

Modellierung der Dispergierbarkeit nanokristalliner Al₂O₃- und ZrO₂-Pulver

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

von

Diplom-Ingenieur Andreas Möller

aus Hannover

Referent: Prof. Dr. H. Hahn

Koreferent: Prof. Dr. J. Rödel

Tag der Einreichung: 21.01.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 18.04.2000

Darmstadt 2000

D 17

Danksagung

Ich danke ganz besonders Herrn Dr. Markus Winterer für die stetige Diskussionsbereitschaft, die nützlichen Ratschläge und die kurzweiligen Stunden nach Vollbringung des Tagwerkes.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Hahn für die Möglichkeit diese Dissertation in seinem Institut anzufertigen und für die Zwischenfinanzierung.

Mein Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit finanziert hat.

Ich danke Herrn Dr. S. Carnie für die Überlassung des von ihm erstellten Programmcodes, wodurch mir viel Programmierarbeit erspart geblieben ist.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. U. Keiderling für die intensive Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Neutronenstreuexperimente am Hahn-Meitner-Institut.

Ich danke Herrn Prof. Dr. U. Erb und Dr. G. Palumbo für die wertvollen Erfahrungen, die ich während meines Aufenthaltes in Toronto machen durfte.

Herrn Dr. Böse danke ich für die Unterstützung in der Zeit als Gastforscher am Fraunhofer Institut für Silikatforschung in Würzburg.

Ich danke Herrn Prof. Dr. J. Rödel für die Übernahme des Koreferats.

Ich danke weiterhin allen Kollegen und Angestellten in Fachbereich Materialwissenschaft für die erfolgte und oft auch nicht erfolgte Unterstützung während meiner Zeit in Darmstadt. Die namentliche Aufzählung entfällt, um niemanden auszuschließen oder zu vergessen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Theoretische Beschreibung des Dispergierungsprozesses	7
2.1.1	Benetzung der Pulveroberfläche	7
2.1.2	Zerstörung der Agglomerate und Aggregate	9
2.1.3	Stabilisierung der Suspension	10
2.2	Die Metalloxid-Elektrolyt-Grenzfläche	10
2.3	Wechselwirkungen kolloidaler Teilchen.....	16
2.3.1	Van der Waals-Kräfte	16
2.3.2	Elektrostatische Wechselwirkung.....	17
2.3.3	Bornsche Abstoßung.....	26
2.3.4	Solvatationsphänomene	27
2.3.5	Adhäsion	29
3	Methoden.....	32
3.1	Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	32
3.2	Stickstoffadsorption	35
3.3	Partikelgrößenbestimmung mit Photonenkorrelationsspektroskopie.....	38
3.4	Zetapotentialbestimmung.....	44
3.5	Bestimmung der Oberflächenladung.....	49
4	Experimenteller Teil.....	50
4.1	Pulversynthese.....	50
4.2	Stickstoffadsorption	51
4.3	Neutronenkleinwinkelstreuung	51
4.4	Herstellung der Suspensionen	52
4.5	Photonenkorrelationsspektroskopie	53
4.6	Zetapotentialbestimmung.....	61
4.7	Bestimmung der Oberflächenladung.....	62
5	Ergebnisse und Diskussion	63
5.1	Stickstoffadsorption	63
5.2	Neutronenkleinwinkelstreuung	65

5.3	Modellentwicklung und kolloidchemische Charakterisierung.....	70
5.4	Qualitative Betrachtung der elektrostatischen Potentiale und Kräfte	82
5.5	Berechnung der elektrostatischen Kraftabstandskurven	86
5.6	Vorhersage der Dispergierbarkeit	89
5.7	Dispergierbarkeit.....	93
5.7.1	Al ₂ O ₃ - schwache Konvektion.....	93
5.7.2	ZrO ₂ - schwache Konvektion	94
5.7.3	ZrO ₂ - starke Konvektion	95
5.7.4	ZrO ₂ - Ultraschall dispergierung	97
5.8	Diskussion von Solvatationsphänomenen.....	98
6	Zusammenfassung.....	103
7	Anhang	105
7.1	Anhang A - Literatur	105
7.2	Anhang B - Mathematica Script.....	109
7.3	Anhang C - Exakte Formeln der Finite-Elemente-Methode	111
7.4	Anhang D - Abkürzungsverzeichnis	115

1 Einleitung und Motivation

Suspensionen werden seit langer Zeit erfolgreich in der Verarbeitung von keramischen Pulvern zu Werkstücken eingesetzt. Beispiele hierfür sind Foliengießen, Schlickergießen, Rakeltechniken, Spin Coating und Siebdruckverfahren [Bro1996]. Bei der Herstellung von Suspensionen werden keramische Ausgangspulver unter Einwirkung einer äußeren Kraft, wie z.B. Ultraschall, Mahlen, Rühren etc., in einer Flüssigkeit dispergiert. Dabei werden die Agglomerate und Aggregate aus einzelnen Keramikpartikeln aufgebrochen und die entstandene Suspension durch Hilfsmittel stabilisiert. Als Agglomerate werden in dieser Arbeit Ansammlungen von Partikeln bezeichnet, an deren Kontaktstellen sich chemische Bindungen ausgebildet haben. Dagegen bestehen Aggregate aus Teilchen, die nur durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden.

Die Verwendung von Suspensionen bietet den Vorteil, daß die Wechselwirkung zwischen den Partikeln in einer Suspension über einen weiten Bereich von anziehend bis repulsiv eingestellt werden kann, während die Kräfte im trockenen Pulver vorwiegend anziehenden Charakter besitzen. Stark anziehende Kräfte behindern in nachfolgenden Verdichtungsprozessen die notwendige Umordnung der Teilchen und das Aufbrechen von Agglomeraten und Aggregaten. Dagegen wird eine kurzreichweitige abstoßende Kraft, die das Verschieben der Teilchen gegeneinander erleichtert, als besonders günstig für Herstellung von dichten Grünkörpern angesehen [Vel1994]. So wurden in speziellen Fällen durch kolloidale Verarbeitung z.B. Grünkörper mit über 70% Dichte hergestellt [Rho1981].

Die Übertragung der oben beschriebenen Techniken auf die Herstellung von Suspensionen aus nanokristallinen Keramikpulvern (d.h. Materialien mit Korngrößen < 100 nm) gelingt nicht ohne weiteres. Die Krafteinbringung zur Zerstörung der Agglomerate und Aggregate funktioniert nur bis zu einer bestimmten Partikelgröße, da die Teilchen ab einer bestimmten Größe ungehindert der Flüssigkeitsbewegung folgen können. Die Zerstörung der Agglomerate und Aggregate stellt aber einen wichtigen Schritt in der Verarbeitung der Suspensionen dar, um das Entstehen von großen Fehlern im gesinterten Material zu vermeiden, die z.B. zu schlechten mechanischen Eigenschaften führen [Gri1920]. Die Dispergierbarkeit eines Pulvers wurde bisher ausschließlich auf empirischer Basis behandelt, d.h. ein Ausgangspulver wurde unter bestimmten Bedingungen dispergiert und die resultierende Partikelgrößenverteilung in der Suspension bestimmt. Die dabei ablaufenden Vorgänge sind zwar qualitativ

verstanden, es fehlt aber ein Modell zur quantitativen Beschreibung der Dispergierbarkeit von keramischen Pulvern.

In dieser Arbeit soll deshalb ein quantitatives Modell zur Vorhersage der Dispergierbarkeit von nanokristallinen Keramikpulvern in wässrigen Flüssigkeiten entwickelt werden. Es sollen Bedingungen gefunden werden, unter denen sich nanokristalline keramische Pulver auch ohne äußere Krafteinwirkung dispergieren lassen, um die Abhängigkeit von der verwendeten Dispergiermethode zu verringern. Die entwickelte Modellvorstellung soll dann an realen Systemen überprüft werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei einfache nanokristalline Oxide (Al_2O_3 und ZrO_2) verwendet, die durch Chemische Gasphasensynthese (CVS) hergestellt wurden. Diese Pulver eignen sich für die vorliegende Arbeit besonders, da sie folgende Eigenschaften aufweisen [Srd1999a]:

- eine geringe Korngröße im Bereich von 5 nm
- eine enge Partikelgrößenverteilung
- einen geringen Agglomerationsgrad.

Weitere Vorteile des CVS-Verfahrens bestehen in der möglichen Herstellung einer Vielzahl von einfachen oxidischen (z.B. TiO_2 [Vol1992]) und nichtoxidischen Keramikpulvern (z.B. SiC [Yam1993, Cha1994, Kle1998]). Durch Mischen der Ausgangsprecursoren können auch komplexe Oxide [Vol1999] und thermodynamisch metastabile Phasen [Srd1999b] synthetisiert werden. Bei Reihenschaltung verschiedener Synthesestufen ist außerdem die Beschichtung der produzierten Partikel mit Keramik [Pow1997, Srd1999b] oder Polymer [Vol1997, Vol1999, Sch1999] möglich.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Theoretische Beschreibung des Dispergierungsprozesses

In diesem Kapitel soll kurz auf die theoretische Beschreibung des Dispergierungsprozesses eingegangen werden. Unter Dispergierung oder Deagglomeration wird in dieser Arbeit der Prozeß verstanden, der aus einer Ansammlung von Primärpartikeln in kohäsivem Kontakt miteinander (Pulver) isolierte Partikel in einer Flüssigkeit erzeugt (Suspension). Entsprechend den ablaufenden Vorgängen läßt sich der Gesamtprozeß in drei Teilschritte aufgliedern [Par1969]:

- Benetzung der Pulveroberfläche
- Zerstörung der Agglomerate und Aggregate
- Stabilisierung der Suspension.

2.1.1 Benetzung der Pulveroberfläche

Damit ein ausreichender Kontakt zwischen den Pulverpartikeln und dem Dispersionsmedium entstehen kann, muß sich die Pulveroberfläche vollständig mit Flüssigkeit benetzen lassen und das Gas in den Poren durch Flüssigkeit ersetzt werden. Dieser Prozeß läuft spontan ab, wenn er mit einer negativen Änderung der freien Energie verbunden ist und kann in weitere drei Teilschritte zerlegt werden, die für einen Würfel mit Einheitsseitenlänge in Abbildung 1 schematisch dargestellt sind.

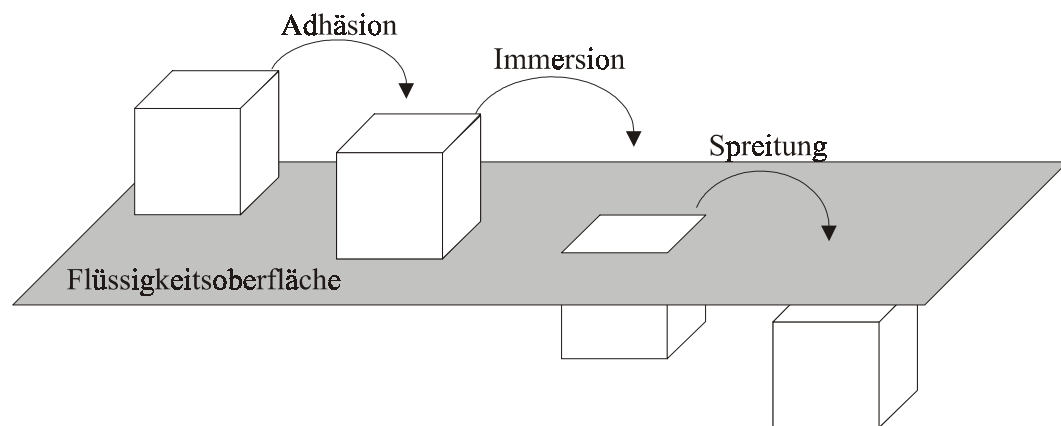


Abbildung 1: Unterteilung des Benetzungsvorganges in die drei Teilschritte Adhäsion, Immersion und Spreitung

Für einen Tropfen Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht gilt nach Young und Dupre [You1804, Dup1869]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \Theta \quad (1)$$

γ_{SV} : Oberflächenenergie Festkörper-Gas

γ_{SL} : Grenzflächenenergie Festkörper-Flüssigkeit

γ_{LV} : Oberflächenenergie Flüssigkeit-Gas

Θ : Kontaktwinkel.

Für die Energieänderung pro Einheitsfläche der einzelnen Teilschritte gilt [Par1969]:

$$\begin{aligned} w_{\text{Adhäsion}} &= \gamma_{SL} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SV}) = -\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \Theta) \\ w_{\text{Immersion}} &= 4\gamma_{SL} - 4\gamma_{SV} = -4\gamma_{LV} \cdot \cos \Theta \\ w_{\text{Spreitung}} &= \gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV} = -\gamma_{LV} \cdot (\cos \Theta - 1) \end{aligned} \quad (2)$$

$w_{\text{Adhäsion}}$, $w_{\text{Immersion}}$, $w_{\text{Spreitung}}$: Adhäsions-, Immersions- und Spreitungsarbeit.

Aus den Gleichungen 2 folgt, daß Adhäsion für $\Theta < 180^\circ$, Immersion für $\Theta = 90^\circ$ und Spreitung für $\Theta = 0^\circ$ beobachtet wird. Für geometrisch schlecht zu definierende Körper, wie z.B. reale Partikel, können die einzelnen Teilschritte nicht eindeutig unterschieden werden, die Energieänderung des Gesamtprozesses ist jedoch definiert:

$$w_{\text{total}} = -S_{\text{Partikel}} \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \Theta \quad (3)$$

w_{total} : Benetzungsarbeit

S_{Partikel} : Oberfläche des Partikels.

Flüssigkeiten, bei denen dieser Prozeß mit einer bestimmten Festkörperoberfläche spontan abläuft, d.h. die mit dieser Oberfläche Kontaktwinkel $< 90^\circ$ ausbilden, werden als benetzend bezeichnet.

Zur vollständigen Benetzung müssen auch noch die Poren mit Flüssigkeit gefüllt werden. Die Laplace-Gleichung beschreibt den Druck, der erforderlich ist, um eine Flüssigkeit in eine zylindrische Pore zu pressen :

$$p = \frac{-2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \Theta}{R_{\text{Pore}}} \quad (4)$$

R_{Pore} : Porenradius

p : Druck.

Bei $\Theta < 90^\circ$ ist kein äußerer Druck notwendig, das Füllen der Poren mit Flüssigkeit läuft spontan ab und führt zu einer Druckerhöhung in der Pore, die durch Komprimierung des Gases in der Pore ausgeglichen wird.

