Kumaran, K., Normandin, N., Reenen, D. van und Lackey, J. „High-performance vacuum insulation panel: development of alternative core materials“. In: *Journal of Cold Regions Engineering* 22.4 (2008), S. 103–123.
- [145] Stovall, T. K. *An introduction to VIP technology*. Techn. Ber. 1999.
- [146] Kalnæs, S. E. und Jelle, B. P. „Vacuum insulation panel products: A state-of-the-art review and future research pathways“. In: *Applied Energy* 116 (2014), S. 355–375.
- [147] Pacheco-Torgal, F., Diamanti, M. V., Nazari, A., Goran-Granqvist, C., Pruna, A. und Amirkhanian, S. *Nanotechnology in eco-efficient construction: Materials, Processes and Applications*. Woodhead Publishing, 2018.
- [148] Kaganer, M. G. „Thermal insulation in cryogenic engineering“. In: *Israel Program for Scientific Translations* (1969).
- [149] Fricke, J. und Caps, R. „Heat transfer in thermal insulations – recent progress in analysis“. In: *International Journal of Thermophysics* 9.5 (1988), S. 885–895.
- [150] Wang, X., Walliman, N., Ogden, R. und Kendrick, C. „VIP and their applications in buildings: a review“. In: *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials* 160.4 (2007), S. 145–153.
- [151] Zeng, S. Q., Hunt, A. und Greif, R. „Mean free path and apparent thermal conductivity of a gas in a porous medium“. In: *Journal of heat transfer* 117.3 (1995), S. 758–761.

-
- [152] Sonnick, S., Meier, M., Ross-Jones, J., Erlbeck, L., Medina, I., Nirschl, H. und Rädle, M. „Correlation of pore size distribution with thermal conductivity of precipitated silica and experimental determination of the coupling effect“. In: *Applied Thermal Engineering* 150 (2019), S. 1037–1045.
- [153] Sonnick, S., Meier, M., Ünsal-Peter, G., Erlbeck, L., Nirschl, H. und Rädle, M. „Thermal Accommodation in Nanoporous Silica for Vacuum Insulation Panels“. In: *International Journal of Thermofluids* (2020), S. 100012.

Anhang

Anhang A1

Versuchsnummer, gemessene Partikelgröße und deren Standardabweichung mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) für die gegebenen Synthesebedingungen.

Versuch #	Temp. [°C]	TEOS [molL ⁻¹]	Wasser [molL ⁻¹]	TEOS/Wasser [-]	Ethanolamin [molL ⁻¹]	d [nm]	σ [nm]
1	25	0,22	3,0	0,07	0,05	103,7	2,8
2	25	0,22	3,0	0,07	0,20	292,8	2,3
3	25	0,22	3,0	0,07	0,35	454,5	40,0
4	25	0,22	3,0	0,07	0,50	657,4	45,1

Berechnete Partikelgröße nach Bogush et al. [59] für die gegebenen Synthesebedingungen und Ammoniak als basischer Katalysator.

Versuch #	Temp. [°C]	TEOS [molL ⁻¹]	Wasser [molL ⁻¹]	TEOS/Wasser [-]	Ammoniak [molL ⁻¹]	d [nm]	σ [nm]
1*	25	0,22	3,0	0,07	0,05	60,6	-
2*	25	0,22	3,0	0,07	0,20	90,7	-
3*	25	0,22	3,0	0,07	0,35	136,4	-
4*	25	0,22	3,0	0,07	0,50	189,5	-

Anhang A2

Versuchsnummer, gemessene Partikelgröße und deren Standardabweichung mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) für die gegebenen Synthesebedingungen.