Wässrige Flüssigkeiten bilden mit Oxidoberflächen in den meisten Fällen Kontaktwinkel $\Theta < 90^\circ$ aus [Isr1994, Fen1998], somit sollten sich die Pulveroberflächen problemlos benetzen lassen und sich die Poren mit Flüssigkeit füllen. Es ist noch zu erwähnen, daß der Kontaktwinkel eine materialabhängige Oberflächeneigenschaft ist, die in Abhängigkeit von den Pulversynthesebedingungen variieren kann [Ang1991].

2.1.2 Zerstörung der Agglomerate und Aggregate

Wenn die Pulveroberflächen bzw. die Poren vollständig mit Flüssigkeit benetzt bzw. gefüllt sind, müssen die Pulveragglomerate und -aggregate zerstört werden, um eine Suspension aus isolierten Primärteilchen zu erhalten.

Die Natur und das Ausmaß der Agglomeration hängen für verschiedene Pulver stark von den Herstellungsbedingungen ab. Zum Beispiel wird für Al_2O_3 -Pulver, die durch Gasphasensynthese bei Normaldruck hergestellt wurden (Degussa Aluminiumoxid C) eine ausgeprägte Anzahl von Sinterhälsen zwischen den Teilchen beobachtet, die die Herstellung von fein dispergierten Suspensionen verhindern. Zur Zerstörung der Agglomerate müssen die chemischen Bindungen zwischen den einzelnen Partikeln aufgebrochen werden, dies kann entweder chemisch oder durch hohe Scherkräfte geschehen. Obwohl die Agglomeration eine entscheidende Rolle bei der Herstellung von Suspensionen aus nanokristallinen Keramikpulvern spielen kann, soll in dieser Arbeit nicht weiter darauf eingegangen werden,

da die verwendeten Ausgangspulver nur schwach agglomeriert sind und keine Sinterhalse zwischen den Partikeln aufweisen [Srd1999a].

Sind zwischen den einzelnen Partikeln keine chemischen Bindungen vorhanden, kann die Gesamtwechselwirkung der Teilchen durch Addition einzelner berechenbarer Potentialterme beschrieben werden, auf die in Kapitel 2.3 noch genauer eingegangen wird.

2.1.3 Stabilisierung der Suspension

Eine Suspension wird als stabil angesehen, wenn die erzeugten Partikel in der Flüssigkeit isoliert vorliegen und nicht wieder zu größeren Einheiten koagulieren. Die Stabilität von Suspensionen ist ausreichend untersucht und kann auf der Basis der DLVO-Theorie (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek [Der1941, Ver1948]) verstanden werden, in der die Gesamtwechselwirkung durch Addition von van der Waals- und elektrostatischen Kräften beschrieben wird. Eine Suspension ist dann stabil, wenn die elektrostatische Kraft die van der Waals-Kraft übersteigt und zwischen den Partikeln eine im Vergleich zur thermischen Energie ausreichend hohe Energiebarriere beobachtet wird. Die Stabilität von Suspensionen wird durch Zetapotentialmessungen untersucht. Das Zetapotential ist das elektrostatische Potential in der Flüssigkeit nahe der Partikeloberfläche (siehe Kapitel 2.2). Ein hohes Zetapotential wird empirisch mit starken elektrostatischen Abstoßungskräften und mit einer hohen Energiebarriere korreliert. Diese Korrelation ist zur Beschreibung von verdünnten Lösungen ausreichend, für konzentrierte Dispersionen werden dagegen numerische Verfahren angewendet [Sen1998].

2.2 Die Metalloxid-Elektrolyt-Grenzfläche

Die an einer Fest-Flüssig-Phasengrenze ablaufenden Vorgänge spielen für die Herstellung und Charakterisierung von Suspensionen eine große Rolle. Aus diesem Grund soll hier ein kurzer Überblick über die Beschreibung von Metalloxid-Elektrolyt-Grenzflächen gegeben werden.

Erzeugt man eine oxidische Oberfläche, z.B. durch Spalten eines Kristalls im Vakuum, so sind die Atome der obersten Schicht von weniger Nachbaratomen umgeben als Atome im Inneren des Festkörpers und können somit noch zusätzliche Bindungen ausbilden. Wird eine so hergestellte Oberfläche Luft ausgesetzt, reagieren die ungesättigten Atome der Oberfläche

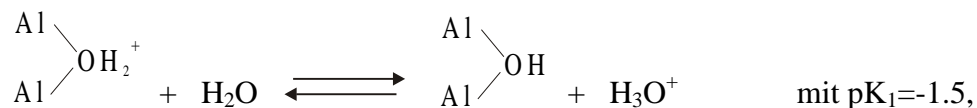
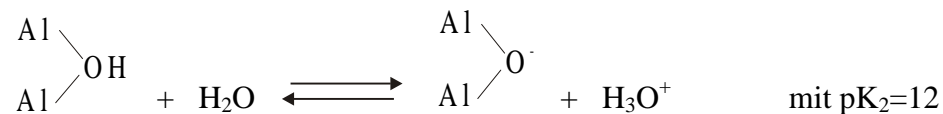
mit den Sauerstoff- und Wassermolekülen unter Ausbildung von Sauerstoff- und Hydroxylgruppen, die dann die Oberfläche terminieren. In Abhängigkeit von der kristallographischen Anordnung der Atome in der Spaltebene können dabei verschiedene Oberflächenspezies entstehen, die sich durch Anzahl und Anordnung der umgebenden Metallatome unterscheiden. Durch infrarotspektroskopische Untersuchungen konnten diese unterschiedlichen Oberflächenhydroxyl- und -oxidgruppen nachgewiesen werden [Hin1972]. In Flüssigkeiten können diese Oberflächengruppen an Säure/Basereaktionen teilnehmen und die Oberfläche des Oxids elektrostatisch aufladen. In einfachen Modellen wird die Aufladung der Grenzfläche anhand der folgenden Reaktionen beschrieben [Stu1970]:



pK_1 bzw. pK_2 : Säurekonstanten der Säure/Basereaktionen.

Dieses Modell nimmt an, daß nur eine Art von Oberflächengruppe existiert, die in Abhängigkeit vom pH-Wert in zwei Schritten deprotoniert wird.

Das Multiple-Site-Modell [Hie1989] berücksichtigt verschiedene Oberflächenoxid- und Hydroxidgruppen unter Annahme unterschiedlicher Metallkoordination und ermittelt aufgrund elektrostatischer Annahmen für die einzelnen Gruppen Säurekonstanten. Z.B. zeigen die Berechnungen für die Reaktionen:



daß diese Oberflächengruppe im Bereich pH 2-11 nur geringfügig an Säure/Basegleichgewichten teilnimmt. Die für diese Berechnungen notwendigen Kenntnisse

über die Anordnung der Atome in der Oberfläche fehlen jedoch für die meisten Oxide, wodurch die Anwendbarkeit dieses Modells stark limitiert wird.

Oftmals werden auf Oxidoberflächen in wässrigen Lösungen experimentell durch Ladungstitration Oberflächenladungsdichten zwischen 0.5 und 1 Ladungen/nm² bestimmt [Wer1994, Oht1987], die nicht mit den kristallographischen Erwartungen übereinstimmen. So würde man z.B. für die (0001)-Ebene in hexagonalem Al₂O₃ eine Anzahl von Oberflächengruppen erwarten, die einer dicht gepackten Ebene aus Sauerstoffatomen entspricht (8-12 nm⁻²). Für die (001)-Ebene in kubischem Zirkoniumoxid erwartet man dagegen 3-4 nm⁻². Eine Oberflächenladungsdichte, die die aufgrund kristallographischer Betrachtungen abgeschätzte Dichte der Oberflächengruppen übersteigt, wird dagegen nicht erwartet, d.h. die maximale mögliche Oberflächenladungsdichte hängt auch vom verwendeten Material ab. In manchen Oxiden nimmt offenbar ein großer Teil der Oberflächengruppen nicht an Säure/Basereaktionen teil. Die Ursache für diese geringe Oberflächenladung ist nicht im Detail bekannt. Viele der bisher in solchen Experimenten verwendeten Pulver werden durch Sol-Gel- oder Fällungsverfahren als Hydroxid hergestellt und durch Kalzinierung in das entsprechende Oxid umgewandelt. Oxide spalten jedoch bei Erhitzung auf ca. 700 K Wasser von der Oberfläche ab [Nag1984] und verändern somit ihre Oberflächenstruktur. Es ist möglich, daß durch Kalzinierung Oberflächengruppen entstehen, die zwischen pH 2 und pH 12 nicht mehr an Säure/Basereaktionen teilnehmen. Inwieweit dieser Dehydroxylierungsprozeß reversibel verläuft, kann nicht vorausgesagt werden. So wurde z.B. für Siliziumdioxid nach einer Temperaturbehandlung von 673 K eine bleibende Erhöhung des Kontaktwinkels mit Wasser festgestellt [Ang1991].

Die beiden Modelle lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Oberfläche von Oxiden ist durch Sauerstoffatome und Hydroxylgruppen terminiert, die in Flüssigkeiten an Säure/Basereaktionen teilnehmen können. Die pK_S-Werte und die Anzahl der einzelnen Oberflächengruppen hängen jedoch stark von der Struktur der Oberfläche des Oxides ab und lassen sich ohne kristallographische Annahmen nur schwer vorhersagen. Eine weitere Schwierigkeit entsteht durch die thermische Vorgeschichte der Oxidoberfläche. Wenn möglich, sollte aus diesen Gründen eine experimentelle Bestimmung der Oberflächenladungsdichte durchgeführt werden.

Auf der Flüssigkeitsseite der Grenzfläche werden in der Lösung befindliche entgegengesetzt geladene Ionen (Gegenion) durch die elektrostatische Wechselwirkung mit der Oberfläche angezogen, gleichnamige (Koion) entsprechend abgestoßen. Es bildet sich zwischen der geladenen Oberfläche und den Gegenionen eine elektrolytische Doppelschicht. Diese Wechselwirkung wird durch die thermische Bewegung der Ionen in der Flüssigkeit überlagert, so daß sich vor der Festkörperoberfläche keine starren Schichten sondern Konzentrationsprofile von Ionen ausbilden, die durch die Poisson-Gleichung beschrieben werden können:

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) = -\frac{\rho(x, y, z)}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (5)$$

- $\psi(x, y, z)$: elektrostatisches Potential in der Flüssigkeit am Ort x, y, z
 $\rho(x, y, z)$: Ladungsdichte am Ort x, y, z
 ϵ_0, ϵ_r : Permittivitätskonstante bzw. Permittivitätszahl.

Die Ladungsdichte ergibt sich als Summe der einzelnen Ionenkonzentrationen und hängt über einen Boltzmannansatz vom elektostatischen Potential ab:

$$\rho(x, y, z) = \sum_i n_{i, \text{bulk}} \cdot z_i \cdot e \cdot \exp\left(-\frac{z_i e \psi(x, y, z)}{kT}\right) \quad (6)$$

- $n_{i, \text{bulk}}$: Konzentration der Ionensorte i im Inneren des Elektrolyten
 z_i : Ladung der Ionensorte i
 e : Elementarladung
 k : Boltzmannkonstante
 T : Temperatur.

Gleichungen (5) und (6) können für symmetrische Elektrolyte (d.h. entweder nur einfach, nur zweifach oder nur n -fach geladene Ionen in der Flüssigkeit) zur Poisson-Boltzmann-Gleichung zusammengefaßt werden:

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) = -\frac{\rho(x, y, z)}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} = \frac{2 \cdot z_i \cdot e \cdot n_{\text{bulk}}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \text{Sinh}\left(\frac{e \cdot z_i \cdot \psi(x, y, z)}{kT}\right). \quad (7)$$

Der Potentialverlauf und somit auch das Konzentrationsprofil der Ionen in der Flüssigkeit können durch Lösen der obenstehenden Differentialgleichung bestimmt werden.

In einem ersten Modell von Gouy und Chapman [Eva1994] wurde die Poisson-Boltzmann-Gleichung für eine ebene Oberfläche gelöst und ein exponentieller Abfall des Potentials mit zunehmender Entfernung von der Festkörperoberfläche gefunden. Aufgrund dieses exponentiellen Abfalls wird dieser Teil der Doppelschicht als diffus bezeichnet. Die Ausdehnung der Doppelschicht wird über einen Parameter κ^{-1} beschrieben, der angibt, bei welchem Abstand von der Oberfläche das Potential in der diffusen Doppelschicht auf e^{-1} des Anfangswertes abgesunken ist. κ^{-1} hängt dabei von der Konzentration aller in der Flüssigkeit befindlichen Ionen ab:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i n_{i,\text{bulk}} Z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} \quad (8)$$

κ^{-1} : Debye-Länge.

Ein wesentlicher Mangel dieses Modells besteht in der Behandlung der Ionen als Punktladungen, die sich der Festkörperoberfläche beliebig nähern konnten. Diese Beschreibung erzeugt in der Grenzschicht unendlich hohe Potentiale und Konzentrationen, die physikalisch unrealistisch sind.

Dieser Effekt wurde in einem verfeinerten Modell von Stern [Eva1994] beseitigt, der berücksichtigte, daß sich die Ionenschwerpunkte nur bis zu einem bestimmten Abstand der Oberfläche nähern können, die Lage dieser Ebene wird als Helmholtz- oder Sternebene bezeichnet. Zwischen Helmholtzebene und Festkörperoberfläche befinden sich keine Ladungen und der Potentialverlauf wird in diesem Bereich über Kondensatormodelle beschrieben. In einer weiteren Verfeinerung [Gra1947] wurde noch zusätzlich zwischen einer inneren und einer äußeren Helmholtzebene unterschieden. Während die Ionen in der äußeren Helmholtzebene (ä.H.) noch hydratisiert sind und keine chemische Wechselwirkung mit der Oberfläche ausbilden können [West1980], sind die Ionen in der inneren Helmholtzebene (i.H.) partiell dehydratisiert und spezifisch an bestimmten Oberflächenplätzen adsorbiert. Entsprechend setzt sich die freie Adsorptionsenthalpie aus einem chemischen und einem elektrostatischen Anteil zusammen:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{chem}} + z_i e \psi_{i.H.} \quad (9)$$

ΔG_{ads} :	freie Adsorptionsenthalpie
ΔG_{chem} :	chemischer Anteil der freien Adsorptionsenthalpie
$\psi_{i.H.}$:	elektrostatisches Potential der inneren Helmholtzebene.

Abbildung 2 zeigt schematisch die Verhältnisse und den Potentialverlauf vor einer geladenen Festkörperoberfläche.

Das Zusammenspiel von Oberflächenladung, Ladungsverteilung in der elektrolytischen Doppelschicht und Verlauf des elektrostatischen Potentials beeinflussen stark das Wechselwirkungspotential kolloidaler Teilchen, da z.B. eine Überlagerung der Doppelschichten zweier gleicher Partikel zu einer Abstoßung führt. Experimentell kann die Oberflächenladungsdichte, die durch Protonierung und Deprotonierung von Oberflächengruppen erzeugt wird, in einer pH-abhängigen Bestimmung des Protonenverbrauchs ermittelt werden [Wes1980, Hie1989, Stu1970]. Zusätzlich können elektrokinetische Messungen Aussagen über das Zetapotential liefern, welches oftmals mit dem Potential am Beginn des diffusen Teils der elektrolytischen Doppelschicht gleichgesetzt wird. Der exakte elektrostatische Potentialverlauf ist leider experimentell nicht zugänglich und muß durch Modellannahmen in Einklang mit den gemessenen Parametern berechnet werden.

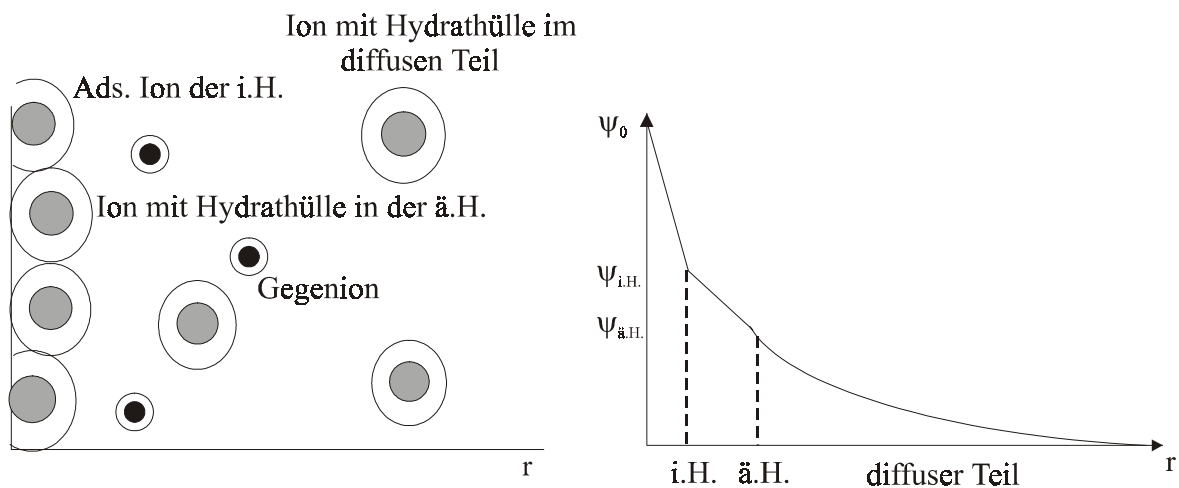


Abbildung 2: Schematische Anordnung der Gegen- und Koionen (links) und Verlauf des elektrostatischen Potentials vor einer geladenen Festkörperoberfläche (rechts), (i.H.=innere Helmholtzebene, ä.H.=äußere Helmholtzebene, O=Oberfläche)

2.3 Wechselwirkungen kolloidaler Teilchen

Zum besseren Verständnis der Vorgänge, die bei der Dispergierung von keramischen Pulvern ablaufen, soll hier ein kurzer Überblick über die Wechselwirkungen zwischen Partikeln in Flüssigkeiten gegeben werden. Für eine detailliertere Darstellung wird auf die weiterführende Literatur verwiesen [Isr1992].

2.3.1 Van der Waals-Kräfte

Quantenmechanisch bedingte spontane elektrische und magnetische Polarisierungen erzeugen auch um unpolare Moleküle ein fluktuierendes elektromagnetisches Feld. Diese Fluktuationen induzieren in benachbarten Molekülen ebenfalls ein Dipolmoment, so daß beide Moleküle miteinander wechselwirken. Diese Art der Wechselwirkung wird nicht nur für Moleküle, sondern auch für größere Einheiten wie Partikel oder Platten beobachtet und kann durch Addition der Paarpotentiale entsprechend den geometrischen Gegebenheiten berechnet werden [Ham1937]. Die Wechselwirkung ist in der Regel anziehend. Für zwei gleich große Kugeln gilt:

$$V_{\text{VDW}}(r) = -\frac{A_{121}}{6} \left[\frac{2R^2}{r^2 + 4rR} + \frac{2R^2}{(r + 2R)^2} + \ln\left(1 - \frac{4R^2}{(r + 2R)^2}\right) \right] \quad (10)$$

V_{VDW} : van der Waals-Potential

R : Radius der Kugeln

r : Abstand der Kugeloberflächen

A_{121} : Hamakerkonstante.

A_{121} beschreibt die Wechselwirkung von zwei Körpern aus dem Material 1 in einem Medium 2 und kann aus den Konstanten für die Wechselwirkung der einzelnen Körper im Vakuum A_{11} und A_{22} berechnet werden [Isr1992].

Es sollte noch erwähnt werden, daß die Wechselwirkungen bei größeren Entfernungen zeitlich verzögert auftreten und korrigiert werden müssen. Außerdem setzt die Berechnung nach Hamaker eine paarweise Additivität der Potentiale voraus. Eine Alternative, die ohne die Annahme der paarweisen Summation auskommt, besteht in der Berechnung der Hamakerkonstanten aus optischen Materialeigenschaften [Lif1956].

2.3.2 Elektrostatische Wechselwirkung

Elektrostatisch aufgeladene Oberflächen erzeugen in Flüssigkeiten elektrolytische Doppelschichten, bei deren Überlagerung eine abstoßende Kraft beobachtet wird. Zur Berechnung dieser elektrostatischen Kraft zwischen zwei Teilchen muß der Verlauf des elektrostatischen Potentials im Elektrolyten bekannt sein, der durch die Poisson-Boltzmann Gleichung beschrieben wird. Für einen 1-1 Elektrolyten gilt:

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) = \frac{2 \cdot e \cdot n_{\text{Bulk}}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \sinh\left(\frac{e \cdot \psi(x, y, z)}{kT}\right). \quad (7)$$

Das Lösen dieser nichtlinearen Differentialgleichung 2. Ordnung in den 3 Dimensionen x, y und z ist das zentrale Problem der Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen, bei dem noch zusätzliche für die Partikeloberfläche spezifische Nebenbedingungen beachtet werden müssen. In der Literatur wurden bisher 3 unterschiedliche Randbedingungen formuliert: a) Konstante Oberflächenladungsdichte, z.B. bei bestimmten Alumosilikaten, deren Oberflächenladung durch den Ersatz von Silizium mit Aluminium bestimmt wird, b) konstantes Oberflächenpotential, z.B. bei Metallen, und c) die Oberflächenladung wird durch die Dissoziation von Oberflächengruppen bestimmt, z.B. bei Oxiden und Proteinen. Im letzteren Fall nehmen an der Grenzflächenreaktion auch Ionen (z.B. Protonen) teil, deren Konzentration nach Gleichung 6 durch das Potential an der Grenzfläche beeinflußt wird. Diese Potentialabhängigkeit führt zu Randbedingungen, die die Oberflächenladungsdichte als Funktion des elektrostatischen Potentials in der Grenzschicht beschreiben und die für die jeweilige Partikeloberfläche bestimmt werden müssen.

Zur Berechnung des elektrostatischen Potentials durch Lösen der Poisson-Boltzmann Gleichung zwischen zwei Partikeln sind keine allgemeinen analytischen Lösungen bekannt, jedoch können unter bestimmten Bedingungen Vereinfachungen vorgenommen werden, auf deren Anwendbarkeit nachfolgend kurz eingegangen wird. Die Art der Vereinfachung, die vorgenommen werden darf, hängt dabei von dem Abstand der Partikel, der Ausdehnung der Doppelschicht, der Größe der Partikel und der Größe des Oberflächenpotentials ab.

Für Potentiale kleiner 25 mV kann die Poisson-Boltzmann-Gleichung in ihrer linearen Form verwendet werden, da in diesem Fall gilt:

$$\nabla^2 \psi = \frac{2 \cdot e \cdot n_{\text{Bulk}} \cdot z}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \sinh\left(\frac{e \cdot z \cdot \psi}{kT}\right) \approx \frac{e^2 \cdot z^2 \cdot n_{\text{Bulk}}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot kT} \psi = \kappa^2 \psi. \quad (11)$$

In der linearen Form (auch Debye-Hückel-Form genannt) können analytische Lösungen für die Fälle konstantes Potential und konstante Oberflächenladungsdichte [Gle1983], sowie für den Fall Dissoziation von Oberflächengruppen [Kro1992, Car1993, Car1994] gefunden werden. Diese Lösungen sind jedoch kompliziert und für weitere Berechnungen ungeeignet, so daß in der Literatur eine Reihe von weiteren Vereinfachungen beschrieben ist.

Sind die Teilchen viel größer als die Ausdehnung der elektrolytischen Doppelschicht ($\kappa R \gg 1$), können die Kugeloberflächen bei geringen Abständen durch parallele Platten angenähert werden (Deryaguin-Näherung) und die dreidimensionale Poisson-Boltzmann-Gleichung auf eine Dimension reduziert werden. In diesem Fall sind einfache analytische Lösungen für alle drei Randbedingungen bekannt [Eli1995]. Überlappen die elektrolytischen Doppelschichten bei großen Teilchenabständen nur wenig, kann der Potentialverlauf zwischen den Teilchen durch Aufsummation der Einzelpotentiale (lineare Superpositionsnäherung) berechnet werden.

Die hier beschriebenen Näherungen können jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht angewandt werden, da bei der Herstellung der Suspensionen aus nanokristallinen Pulvern folgende experimentelle Bedingungen vorliegen:

- hohe Oberflächenpotentiale von mehr als 50 mV
- die Ausdehnung der elektrolytischen Doppelschicht entspricht ungefähr der Partikelgröße ($0.1 < \kappa R < 10$)
- starke Überlagerung der elektrolytischen Doppelschichten, da sich die Teilchen zu Beginn des Dispergierungsprozesses sogar berühren.

In diesem Fall muß die nichtlineare Poisson-Boltzmann-Gleichung durch numerische Berechnungen, wie z.B. Finite-Elemente-Methoden [Car1994], gelöst werden.

Ist die Potentialverteilung zwischen den Partikeln bekannt, kann die elektrostatische Kraft zwischen den Teilchen durch Integration des Maxwell'schen Spannungstensors \mathbf{J} über eine geeignete Oberfläche S berechnet werden [Car1994]:

$$\mathbf{F}_{\text{elektr.}} = \oint_S \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \, dS \quad (12)$$

$$\text{mit } \mathbf{J} = (\Pi + \epsilon_0 \epsilon_r (-\nabla \psi)^2) \mathbf{I} - \epsilon_0 \epsilon_r \nabla \psi \times \nabla \psi$$

\mathbf{J} : Maxwell'scher Spannungstensor

\mathbf{I} : Einheitsmatrix

Π : Differenz des osmotischen Drucks

S : geschlossene Oberfläche, deren Inneres ein Partikel umschließt

\mathbf{n} : senkrecht auf dS stehender Einheitsvektor.

In der Poisson-Boltzmann-Theorie besteht zwischen der Differenz des osmotischen Druckes relativ zum potentialfreien Lösungsinnenen und dem elektrostatischen Potential folgender Zusammenhang [Car1994]:

$$\Pi = 2n_{\text{bulk}} kT \cdot \cosh\left(\frac{ez_i \psi}{kT}\right), \quad (13)$$

so daß sich die Kraft aus der Potentialverteilung zwischen den Partikeln berechnen läßt.

Für die vorliegende Arbeit ist der Hinweis wichtig, daß relative Fehler von mehreren 100% entstehen, wenn obige Näherungen trotzdem angewandt werden [Car1994].

Mathematisches Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Kraft

In diesem Kapitel soll ein bestehendes Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Kräfte zwischen zwei kugelförmigen Partikeln vorgestellt werden. Dieses Verfahren [Car1994] mußte in der vorliegenden Arbeit aufgrund einiger kritischer Punkte, die am Ende des Kapitels diskutiert werden, erst geändert werden, um die physikalischen Verhältnisse korrekt wiederzugeben. Die benötigten Änderungen sind in Kapitel 5.3 beschrieben.

Zur Berechnung der Kraft zwischen zwei Teilchen in einer Flüssigkeit, die aus der Überlagerung der elektrolytischen Doppelschichten resultiert, muß der Verlauf des

elektrostatischen Potentials zwischen den Partikeln berechnet werden. Hierzu muß die Poisson-Boltzmann Gleichung in ihrer nichtlinearen Form unter Berücksichtigung spezieller Randbedingungen gelöst werden:

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) = \frac{2 \cdot e \cdot n_{\text{Bulk}} \cdot z_i}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \sinh\left(\frac{e \cdot z_i \cdot \psi(x, y, z)}{kT}\right). \quad (7)$$

Werden reduzierte Koordinaten verwendet und alle Abstände als Vielfaches von κ^{-1} formuliert, ergibt sich :

$$\nabla^2 U(x, y, z) = \sinh(U(x, y, z)) \quad (14)$$

$$U: \text{reduziertes Potential} = e \cdot z_i \cdot \psi / kT .$$

Diese nichtlineare Differentialgleichung 2.Ordnung in drei Dimensionen kann durch Verwendung von bispärischen Koordinaten unter Ausnutzung der Symmetrie auf zwei Dimensionen reduziert werden. Der Zusammenhang zwischen kartesischen (x, y, z) und bispärischen (η, ξ, θ) Koordinaten ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$x = B \frac{\sin(\eta) \cdot \cos(\xi)}{\cosh(\eta) - \cos(\theta)} \quad (15)$$

$$y = B \frac{\sin(\eta) \cdot \sin(\xi)}{\cosh(\eta) - \cos(\theta)} \quad (16)$$

$$z = B \frac{\sinh(\eta)}{\cosh(\eta) - \cos(\theta)}. \quad (17)$$

Abbildung 3 zeigt den Zusammenhang zwischen bispärischen und kartesischen Koordinaten für einen Schnitt $\xi=0$ auf:

Die bispärische Koordinate η beschreibt Kugeloberflächen (durchgezogene Linien) und läuft von $-\infty$ bis $+\infty$. Die beiden Grenzwerte repräsentieren dabei Punkte auf der Z-Achse, die den Abstand B vom Ursprung haben, $\eta=0$ beschreibt alle Punkte der XY-Ebene. Der Zusammenhang zwischen dem Radius der betrachteten Kugel R und η ist:

$$R = \frac{B}{\sinh(\eta)}. \quad (18)$$

Der Abstand des Kugelmittelpunktes vom Ursprung des Koordinatensystems C beträgt :

$$C = \frac{B}{\tanh(\eta)}. \quad (19)$$

Die Koordinate θ beschreibt Flächen, deren Normalenvektor immer in einer Ebene mit konstantem η liegt und die somit senkrecht zu den Kugeloberflächen stehen (gestrichelte Linien). θ deckt dabei den Bereich von 0 bis π ab. In den Grenzbereichen $\theta = 0$ und $\theta = \pi$ schrumpft dabei die Fläche zu einer Linie zusammen, die die zwei Kugelmittelpunkte miteinander verbindet. $\theta = 0$ weist dabei von den beiden Kugeln weg, $\theta = \pi$ liegt zwischen den Kugeln.