Versuch #	Temp. [°C]	TEOS [mol L ⁻¹]	Wasser [mol L ⁻¹]	TEOS/Wasser [-]	Ethnaolamin [mol L ⁻¹]	d [nm]	σ [nm]
5	25	0,22	3,0	0,07	0,05	103,7	2,8
6	30	0,22	3,0	0,07	0,05	73,7	3,8
7	40	0,22	3,0	0,07	0,05	53,6	2,6
8	50	0,22	3,0	0,07	0,05	-	-
9	60	0,22	3,0	0,07	0,05	-	-
10	25	0,22	3,0	0,07	0,20	292,8	2,3
11	30	0,22	3,0	0,07	0,20	242,9	23,9
12	40	0,22	3,0	0,07	0,20	149,1	7,5
13	50	0,22	3,0	0,07	0,20	142,5	13,6
14	60	0,22	3,0	0,07	0,20	127,3	8,3
15	25	0,22	3,0	0,07	0,35	404,5	40,0
16	30	0,22	3,0	0,07	0,35	367,4	35,6
17	40	0,22	3,0	0,07	0,35	227,7	6,9
18	50	0,22	3,0	0,07	0,35	214,7	12,5
19	60	0,22	3,0	0,07	0,35	200,7	12,2
20	25	0,22	3,0	0,07	0,50	647,4	45,1
21	30	0,22	3,0	0,07	0,50	471,9	9,6
22	40	0,22	3,0	0,07	0,50	320,7	11,6
23	50	0,22	3,0	0,07	0,50	285,3	20,7
24	60	0,22	3,0	0,07	0,05	255,0	2,2

Anhang A3

Versuchsnummer, gemessene Partikelgröße und deren Standardabweichung mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) für die gegebenen Synthesebedingungen.

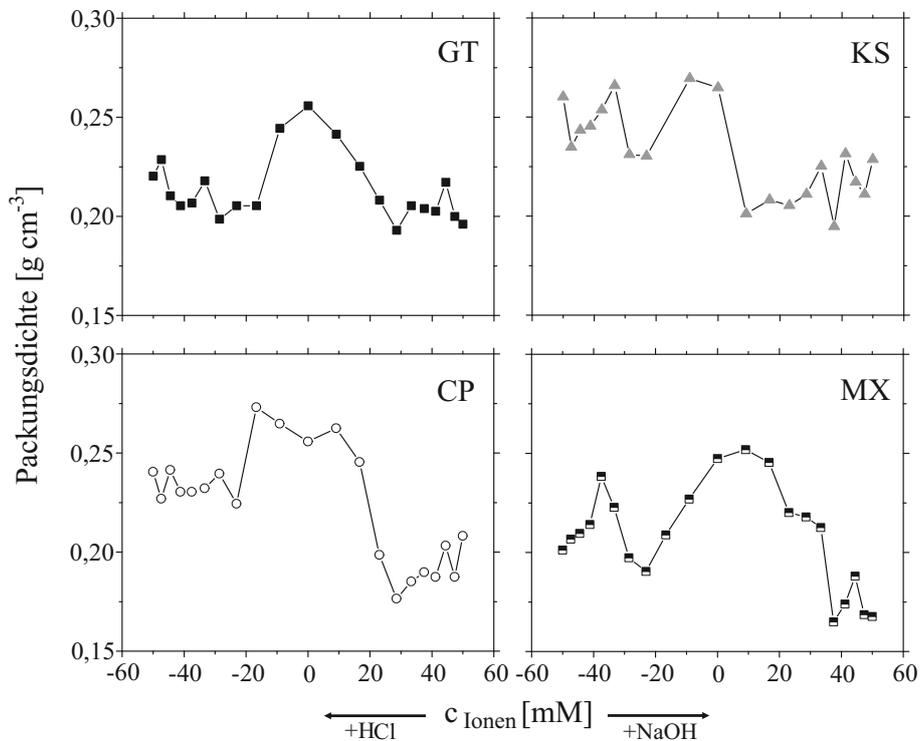
Versuch #	Temp. [°C]	TEOS [mol L ⁻¹]	Wasser [mol L ⁻¹]	TEOS/Wasser [-]	Ethnaolamin [mol L ⁻¹]	d [nm]	σ [nm]
25	50	0,22	3,0	0,07	0,2	122,3	2,7
26	50	0,22	4,5	0,05	0,1	111,9	0,4
27	50	0,22	4,5	0,05	0,2	162,1	0,5
28	50	0,22	6,5	0,03	0,1	145,5	1,2
29	50	0,22	6,5	0,03	0,2	230,0	5,4
30	50	0,22	8,3	0,02	0,1	139,3	1,8
31	50	0,22	8,3	0,02	0,2	197,1	4,8
32	50	0,36	3,0	0,12	0,1	66,4	0,6
33	50	0,36	3,0	0,12	0,2	200,7	6,4
34	50	0,57	3,0	0,19	0,1	60,5	2,2
35	50	0,57	3,0	0,19	0,2	171,3	13,8
36	50	0,72	1,1	0,70	0,1	96,1	14,9
37	50	0,72	2,1	0,35	0,1	42,3	29,4
38	50	0,72	2,4	0,30	0,1	43,1	18,2
39	50	0,72	2,7	0,26	0,1	50,1	7,4
40	50	0,72	3,0	0,24	0,1	65,5	1,8
41	50	0,72	3,0	0,24	0,1	68,5	5,4
42	50	0,72	3,0	0,24	0,2	90,5	1,4
43	50	0,80	3,0	0,27	0,1	58,9	3,4
44	50	0,80	3,0	0,27	0,1	55,4	0,6
45	50	0,80	3,0	0,27	0,2	85,4	0,8
46	50	0,96	1,0	0,97	0,1	28,9	14,3
47	50	0,96	1,9	0,48	0,1	57,2	11,8
48	50	0,96	2,3	0,41	0,1	55,9	1,6
49	50	0,96	2,6	0,36	0,1	50,2	4,1
50	50	0,96	3,0	0,31	0,1	56,1	0,7
51	50	0,96	3,0	0,31	0,2	84,5	2,4
52	70	0,22	3,0	0,07	0,2	89,5	6,7
53	70	0,22	4,5	0,05	0,1	58,3	4,8
54	70	0,22	4,5	0,05	0,2	97,2	6,6
55	70	0,22	6,5	0,03	0,1	68,9	2,6
56	70	0,22	6,5	0,03	0,2	141,2	1,8
57	70	0,22	8,3	0,02	0,1	72,5	3,7