Durch ξ wird eine Rotation um die Z-Achse beschrieben. ξ kann hierbei Werte zwischen 0 und 2π annehmen.

Für das vorliegende Problem der Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung zwischen zwei Kugeln ergibt sich durch Symmetriebetrachtungen, daß das Problem rotationssymmetrisch zur Z-Achse ist. Somit kann die Poisson-Boltzmann-Gleichung im Bereich $0 < \theta < \pi$ und $\eta_2 < \eta < \eta_1$

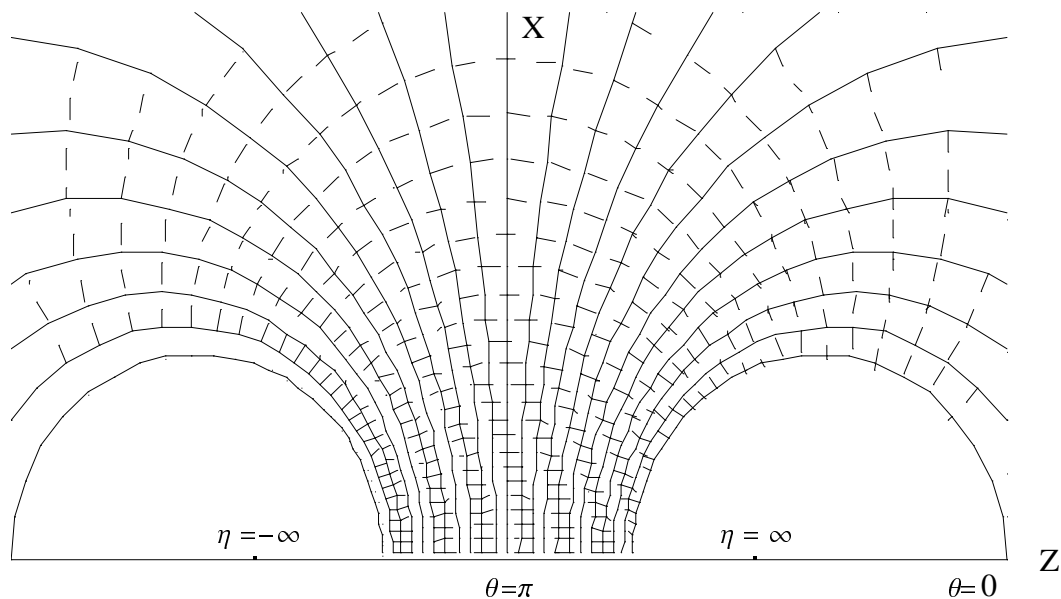


Abbildung 3: Bisphärisches Koordinatensystem

gelöst werden. η_2 und η_1 hängen hierbei nach Gleichung 18 von den Radien der Kugeln ab. Die 3-dimensionale Potentialverteilung kann durch Rotation um die Z-Achse erhalten werden. Dies entspricht einer Reduktion der nichtlinearen Differentialgleichung von 3 auf 2 Dimensionen, so daß nun folgende Differentialgleichung zu lösen ist:

$$\nabla^2 U(\eta, \theta) = \sinh(U(\eta, \theta)). \quad (20)$$

Auch für diese nichtlineare Differentialgleichung zweiter Ordnung in zwei Dimensionen existiert keine analytische Lösung. Es sind jedoch numerische Verfahren wie z.B. Finite-Elemente- oder Finite-Differenzen-Methoden zur Lösung von linearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung bekannt. In dieser Arbeit wurde eine Finite-Elemente-Methode verwendet [Hou1985], aus diesem Grund soll auf diese Methode näher eingegangen werden (Abbildung 4 zeigt das verwendete Finite-Elemente-Netz).

Gleichung 20 ist immer noch eine nichtlineare Differentialgleichung, die aber durch Reihenentwicklung und das Newtonsche Näherungsverfahren linearisiert werden kann [Ric1985]. Hierzu wird der nichtlineare Differentialgleichungsoperator in die Form

$$H(U) = \nabla^2 U - \sinh(U) = 0 \quad (21)$$

gebracht und um eine Stelle U_0 in eine Taylorreihe entwickelt, die nach dem linearen Glied abgebrochen wird :

$$H(U) = H(U_0) + H'(U_0)(U - U_0) = 0. \quad (22)$$

Dies wird umgeformt zu:

$$H'(U_0)U = -H(U_0) + H'(U_0)U_0. \quad (23)$$

Für die Poisson-Boltzmann-Gleichung ergibt sich nach Umformung:

$$\nabla^2 U - \cosh(U_0) \cdot U = \sinh(U_0) - \cosh(U_0) \cdot U_0. \quad (24)$$

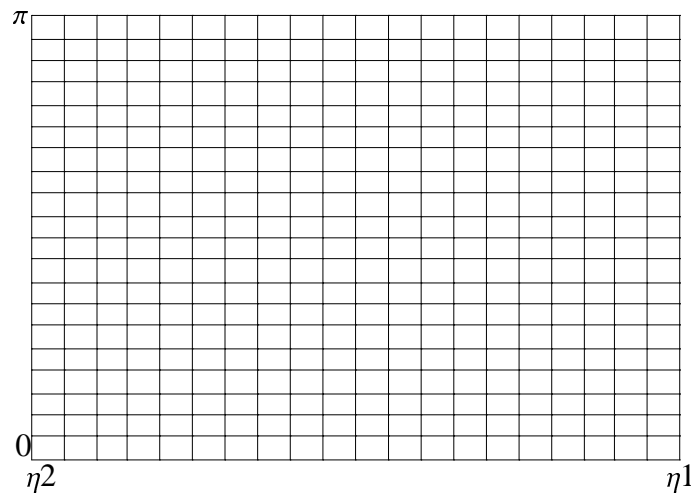


Abbildung 4: Finite-Elemente-Netz in den Bereichen $0 < \theta < \pi$ und $\eta_2 < \eta < \eta_1$

Mit einem beliebigen Anfangswert für U_0 wird die obige nun lineare Differentialgleichung numerisch durch die Finite-Elemente-Methode nach U gelöst und die gefundene Lösung für U als neues U_0 verwendet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis Konvergenz in der Lösung eintritt, d.h. $U=U_0$. Gleichung 24 beschreibt dann die nichtlineare Ausgangsdifferentialgleichung 20. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens wurde für verschiedene nichtlineare Differentialgleichungen gezeigt [Hou1985].

Die Anzahl der Durchläufe, bis Konvergenz beobachtet wird, hängt stark von der Güte der nullten Lösung für U_0 ab. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, U an einem beliebigen Ort als Summe der bekannten Potentiale der beiden isolierten Kugeln U_I und U_{II} an diesem Ort und eines Korrekturterms U_k zu beschreiben. U_I und U_{II} bleiben während der gesamten Rechnung konstant, somit ergeben sich für die einzelnen Differentialgleichungen und Randbedingungen veränderte Gleichungen. Da es sich bei dieser Änderung jedoch lediglich um eine mathematische Vereinfachung handelt, die keine neuen physikalischen Erkenntnisse erbringt, sollen die verwendeten komplizierteren Bedingungen in Anhang C beschrieben werden.

Auf den Rändern des Finiten-Elemente-Netzes müssen zusätzlich noch bestimmte Randbedingungen erfüllt sein. So sind z.B. Metalloberflächen Äquipotentialflächen und es ist sinnvoll, dieses Verhalten durch die sogenannte Bedingung des konstanten Oberflächenpotentials zu beschreiben [Car1994]:

$$U = U_1 = \text{konstant} \quad \text{auf der Oberfläche von Kugel 1 bzw.} \quad (25)$$

$$U = U_2 = \text{konstant} \quad \text{auf der Oberfläche von Kugel 2.}$$

Für Oberflächen, deren Ladung bei der Überlagerung mit anderen elektrischen Feldern konstant bleibt, z.B. bei einigen Silikaten, deren Oberflächenladung durch Ersatz von Si durch Al verursacht wird, kann auf der Oberfläche die Bedingung der konstanten Oberflächenladung verwendet werden [Car1994]:

$$\nabla(U) \cdot \mathbf{n} = -\frac{\sigma_1}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \text{konstant} \quad \text{auf der Oberfläche von Kugel 1 bzw.} \quad (26)$$

$$\nabla(U) \cdot \mathbf{n} = -\frac{\sigma_2}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \text{konstant} \quad \text{auf der Oberfläche von Kugel 2}$$

\mathbf{n} : senkrecht auf der Kugeloberfläche stehender Einheitsvektor

σ_1 bzw. σ_2 : Oberflächenladungsdichte.

Diese beiden Fälle stellen jedoch Grenzfälle dar, im Allgemeinen wird für Partikel in Lösungen ein gemischtes Verhalten beobachtet, d.h. die Ladungsdichte ist nicht konstant, sondern hängt wiederum vom Oberflächenpotential ab:

$$\nabla(U) \cdot \mathbf{n} = -\frac{\sigma(U)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{auf der Oberfläche der Kugeln.} \quad (27)$$

Dieses Verhalten wird z.B. beobachtet, wenn die elektrische Ladung durch Reaktionen von Oberflächengruppen unter Beteiligung von Ionen verursacht wird, da deren Konzentration an der Oberfläche wiederum vom Potential abhängt. Dieses Verhalten wird auch als Ladungsregulierung bezeichnet. In vielen Fällen besteht zwischen der Oberflächenladung und dem Potential kein einfacher linearer Zusammenhang, so daß Gleichung 27 ebenfalls keine lineare Differentialgleichung ist und somit ebenfalls durch Taylorreihenentwicklung und Newton-Iteration zu lösen ist. Ohne Kenntnis des exakten Zusammenhangs zwischen Ladung und Potential ergibt sich allgemein:

$$\nabla(U) \cdot \mathbf{n} + \frac{\sigma'(U_0)}{\epsilon_0 \epsilon_r} U = -\frac{\sigma(U)}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{\sigma'(U_0)}{\epsilon_0 \epsilon_r} U_0. \quad (28)$$

Auf den beiden anderen äußeren Begrenzungslinien des Finiten-Elemente-Netzes gilt aus

Symmetriegründen:

$$\frac{dU}{d\theta} = 0. \quad (29)$$

Durch dieses bestehende Finite-Elemente-Verfahren ist die Potentialverteilung und somit auch die Kraft zwischen zwei Partikeln berechenbar. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens wurde für die Bedingungen konstantes Oberflächenpotential, konstante Oberflächenladungsdichte und eine willkürlich konstruierte Abhängigkeit der Ladungsdichte vom Oberflächenpotential gezeigt [Car1994]. Für die Anwendung des Verfahrens in dieser Arbeit ergeben sich jedoch zwei Kritikpunkte:

- Streng genommen gilt die Poisson-Boltzmann-Gleichung nur bis zur Sternschicht, d.h. der linke und der rechte Rand des verwendeten Finite-Elemente-Netzes bilden die Sternschicht ab und nicht die Partikeloberfläche. In verdünnten Elektrolytlösungen ist der Potentialabfall zwischen Oberfläche und Sternschicht jedoch vernachlässigbar, d.h. das Sternpotential entspricht ungefähr dem Oberflächenpotential. Die Ladungsdichte in der Sternschicht ist ebenfalls gering, d.h. die Oberflächenladung wird nur schwach abgeschirmt. Unter diesen Bedingungen kann der Einfluß einer Sternschicht vernachlässigt und das Finite-Elemente-Verfahren angewandt werden. Bei hohen Elektrolytkonzentrationen existiert zwischen Oberfläche und Sternschicht aber eine starke Potentialdifferenz und die Ionenkonzentration in der Sternschicht ist groß, so daß die Oberflächenladung stark abgeschirmt wird. Die Berechnung der Potentialverteilung kann unter diesen Bedingungen nicht mehr durch die bestehende Finite-Elemente-Methode durchgeführt werden, da das Vorhandensein einer Sternschicht vernachlässigt wird. Bei der Herstellung von Suspensionen liegen aber oft hohe Elektrolytkonzentrationen vor. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die bestehende Finite-Elemente-Methode auf der Basis hermitescher Polynome zweiter Ordnung [Car1994, Hou1985] mit einer neuen erweiterten Randbedingung zur Simulation der Sternschicht (Kapitel 5.3) verwendet, so daß nun auch Berechnungen bei hohen Elektrolytkonzentrationen möglich sind. Die Berechnung der Kraft entsprechend Gleichung 12 erfolgte durch Gauß-Quadratur [Num1999].
- Bisher wurden mit diesem Finite-Elemente-Verfahren nur theoretische Berechnungen durchgeführt. Es ist aber möglich, daß reale Systeme unter diesen extremen Bedingungen

z.B. Sättigungserscheinungen der Oberflächenladungsdichte zeigen, die noch zusätzlich berücksichtigt werden müssen. Aus diesem Grund sollte in den Berechnungen in dieser Arbeit eine Modellvorstellung verwendet werden, die an realen Systemen überprüft wurde (Kapitel 5.3).

2.3.3 Bornsche Abstoßung

Verringert sich der Abstand zwischen zwei Atomkernen bis auf wenige Zehntel nm, wird eine starke kurzreichweitige Abstoßung beobachtet, die auf die ungünstige Durchdringung der Elektronenhüllen zurückgeführt wird. Eine Beschreibung dieser Abstoßung kann durch quantenmechanische Betrachtungen formuliert werden, es existieren jedoch zur Beschreibung dieser Wechselwirkung auch eine Reihe vereinfachter analytischer Ausdrücke [Isr1992], wie z.B. das Born-Potential:

$$V_{\text{Born}} = \frac{k_{\text{Born}}}{r^c} \quad (30)$$

V_{Born} : Born-Potential

k_{Born} : Konstante

c : Exponent mit Werten von 8-16, meist 12

r : Abstand der Atomkerne.

Die unmodifizierte Übertragung von Gleichung 30 auf die Abstoßungskräfte zwischen zwei Oberflächen ist theoretisch schlecht abgesichert. Eine Aufsummation der Paarpotentiale entsprechend den geometrischen Gegebenheiten ergibt für zwei gleich große Kugeln unter Annahme eines Abstoßungsexponenten von 12 [Fek1984]:

$$V_{\text{Born}} = 4A_{121} \frac{s^6}{R^6} \cdot \frac{4!}{10!} \cdot \frac{1}{q} \left[\frac{-2q^2 + 60}{q^7} + \frac{q^2 + 14q + 54}{(q+2)^7} + \frac{q^2 - 14q + 54}{(q-2)^7} \right] \quad (31)$$

R : Radius der Kugeln

q : reduzierter Abstand der Kugeln r/R

s : Stoßparameter ≈ 0.5 nm

A_{121} : Hamakerkonstante.

2.3.4 Solvatationsphänomene

Sowohl die elektrostatische, als auch die van der Waals-Theorie betrachten das Medium zwischen den wechselwirkenden Körpern als Kontinuum. Diese Beschreibung ist für große Abstände zwischen den Partikeln ausreichend, sie muß jedoch bei Abständen, die nur noch wenigen Durchmessern der Lösungsmittelmoleküle entsprechen, modifiziert werden. Hier müssen dann noch sogenannte Struktur- oder Solvatationswechselwirkungen berücksichtigt werden [Isr1992]. Für den Druck zwischen zwei Platten gilt [Isr1992]:

$$p(r) = kT(\rho_s(r) - \rho_s(\infty)) \quad (32)$$

$\rho_s(r)$: Anzahldichte der Flüssigkeit

r : Abstand der Platten.

Besteht zwischen einer Festkörperoberfläche und den Lösungsmittelmolekülen eine stärkere Wechselwirkung als zwischen den Molekülen der Flüssigkeit selbst (lyophil oder hydrophile Oberfläche), wird die Dichte an der Grenzfläche erhöht und führt zu einer Abstoßung der Platten. Diese Dichteerhöhung kann sich z.B. über Wasserstoffbrückenbindungen in das Flüssigkeitsinnere ausbreiten, schwächt sich jedoch dabei ab und führt so zu einer monotonen Abnahme der repulsiven Kräfte bei größeren Abständen. Umgekehrt verursacht eine geringere Wechselwirkung zwischen einer Festkörperoberfläche und der Flüssigkeit (lyophob oder hydrophob) eine mit zunehmendem Abstand abfallende Anziehung.

Abbildung 5 zeigt schematisch die Kraft zwischen zwei Platten als Funktion des Abstandes (als Vielfaches des Lösungsmittelmoleküldurchmessers) für eine hydrophile und eine hydrophobe Oberfläche im Vergleich mit reiner van der Waals-Anziehung [Isr1992]. Beiden Kräften ist bei kleinen Abständen eine oszillatorische Wechselwirkung zwischen den Platten überlagert. Diese Oszillationen sind auf Ordnungsphänomene innerhalb des Flüssigkeitsfilms zurückzuführen. Minima werden bei ganzzahligen Vielfachen des Lösungsmittelmoleküldurchmessers beobachtet, da sich in diesem Fall der Zwischenraum besonders günstig mit Flüssigkeit füllen läßt. Dieser Effekt nimmt ebenfalls mit zunehmendem Abstand der Platten ab.

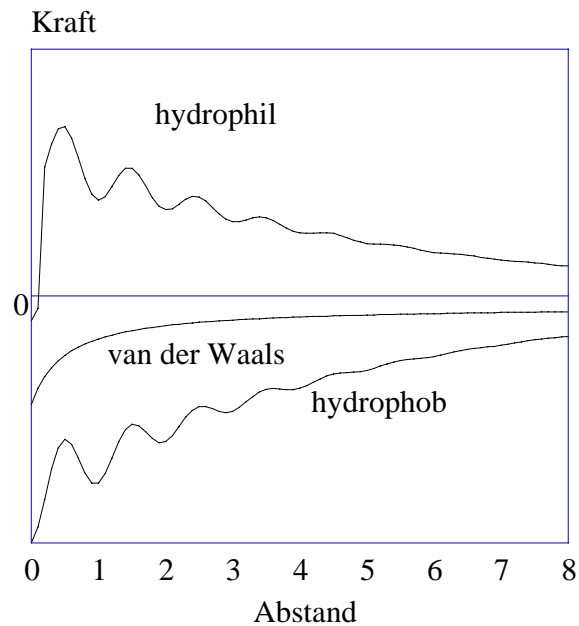


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Kraft zwischen zwei Platten als Funktion des Abstandes für verschiedenartige Oberflächen in Wasser

Die oszillatorische Abhängigkeit der Kräfte bei kleinen Abständen kann durch geometrische Argumente bei organischen Lösungsmitteln gut erklärt werden und ist bei molekular glatten Oberflächen ausreichend dokumentiert [Hor1981]. Weist die Oberfläche aber eine gewisse Rauigkeit auf, so muß über die Abstände gemittelt werden und die Oszillationen schwächen sich ab oder verschwinden vollständig [Gee1990]. Die monoton abfallende Abstoßung von hydrophilen Oberflächen in wässrigen Lösungen kann jedoch weiter beobachtet werden. Eine grobe empirische Näherung für das Wechselwirkungspotential lautet dann [Pas1982]:

$$V_s = V_{s0} \exp(-r/\chi) \quad (33)$$

V_s : Solvationspotential

V_{s0} : 3-30 mJ/m²

r : Abstand der Platten

χ : charakteristische Länge (0.6-1 nm).

Für kugelförmige organische Lösungsmittelmoleküle stimmen die experimentellen Beobachtungen mit den theoretischen Vorhersagen gut überein [Hor1981]. Bei wässrigen

Lösungsmitteln muß jedoch noch die Elektrolytkonzentration als zusätzlicher Parameter berücksichtigt werden. So wurde z.B. in Experimenten zwischen zwei Al_2O_3 -Oberflächen in reinem Wasser und verdünnten Lösungen eine Kraft gefunden, die der DLVO-Wechselwirkung entspricht [Hor1988]. Bei pH 3 und Elektrolytkonzentrationen zwischen 0.001 M und 0.1 M NaBr wird jedoch eine exponentiell ansteigende repulsive Kraft beobachtet [Duc1994], die mit abnehmendem Elektrolytgehalt verschwindet. Dieser Effekt wird durch die Durchdringung der Hydrathüllen von adsorbierten Gegenionen auf der Oberfläche erklärt. Diese Erklärung wird durch die beobachtete Abhängigkeit der Kraft von der Größe der hydratisierten Ionen gestützt [Pas1981]. Insgesamt sind Hydratationskräfte aber noch nicht komplett verstanden, insbesondere ist noch unbekannt, unter welchen Bedingungen diese Kräfte zu beobachten sind. Bisher sind solche Kräfte bei Glimmern, Siliziumdioxid und Aluminiumoxid beobachtet worden. Die kurzreichweitige Abstoßungskraft wurde jedoch schon bei der Verarbeitung kolloidaler Suspensionen mit $0.2 \mu\text{m}$ großen Al_2O_3 -Teilchen ausgenutzt [Vel1994, Cha1994, Ber1992].

2.3.5 Adhäsion

Befinden sich zwei Körper unter dem Einfluß einer äußeren Kraft in Kontakt, so bildet sich zwischen den Körpern eine Kontaktfläche aus. Der äußeren Kraft wirkt dabei die elastische Verformung der Körper entgegen. Für zwei Kugeln wird der Radius der kreisförmigen Kontaktstelle als Funktion der äußeren Kraft durch die Hertz-Theorie [Her1896] beschrieben:

$$a^3 = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} F_{\text{extern}} \quad (34)$$

ν_1, ν_2 :	Querkontraktionszahl Kugel 1 bzw. 2
E_1, E_2 :	E-Modul von Kugel 1 bzw. 2
R_1, R_2 :	Radius der Kugel 1 bzw. 2
F_{extern} :	Kraft
a :	Radius der Kontaktstelle.

Werden zusätzlich zur äußeren Kraft noch Oberflächenkräfte berücksichtigt, bilden sich je nach Größe der Oberflächenenergien veränderte Kontaktstellen aus. Der Radius der Kontaktstelle kann in diesem Fall durch die Johnson-Kendall-Roberts (JKR)- [Joh1971] oder durch die Derjaguin-Müller-Toporov (DMT)-Theorie [Der1975] beschrieben werden:

$$a^3 = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \left(F_{\text{extern}} + 3\pi\gamma \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} + \sqrt{\left(3\pi\gamma \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 + 6\pi\gamma \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} F_{\text{extern}}} \right) \quad (35)$$

γ : Grenzflächenenergie.

Abbildung 6 zeigt einen Schnitt durch die Kontaktstelle der beiden Kugeln ohne (links) und mit (rechts) Berücksichtigung von Oberflächenkräften.

Abbildung 7 zeigt den Kontaktradius als Funktion der äußeren Kraft F_{extern} für die Hertz- und die JKR-Theorie, negative Kräfte entsprechen Zugkräften, positive Druckkräften. Es ist zu erkennen, daß ein positiver Oberflächenbeitrag nicht nur zu einem größeren Kontaktradius führt, er bewirkt auch, daß auch ohne äußere Kraft noch ein endlicher Kontaktradius bestehen bleibt (Kohäsion oder Adhäsion). Um einen Kontaktradius von 0 zu erzeugen und die beiden Kugeln zu trennen, ist dann eine sogenannte „Pull-Off-Force“ aufzubringen, für die gilt [Jon1971]:

$$F_{\text{Pull-off}} = -\frac{3}{2} \gamma \pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}. \quad (36)$$

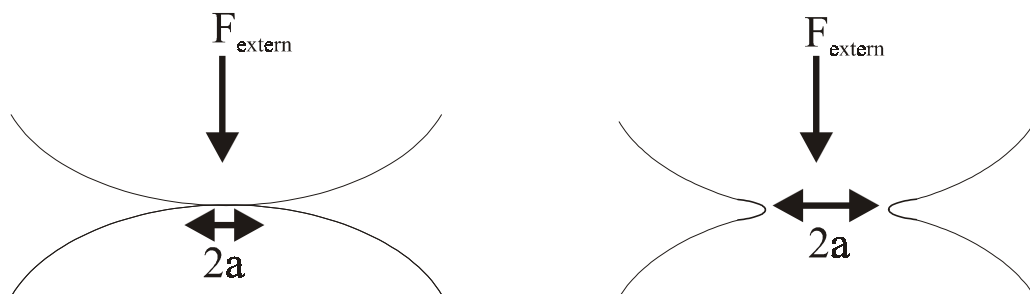


Abbildung 6: Schnitt durch die Kontaktstelle zweier Kugeln unter Einwirkung einer äußeren Kraft ohne (links) und mit (rechts) Berücksichtigung von adhäsiven Oberflächenkräften

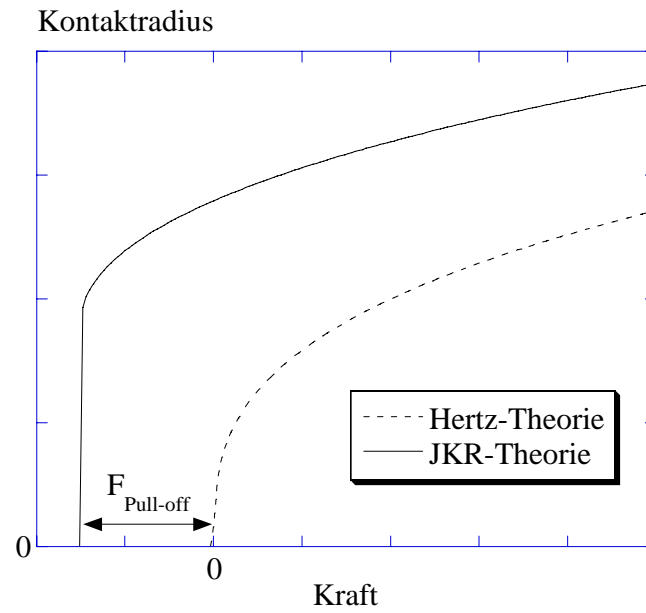


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Kontaktradius zwischen zwei Kugeln nach der Hertz- und JKR-Theorie

3 Methoden

3.1 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Die Streuung von Neutronen wird durch Wechselwirkung mit den Atomkernen verursacht, die Stärke der Streuung ist dabei für verschiedene Atome und Isotope unterschiedlich und folgt keinem systematischen Zusammenhang [Koe1977]. Die Fähigkeit eines Atoms zur Streuung von Neutronen wird durch die isotopenspezifische Streulänge b_k quantifiziert, so daß sich unter Berücksichtigung der Atomabstände nach Summation über alle Atome in einem Volumenelement ein differentieller Streuquerschnitt ergibt:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \cdot \left\langle \left| \sum_{k=1}^{N_{\text{Atome}}} b_k \cdot \exp(iQr_k) \right|^2 \right\rangle \quad (37)$$

$d\Sigma/d\Omega$:	differentieller Wirkungsquerschnitt
V :	Volumeneinheit
r_k :	Abstand des k-ten Atoms vom Ursprung
N_{Atome} :	Anzahl der Atome
b_k :	Streulänge des k-ten Atoms
Q :	Streuvektor.

Wird über die Anordnung der Atome in der Elementarzelle entsprechend Gleichung 37 aufsummiert, können die Streulängen für unterschiedliche Phasen zu Streulängendichten zusammengefaßt werden. Läßt sich die zu untersuchende Probe als eine Phase mit einer Streulängendichte ρ_p beschreiben, die im Medium mit ρ_M verteilt ist, z.B. Pulverpartikel in Luft oder in einer Flüssigkeit, vereinfacht sich Gleichung (37) zu:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = k_{\text{SANS}} \cdot P(Q) \cdot S(Q) \quad (38)$$

mit

$$P(Q) = \left\langle \int_{\text{Partikel}} (\rho_P - \rho_M) \cdot \exp(iQr) dr \right\rangle \quad (39)$$

und

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{N_{\text{Partikel}}} \cdot \left\langle \sum_{M=1}^{N_{\text{Partikel}}} \sum_{N=1}^{N_{\text{Partikel}}} \exp(iQ(r_M - r_N)) \right\rangle \quad (40)$$

ρ_P bzw. ρ_M :	Streulängendichte Partikel bzw. Medium
k_{SANS} :	Konstante
r :	Abstand
N_{Partikel} :	Anzahl der Partikel
N bzw. M :	Partikelindizes
r_M bzw. r_N :	Ortsvektoren der Partikel M bzw. M
$P(Q)$:	Partikelformfaktor
$S(Q)$:	Strukturfaktor.