(Fortsetzung Anhang A3)

Versuch #	Temp. [°C]	TEOS [mol L ⁻¹]	Wasser [mol L ⁻¹]	TEOS/Wasser [-]	Ethanolamin [mol L ⁻¹]	d [nm]	σ [nm]
58	70	0,22	8,3	0,02	0,2	135,7	0,9
59	70	0,36	3,0	0,10	0,1	38,6	0,9
60	70	0,36	3,0	0,10	0,2	80,6	2,7
61	70	0,57	3,0	0,15	0,1	45,3	4,6
62	70	0,57	3,0	0,15	0,2	73,5	1,5
63	70	0,57	3,0	0,19	0,1	52,1	6,0
64	70	0,57	3,0	0,19	0,2	88,5	2,2
65	70	0,72	3,0	0,24	0,1	34,3	0,2
66	70	0,72	3,0	0,24	0,2	87,6	1,4
67	70	0,80	3,0	0,27	0,1	38,1	0,1
68	70	0,80	3,0	0,27	0,2	77,2	2,5
69	70	0,96	3,0	0,31	0,1	40,0	1,8
70	70	0,96	3,0	0,31	0,2	67,0	0,9
71	80	0,22	3,0	0,07	0,2	55,0	2,5
72	80	0,57	3,0	0,19	0,1	28,6	1,3
73	80	0,57	3,0	0,19	0,2	53,7	1,2
74	80	0,80	3,0	0,27	0,1	28,1	0,7
75	80	0,80	0,2	4,47	0,2	53,2	1,5
76	50	0,22	2,6	0,09	0,9	45,1	2,4
77	50	0,22	3,6	0,06	0,9	76,9	1,4
78	50	0,22	3,9	0,06	0,9	78,8	5,1
79	50	0,22	5,6	0,04	0,9	215,3	3,0
80	50	0,22	6,0	0,04	0,4	91,1	2,9
81	50	0,22	6,0	0,04	0,6	157,6	3,4
82	50	0,22	6,0	0,04	0,3	57,3	3,1
83	50	0,22	6,0	0,04	0,4	78,9	0,3
84	50	0,22	9,4	0,02	0,9	325,6	3,3

Anhang A4

Auftragung des Verlaufs der Packungsdichte in Abhängigkeit des pH-Wertes für die Proben *GT*, *KS*, *CP* und *MX*.



Anhang A5

Auflistung der normierten Dichteverteilung q_{nor} aus der Diskretisierung der Aggregate im Bereich zwischen $0,05$ und $0,30 \mu\text{m}$.

Aggregatgröße [μm]	q_{nor} [-]			
	GT	KS	CP	MX
0,05	0,078	0,143	0,191	0,120
0,10	0,332	0,345	0,355	0,268
0,15	0,269	0,235	0,199	0,217
0,20	0,160	0,139	0,117	0,163
0,25	0,101	0,086	0,078	0,129
0,30	0,061	0,052	0,060	0,104