$P(Q)$ beschreibt die Streuung von Neutronen innerhalb eines Partikels. Für einfache geometrische Körper, wie z.B. Kugeln, kann $P(Q)$ analytisch angegeben werden [Gui1955]:

$$P_{\text{Kugel}}(Q, R) = \left(4\pi \cdot (\rho_P - \rho_M) \cdot \frac{\sin(QR) - QR \cdot \cos(QR)}{Q^3} \right)^2 \quad (41)$$

R : Partikelradius.

Liegt jedoch eine Partikelgrößenverteilung in der Probe vor, ergibt sich $P(Q)$ als gewichtete Überlagerung der Partikelformfaktoren einzelner Kugeln:

$$P(Q) = \int_0^{\infty} P_{\text{Kugel}}(Q, R) \cdot N(R) dR \quad (42)$$

$N(R)$: Partikelgrößenverteilungsfunktion.

Der Strukturfaktor $S(Q)$ beschreibt die Anordnung der Partikel zueinander und wird durch Fouriertransformation der Abstandsverteilungsfunktion der Partikel angegeben. Für Massenfraktale, die aus Kugeln mit dem Radius R bestehen, wird $S(Q)$ zu [Tei1988]:

$$S(Q) = 1 + \left(\frac{1}{(QR)^{D_M}} \cdot \frac{D_M \Gamma(D_M - 1)}{(1 + 1/(Q^2 \tau^2))^{(D_M - 1)/2}} \cdot \sin((D_M - 1) \tan^{-1}(Q\tau)) \right) \quad (43)$$

- τ : Größe des Massenfraktals
- Γ : Gammafunktion
- D_M : Massenfraktale Dimension.

In Abbildung 8 sind die einzelnen Komponenten für eine lognormalverteilte Partikelgrößenverteilung mit einem mittleren Radius von 2 nm, die zu Massenfraktalen mit einer Dimension von 1.5 und einer Fraktalgröße von 100 nm zusammengelagert sind, schematisch dargestellt.

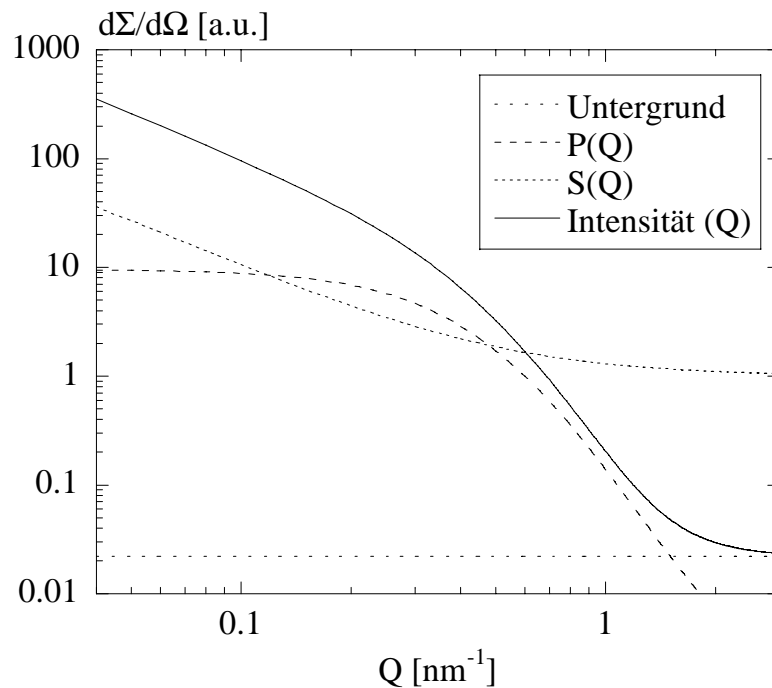


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Q -Abhängigkeiten der unterschiedlichen Komponenten einer Neutronenstreucurve ($R=2$ nm, $\tau=100$ nm, $D_M=1.5$)

3.2 Stickstoffadsorption

Nach Brunauer, Deming, Deming und Teller [Bru1940] lassen sich Gasadsorptionsisothermen qualitativ in 5 Typen unterteilen, die jeweils einem bestimmten Mikrostrukturtyp entsprechen. In Abbildung 9a sind die für diese Arbeit wichtigen Gasadsorptionsisothermen der Typen porenfreier (Typ I), mikroporöser (Typ II) und mesoporöser Festkörper (Type IV) vergleichend dargestellt (Mikroporen haben einen Durchmesser <2 nm, Mesoporen von 2 bis 50 nm und Makroporen >50 nm).

Eine effektive Darstellung des Adsorptionsverhaltens sind sogenannte V - t -Diagramme, in denen die adsorbierte Gasmenge nicht als Funktion des relativen Drucks p/p_0 , sondern in Abhängigkeit von der statistischen Dicke t der adsorbierten Schicht dargestellt wird [Lip1965]. Für den Zusammenhang zwischen statistischer Schichtdicke und relativem Gasdruck existieren für Stickstoff empirische Formeln [deB1966]:

$$t = 0.1 \sqrt{\frac{13.99}{\log(p_0/p) + 0.034}} \quad (44)$$

t : statistische Schichtdicke in nm

p/p_0 : relativer Gasdruck.

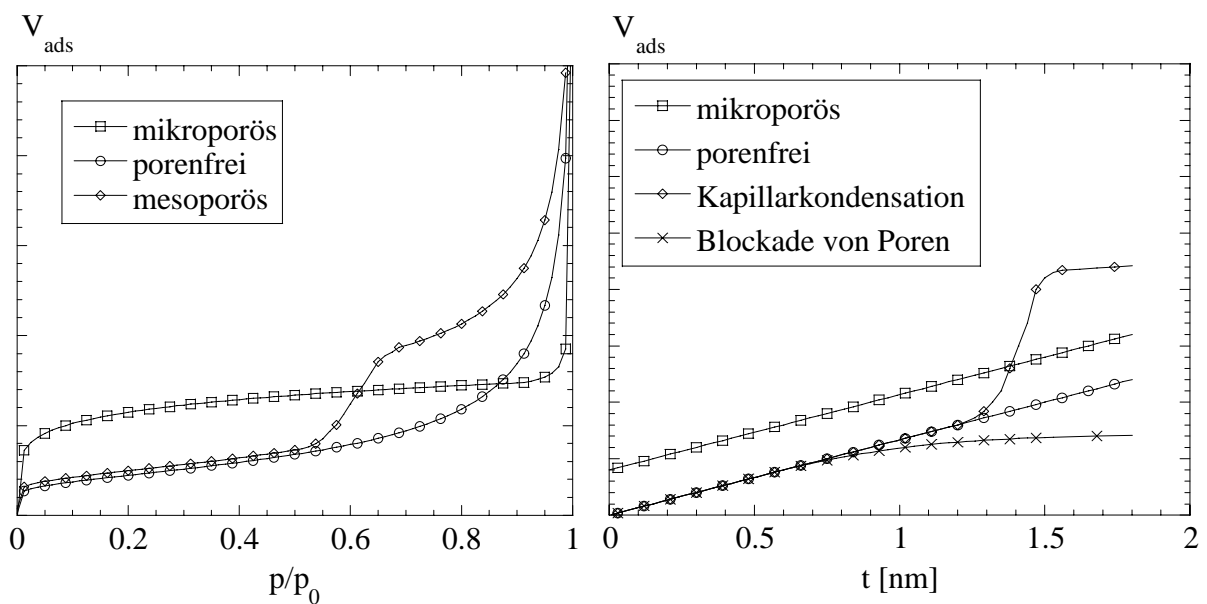


Abbildung 9: a) Adsorptionsisothermen [Bru1940] und b) V - t -Diagramme unterschiedlicher Materialien [deB1966]

In Abbildung 9b sind die V - t -Diagramme von nicht-, mikro- und mesoporösen Materialien dargestellt. Für ein nichtporöses Material steigt das adsorbierte Gasvolumen vom Nullpunkt linear mit t an, wobei die Steigung durch die spezifische Oberfläche des Festkörpers gegeben ist. In Mikroporen dagegen wird eine bestimmte Gasmenge schon vor der Ausbildung einer Monolagenschicht adsorbiert, die Extrapolation der V - t Kurve zu kleinen Schichtdicken verläuft deshalb nicht mehr durch den Nullpunkt. Aus dem Achsenabschnitt kann das Mikroporenvolumen berechnet werden. Negative Abweichungen vom linearen Verhalten entstehen, wenn kleinere Mesoporen mit Gas gefüllt sind und somit nicht mehr als Adsorptionsoberfläche zur Verfügung stehen (Blockade von Poren). Positive Abweichungen entstehen durch Kapillarkondensation in Meso- und Makroporen, da in diesem Fall durch die Kondensation in den Poren mehr Gas adsorbiert wird als auf glatten Oberflächen. Sind diese Poren vollständig gefüllt, ergibt sich wieder ein linearer Verlauf, die Steigung dieser Geraden ist durch die noch freie Oberfläche gegeben. Sowohl V - t -Diagramme als auch Adsorptionsisothermen eignen sich, um die analysierten Pulver qualitativ einteilen zu können. Aus Ad- und Desorptionsdaten lassen sich jedoch einige strukturelle Parameter auch quantitativ bestimmen. Nimmt man z.B. an, daß bei $p/p_0 \approx 1$ sämtliche Poren mit kondensiertem Gas gefüllt sind, so kann das adsorbierte Gasvolumen V_{Gas} in ein Flüssigkeitsvolumen umgerechnet werden, das dem Gesamtporenvolumen entspricht. In gleicher Weise wird aus dem Ordinatenabschnitt im V - t -Plot das Mikroporenvolumen berechnet:

$$V_{\text{liq}} = \frac{pV_{\text{Gas}}V_m}{N_A kT} \quad (45)$$

V_{liq} : Flüssigkeitsvolumen

V_{Gas} : Adsorbiertes Gasvolumen

V_m : molares Volumen des flüssigen Adsorbates

k : Boltzmannkonstante

T : Temperatur

p : Druck

N_A : Avogadrokonstante.

Die spezifische Oberfläche wird nach einer Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) bestimmt [Bru1938]. Hierbei gilt für die Ausbildung von Mono- und Mehrfachadsorptionsschichten:

$$\frac{1}{W[(p/p_0) - 1]} = \frac{1}{W_m k_{\text{BET}}} - \frac{k_{\text{BET}} - 1}{W_m k_{\text{BET}}} (p/p_0) \quad (46)$$

W:	adsorbierte Gasmenge
W_m :	adsorbierte Gasmenge bei Ausbildung einer Monolage
k_{BET} :	Konstante.

In der BET-Auftragung kann aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung das Monolagenvolumen berechnet werden, das unter Verwendung der Gasgesetze in eine Monolagenstoffmenge umgerechnet wird. Ist die Fläche bekannt, die ein Gasmolekül bei der Adsorption belegt, kann die spezifische Oberfläche des Festkörpers bestimmt werden:

$$S_{\text{BET}} = \frac{W_M \cdot N_A \cdot S_{\text{Gas}}}{M_{\text{Gas}} \cdot m_{\text{Probe}}} \quad (47)$$

S_{BET} :	spezifische Oberfläche
S_{Gas} :	Adsorptionsfläche eines Adsorbatmoleküls
M_{gas} :	Molekulargewicht des Adsorbats
m_{Probe} :	Masse des Festkörpers.

Werden weiterhin kugelförmige Partikel angenommen und wird der Einfluß der Partikelkontaktstellen vernachlässigt, kann die spezifische Oberfläche über die Dichte des Festkörpers ρ_{Partikel} in einen mittleren Partikeldurchmesser D_{BET} umgerechnet werden:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho_{\text{Partikel}} \cdot S_{\text{BET}}} \quad (48)$$

D_{BET} : Partikeldurchmesser
 ρ_{Partikel} : Dichte des Festkörpers.

Aus den Gasadsorptionsdaten läßt sich auch die Porengrößenverteilung bestimmen [Bar1951], jedoch werden hierzu meist zylinderförmige Poren angenommen. Diese Annahme ist für Partikel in Kontakt miteinander (Pulver) schlecht zu rechtfertigen, das Füllen der Poren wird in diesen Fällen durch Kontaktzonenkoaleszenz und die Porenentleerung über Desorption aus Porenhälsen beschrieben [Do1973, Hav1976].

3.3 Partikelgrößenbestimmung mit Photonenkorrelationsspektroskopie

Partikel, die in einer Flüssigkeit dispergiert sind, unterliegen durch Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen der ungeordneten Brownschen Bewegung. Für Teilchengrößen bis zu wenigen μm überlagert diese Bewegung auch die Sedimentation, so daß sich entsprechende Partikel in verdünnten Flüssigkeiten relativ ungehindert bewegen können.

Unterscheiden sich die dielektrischen Eigenschaften der Teilchen von denen des umgebenden Mediums, verursachen die durch die Flüssigkeit diffundierenden Partikel in einem vorgegebenen Volumenelement eine Fluktuation der Permittivität um ihren Mittelwert $\langle \epsilon \rangle$. Tritt Licht, z.B. ein Laserstrahl, durch diese Suspension hindurch, wird ein Teil der Strahlung in alle Raumrichtungen gestreut. In Abbildung 10a ist eine Fluktuation der Permittivität zusammen mit dem elektrischen Feld der einfallenden Strahlung E_0 als Funktion der Zeit t dargestellt. Da die Amplitude der gestreuten Strahlung E_S vom Betrag der dielektrischen Konstante zum jeweiligen Zeitpunkt abhängt, wird die gestreute Strahlung zeitlich moduliert. Die zeitlich modulierte Streustrahlung ist in Abbildung 10b zusammen mit der verursachenden Fluktuation der Permittivität gezeigt.

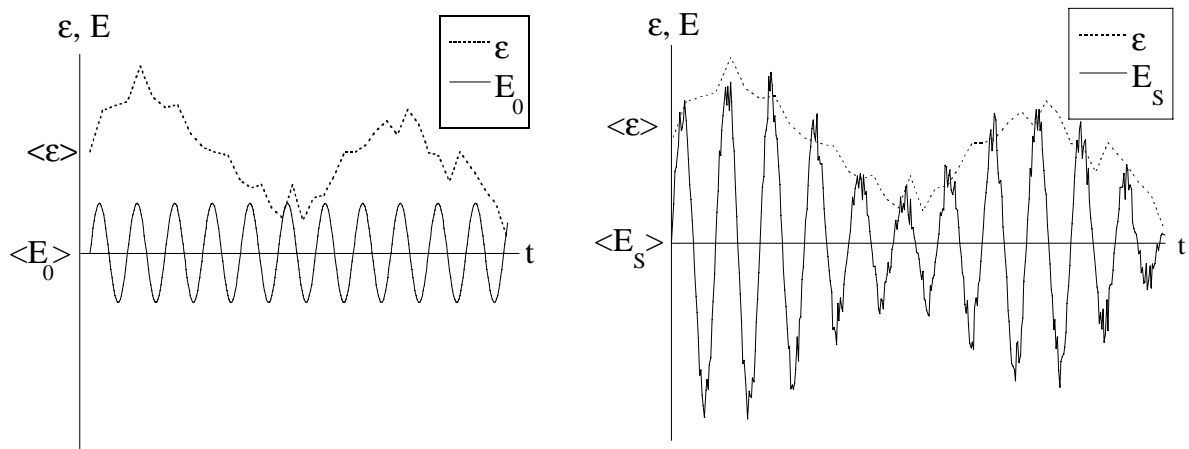


Abbildung 10: a (links) Permittivität und E-Feld der einfallenden Strahlung als Funktion der Zeit und b (rechts) zeitliche Modulation der gestreuten Strahlung

Durch die Modulation enthält die gestreute Strahlung Frequenzen, die sich von der Frequenz der einfallenden Strahlung ω_0 unterscheiden. Die experimentelle Ermittlung der Frequenzverteilung $I(\omega)$ des gestreuten Lichtes kann verwendet werden, um das dynamische Verhalten des Systems darzustellen (Abbildung 11a). Die zeitlichen Fluktuationen können auch durch die sogenannte Autokorrelationsfunktion (AKF) des elektrischen Feldes $G^{(1)}(\tau)$ (auch AKF erster Ordnung genannt) beschrieben werden:

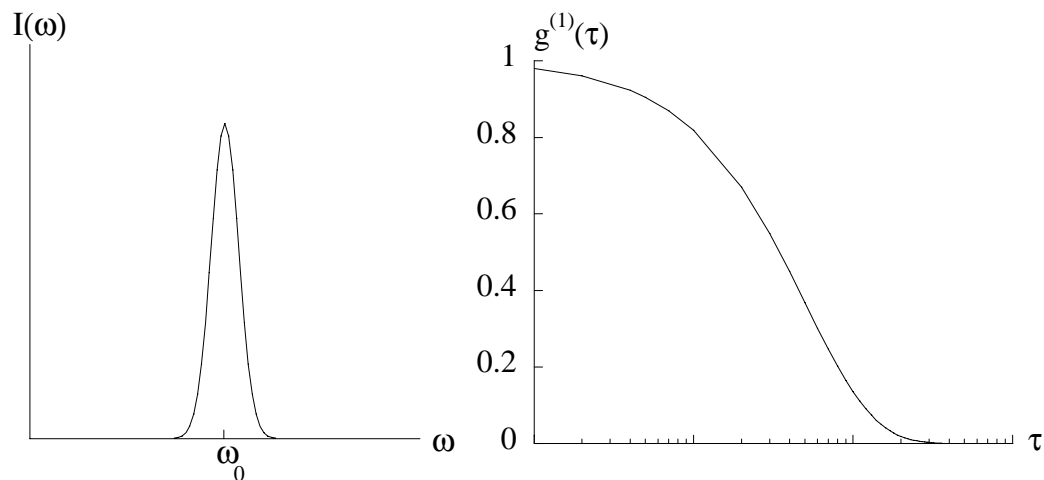


Abbildung 11: a (links) Frequenzverteilung der gestreuten Strahlung und b (rechts) normierte Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes der gestreuten Strahlung

$$G_1(\tau) = \langle E^*(t) \cdot E(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E^*(t) \cdot E(t + \tau) dt \quad (49)$$

- T : Zeitintervall
 t : Zeit
 τ : Korrelationszeit
 E : Elektrisches Feld.

Der Zusammenhang zwischen Frequenzverteilung und Korrelationsfunktion lässt sich durch Fouriertransformation herstellen. Beide Darstellungsweisen enthalten somit die gleiche Information, experimentelle Vorzüge entscheiden, welche Methode eingesetzt wird.

Die AKF des elektrischen Feldes beschreibt, inwieweit zwei Werte nach der Zeit τ noch miteinander korreliert sind. Der Wert fällt hierbei von $\langle E(t)^2 \rangle$ für $\tau=0$ auf $\langle E(t)^2 \rangle=0$ für $\tau=\infty$ ab. Eine Normierung von $G^{(1)}(\tau)$ mit $\langle E(t)^2 \rangle$ ergibt die normierte AKF erster Ordnung $g^{(1)}(\tau)$:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E(t) \cdot E(t + \tau) \rangle}{\langle E(t)^2 \rangle} \quad (50)$$

$g^{(1)}(\tau)$: normierte AKF erster Ordnung.

Ein typischer Verlauf von $g^{(1)}(\tau)$ ist in Abbildung 11b gezeigt.

Für monodisperse Teilchen in einer Suspension folgt die normierte AKF des elektrischen Feldes einer einfachen exponentiellen Abhängigkeit:

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (51)$$

Γ : Relaxationskonstante.

Zwischen Γ und der Diffusionskonstante der Partikel in der Flüssigkeit besteht dabei folgender Zusammenhang:

$$\Gamma = d \cdot (4 \cdot \pi \cdot \lambda^{-1} \cdot \sin(\phi))^2 \quad (52)$$

λ : Wellenlänge der Strahlung

ϕ : Streuwinkel

d : Diffusionskonstante.

Aus der Diffusionskonstante der Partikel kann unter Beachtung der Stokes-Einstein-Beziehung durch Annahme kugelförmiger Teilchen der Partikelradius bestimmt werden:

$$d = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \eta_{\text{liq}} \cdot \pi \cdot R_{\text{hyd}}} \quad (53)$$

k : Boltzmannkonstante

T : Temperatur

η_{liq} : Viskosität der Flüssigkeit

R_{hyd} : hydrodynamischer Radius.

Liegt jedoch eine Partikelgrößenverteilung in der Suspension vor, so ergibt sich $g^{(1)}(t)$ als gewichtete Überlagerung von AKF's mit verschiedenen charakteristischen Konstanten :

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} F(\Gamma) \cdot \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (54)$$

$F(\Gamma)$: Verteilungsfunktion.

$F(\Gamma)$ beschreibt dabei noch keine Partikelgrößenverteilung, sondern eine Verteilung der gestreuten Intensitäten als Funktion der Relaxationszeit und muß daher noch in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden. Hierfür kann die Mie-Theorie verwendet werden, die die von einem Teilchen gestreute Intensität als Funktion der Partikelgröße und des Streuvektors beschreibt. Die gestreute Intensität ist dabei ungefähr proportional R^6 , dadurch wird es z.B. schwierig, kleine Teilchen neben größeren nachzuweisen.

Die Berechnung der Relaxationskonstantenverteilung $F(\Gamma)$ aus der AKF des elektrischen Feldes ist ein mathematisch nicht eindeutig definiertes Problem, für das es unendlich viele Lösungen gibt. Es wurde daher eine Vielzahl von Algorithmen zur Bestimmung von $F(\Gamma)$ aus $g^{(1)}(\tau)$ entwickelt, auf die kurz eingegangen werden soll. Dabei ist der Hinweis wichtig, daß die Algorithmen keine generellen Vor- oder Nachteile aufweisen, sondern für verschiedene Proben (monodispers, polydispers oder heterodispers) unterschiedlich gut geeignet sind. Ein kritischer Vergleich der unterschiedlichen Algorithmen ist in der Literatur abgefaßt [Chu1991, Sto1984, Gra1983].

Mit der Kumulantenmethode [Kop1972] steht ein sehr robustes Verfahren zur Analyse von mono- und polydispersen Systemen zur Verfügung. Hierbei wird der Logarithmus der AKF als Reihe dargestellt:

$$\ln(g^{(1)}(\tau)) = \sum_{i=1}^{\infty} K_i \frac{(-\tau)^i}{i!} \quad (55)$$

K_i : i -ter Kumulant.

In der Kumulantenanalyse wird die bestimmte AKF erster Ordnung mit einer Gleichung mit bis zu 4 Kumulanten gefittet. Es konnte gezeigt werden, daß

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle_{Ave} \quad \text{und} \quad \delta = \frac{2 \cdot K_2}{K_1^2} \quad (56)$$

δ : Varianz der Verteilung

$\langle \Gamma \rangle_{Ave}$: Mittelwert der Verteilung.

Liegt in der Suspension eine Mischung von mehreren monodispersen Partikeln vor, eignet sich die Multimodalanalyse, die die AKF als Summe zweier oder mehrerer Exponentialfunktionen darstellt:

$$g^{(1)}(\tau) = \sum_{i=1}^N A_i \exp(-\Gamma_i \tau) \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^N A_i = 1 \quad (57)$$

A_i : zu bestimmende Konstanten.

Ist nicht bekannt, ob die Partikel in der Suspension mono-, poly- oder heterodispers vorliegen, muß auf allgemeinere Verfahren zurückgegriffen werden. Die NNLS-Methode (non negative least squares) bestimmt $F(\Gamma_i)$ an einer bestimmten Anzahl von Stützstellen über die Methode der kleinsten Abweichungsquadrate. Zusätzlich wird noch die physikalisch sinnvolle Nebenbedingung $F(\Gamma_i) \geq 0$ berücksichtigt. Der Contin-Algorithmus [Pro1982a, Pro1982b] analysiert neben der Summe der Abweichungsquadrate noch die Ableitungen der berechneten Verteilung und versucht die einfachste Verteilung zu finden, die ausreichend ist, um die experimentellen Daten zu beschreiben.

Ein typischer Aufbau eines Photonenkorrelationsexperimentes (auch quasielastische Lichtstreuung oder dynamische Lichtstreuung genannt) ist in Abbildung 12 dargestellt. Eine Messküvette mit der Suspension wird mit monochromatischem Licht eines Lasers durchstrahlt. Die Intensität der gestreuten Strahlung wird unter einem festen Winkel mit einem Photomultiplier aufgenommen. Das Signal des Detektors wird in einen Korrelator eingespeist, der in Echtzeit die AKF der Intensität berechnet. Die AKF des elektrischen Feldes ist leider experimentell nicht zugänglich, da im Photomultiplier des Detektors Zählimpulse, die der Anzahl der auftreffenden Photonen und somit der Intensität des gestreuten Lichtes proportional sind, registriert werden. Aus diesem zeitlichen Intensitätsverlauf wird im Korrelator die AKF der Intensität $G^{(2)}(\tau)$ und nicht die AKF des elektrischen Feldes bestimmt. Werden die Fluktuationen jedoch durch einen zufälligen statistischen Prozeß, wie z.B. Diffusion von Teilchen in einer Suspension, verursacht, kann zwischen $g^{(1)}(\tau)$ und $G^{(2)}(\tau)$ folgender Zusammenhang hergestellt werden:

$$G^{(2)}(\tau) = I_{\text{Untergrund}} \left[1 + \beta \cdot |g^{(1)}(\tau)|^2 \right] \quad (58)$$

$I_{\text{Untergrund}}$: Untergrundintensität

β : Gerätespezifische Konstante.

Die gesamte Bestimmung der Partikelgrößenverteilung durch PCS erfolgt somit in vier Schritten:

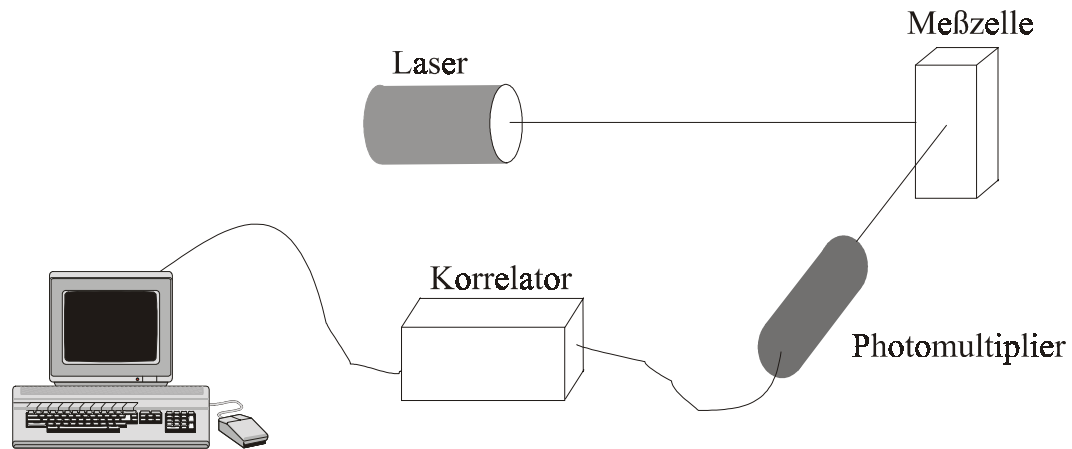


Abbildung 12: Typischer Aufbau einer PCS-Apparatur

- 1.) Experimentelle Ermittlung der AKF der gestreuten Intensität $G^{(2)}(\tau)$
- 2.) Berechnung von $g^{(1)}(\tau)$ aus $G^{(2)}(\tau)$
- 3.) Bestimmung von $F(\Gamma)$ aus $g^{(1)}(\tau)$ (Kumulanten-, Multimodal-, NNLS- oder Contin-Methode)
- 4.) Umrechnung von $F(\Gamma)$ in eine Partikelgrößenverteilung (Volumen- oder Anzahlverteilung) durch Mie-Theorie.

3.4 Zetapotentialbestimmung

Das elektrostatische Oberflächenpotential ist eine wichtige Einflußgröße zur Beschreibung des Verhaltens von Partikeln in Flüssigkeiten. Leider ist dieses Potential aber experimentell nicht zugänglich, da hierzu die elektrolytische Doppelschicht entfernt werden müßte, ohne die Ladungsverteilung auf der Oberfläche zu beeinflussen. Bewegt sich die Festkörperoberfläche jedoch relativ zur Flüssigkeit, so verbleibt ein Teil der diffusen Doppelschicht bei der Flüssigkeit und es entsteht eine Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen Partikel mit dem verbliebenen Teil der elektrolytischen Doppelschicht und der Flüssigkeit. Dieses Potential an der sogenannten Scherebene wird als Zetapotential bezeichnet und läßt sich durch elektrokinetische Messungen, wie z.B. Elektroosmose, Elektrophorese [Eva1994] etc., bestimmen. Da in der vorliegenden Arbeit Elektrophorese zur Zetapotentialbestimmung eingesetzt wurde, soll hier kurz auf die Grundlagen dieser Methode eingegangen werden.

Befindet sich ein elektrisch aufgeladenes Teilchen in einem elektrischen Feld, so erfährt es eine Kraft, die es beschleunigt. Diese Kraft wird jedoch durch Reibungskräfte mit der Flüssigkeit ausgeglichen, so daß sich nach kurzer Zeit eine konstante Geschwindigkeit einstellt. Der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und elektrischem Feld ist bei kleinen Feldstärken linear:

$$v = \mu \cdot E \quad (59)$$

- μ : elektrophoretische Mobilität
- v : Geschwindigkeit
- E : elektrische Feldstärke.

Die elektrophoretische Mobilität hängt dabei vom Potential an der Scherebene, dem Zetapotential, ab. Die Umrechnung von elektrophoretischen Mobilitäten in Zetapotentiale ist jedoch sehr kompliziert, da die Mobilitäten stark von den Eigenschaften der elektrolytischen Doppelschicht abhängen.

In Abbildung 13 sind die Ionenladungsverteilungen um ein ruhendes und ein Teilchen im elektrischen Feld schematisch dargestellt. Im elektrischen Feld bewegen sich die Gegenionen vom Teilchen gesehen in die entgegengesetzte Richtung und die Ladungswolke wird verzerrt. Diese Ladungsverteilung erzeugt ein elektrisches Feld, das dem äußeren entgegen wirkt.

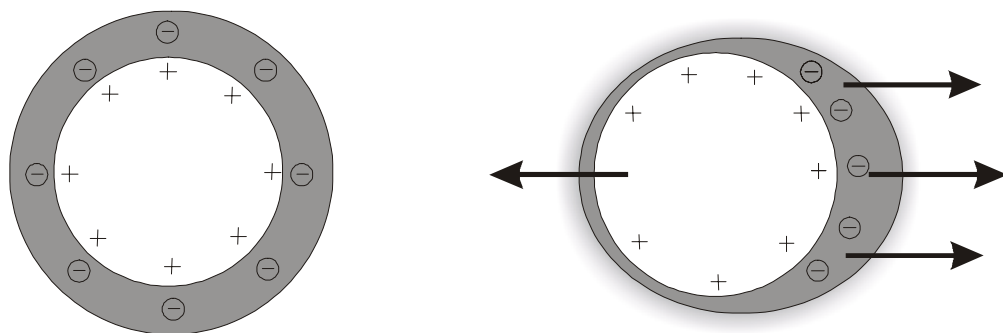


Abbildung 13: a) Schematische Darstellung der Ladungsverteilung um ein ruhendes Teilchen und b) um ein sich bewegendes Teilchen im elektrischen Feld

Außerdem werden durch die Bewegung der Ionen und der sie umgebenden Flüssigkeit die Reibungskräfte erhöht. Die Beweglichkeit der Teilchen hängt also stark von den Eigenschaften der elektrolytischen Doppelschicht ab.

Zur exakten Bestimmung des Zetapotentials aus elektrophoretischen Mobilitäten müssen gekoppelte Differentialgleichungen für Ladungsverteilung, Ionenverteilung, Reibungskräfte, elektrisches Feld etc. gelöst werden [OBr1978]. Die unterschiedlichen Bedingungen im Elektrolyten werden dabei im Produkt von κ und α zusammengefaßt (α : Summe aus Partikelgröße und starrer Doppelschicht, κ^{-1} : Ausdehnung der diffusen elektrolytischen Doppelschicht). In Abbildung 14 sind die reduzierten elektrophoretischen Mobilitäten μ_r in einem 1-1 Elektrolyten als Funktion des reduzierten Zetapotentials ζ_r für verschiedene $\kappa\alpha$ -Werte dargestellt [OBr1978].

$$\zeta_r = \frac{e \cdot \zeta}{k \cdot T} \quad \text{und} \quad \mu_r = \frac{6\pi \cdot \eta_{\text{liq}} \cdot e}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k \cdot T} \cdot \mu \quad (60)$$

ζ bzw. ζ_r :	Zetapotential bzw. reduziertes Zetapotential
e :	Elementarladung
k :	Boltzmannkonstante
T :	Temperatur
ϵ_0 bzw. ϵ_r :	Permittivitätskonstante bzw. relative Permittivitätszahl
μ bzw. μ_r :	elektrophoretische bzw. reduzierte elektrophoretische Mobilität
η_{liq} :	Viskosität der Flüssigkeit.

Nach Abbildung 14 lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden. Sowohl für $\kappa\alpha=0$ (kleines Teilchen mit ausgedehnter Doppelschicht) als auch für $\kappa\alpha=\infty$ (großes Teilchen mit dünner Doppelschicht) lassen sich einfache lineare Zusammenhänge zwischen Mobilität und Zetapotential formulieren. Diese werden dann als Hückel- ($\kappa\alpha=0$) bzw. als Smoluchowski-Näherung ($\kappa\alpha=\infty$) bezeichnet [Smo1918, Hüc1924]. In allen anderen Fällen müssen sowohl die Dicke der elektrolytischen Doppelschicht als auch die hydrodynamische Teilchengröße berücksichtigt werden. Dies trifft insbesondere auf nanokristalline Teilchen zu, bei denen die

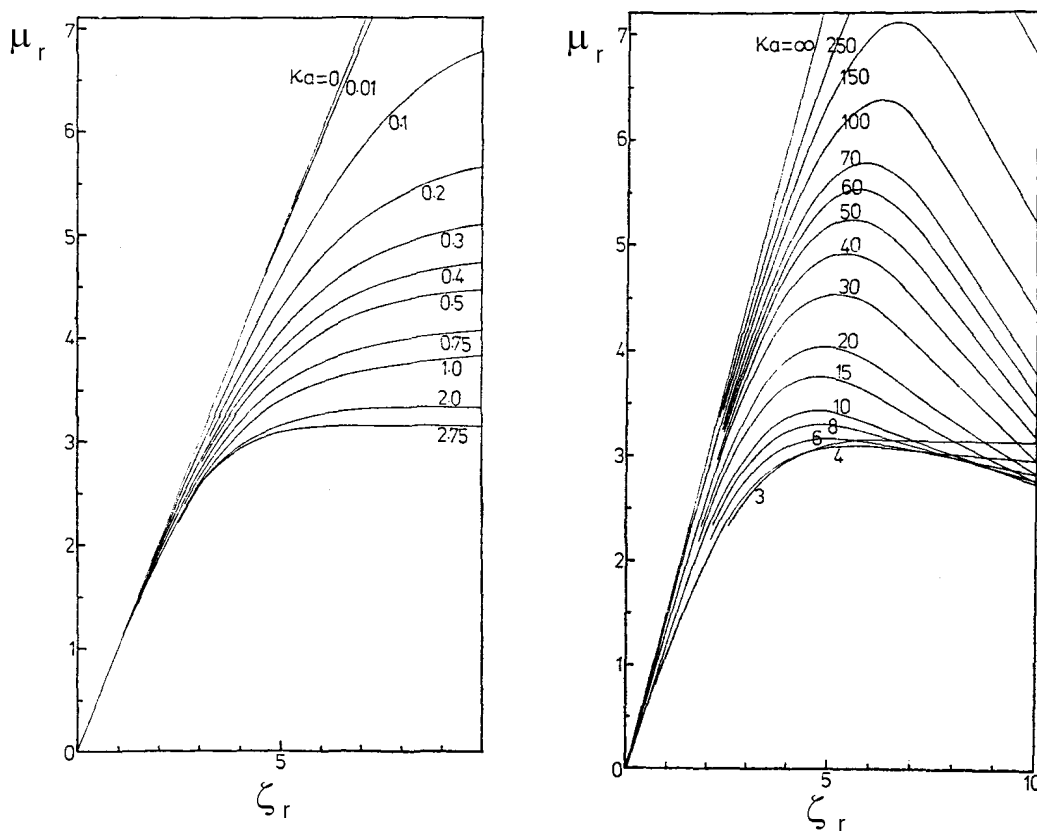


Abbildung 14: Abhängigkeit der reduzierten elektrophoretischen Mobilität vom reduzierten Zetapotential für verschiedene ka -Werte [OBr1978]

Dicke der Doppelschicht und die Teilchengröße in gleichen Dimensionen vorliegen. Leider wird dies in der Literatur nur selten berücksichtigt, so daß sich experimentelle und berechnete Zetapotentialwerte in der Literatur nur schwer vergleichen lassen.

In den durchgeführten Elektrophoreseexperimenten wurde die Geschwindigkeit der Teilchen bei bekanntem elektrischen Feld durch Laserdopplernemometrie gemessen und die elektrophoretische Mobilität bestimmt. Abbildung 15 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Elektrophoresezelle.

Eine Meßzelle befindet sich zwischen zwei Elektroden, die ein elektrisches Feld erzeugen, so daß sich die in der Flüssigkeit enthaltenen Teilchen entsprechend ihrer Ladung in eine bestimmte Richtung bewegen. Die Zelle wird mit Laserlicht durchstrahlt und ein kleiner Teil des einfallenden Lichtes wird durch die bewegten Teilchen in Richtung des Detektors gestreut (gestrichelte Linie). Aufgrund des Dopplereffektes ist die gestreute Strahlung frequenzverschoben. Ein kleiner Teil der einfallenden Laserstrahlung wird vorher durch einen halbdurchlässigen Spiegel ausgeblendet und so durch die Zelle gelenkt, daß er mit der gestreu-

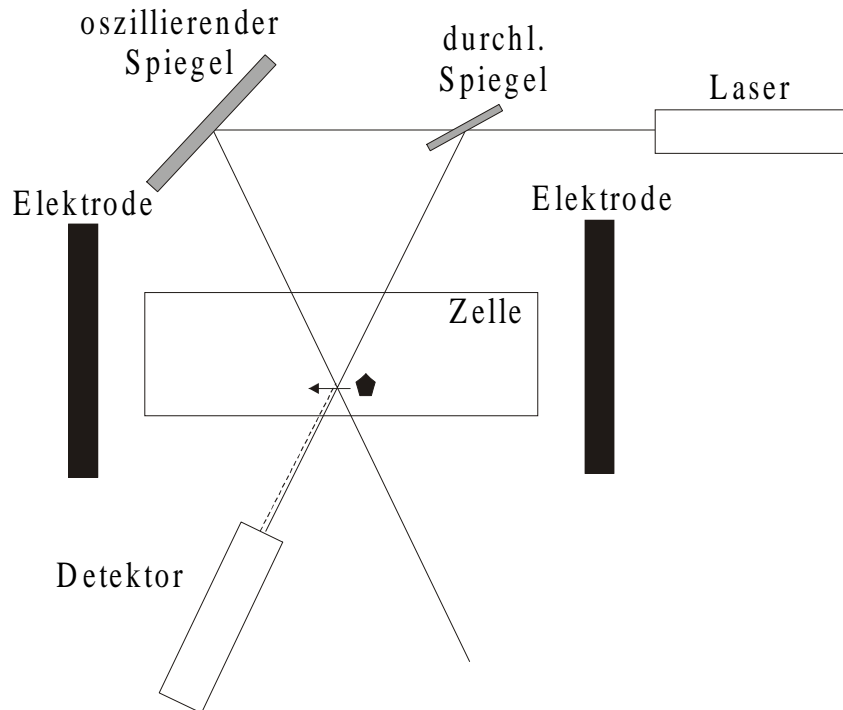


Abbildung 15: Aufbau einer Elektrophorese-Apparatur zur Bestimmung des Zetapotentials

ten Strahlung interferiert. Die Differenzfrequenz läßt sich dann gut bestimmen. Durch Oszillation eines der Spiegel wird die Strahlung zusätzlich noch moduliert, so daß sich eine Frequenzverschiebung je nach Bewegungsrichtung zu größeren oder kleineren Frequenzen ergibt. Die Bewegung von Ionen und ihrer Hydrathülle im elektrischen Feld verursacht in der Meßzelle jedoch eine Flüssigkeitsströmung, die der Bewegung der Partikel überlagert ist. So strömt die Flüssigkeit an den Wänden der Meßzelle in entgegengesetzter Richtung zur Flüssigkeit im Zellinneren. In einer bestimmten Ebene zwischen diesen beiden Strömungsrichtungen ist die Geschwindigkeit der Flüssigkeit 0. Diese Ebene wird als stationäre Ebene bezeichnet und dort läßt sich die Geschwindigkeit der Partikel ohne überlagerte Flüssigkeitsströmung bestimmen. Durch das Kreuzen der Strahlen in einem bestimmten Punkt, wird das Volumen, aus dem die Streustrahlung stammt, räumlich fixiert. Üblicherweise stimmt dieser Punkt mit der stationären Ebene überein.

3.5 Bestimmung der Oberflächenladung

Bei Oxiden läßt sich die pH-abhängige Oberflächenladungsdichte, die durch Protonierung und Deprotonierung von Oberflächengruppen entsteht, in einer Säure-Base-Titration ermitteln. Dabei wird eine bestimmte Menge Säure mit einer Lauge erst ohne und dann mit Pulver titriert [Stu1979]:

$$\sigma_0 = - \frac{V_{\text{Suspension}} ([\text{H}^+]_{\text{Pulver}} - [\text{OH}^-]_{\text{Pulver}} - [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{m_{\text{Probe}} \cdot S_{\text{BET}}} \quad (61)$$

σ_0 :	Oberflächenladungsdichte
$[\text{H}^+]$ bzw $[\text{H}^+]_{\text{Pulver}}$:	Protonenkonzentration ohne bzw. mit Pulver
$[\text{OH}^-]$ bzw $[\text{OH}^-]_{\text{Pulver}}$:	Hydroxylionenkonzentration ohne bzw. mit Pulver
$V_{\text{Suspension}}$:	Volumen der Suspension
m_{Probe} :	Masse des Pulvers
S_{BET} :	Spezifische Oberfläche des Pulvers.

4 Experimenteller Teil

4.1 Pulversynthese

Die verwendeten Keramikpulver wurden durch Chemische Gasphasensynthese (CVS) hergestellt. Hierbei wird ein metallorganischer Precursor im Gemisch mit Sauerstoff in einem Reaktorrohr thermisch zersetzt. Die Temperatur und der Druck werden dabei so gewählt, daß die unerwünschte Schichtabscheidung an den Reaktorwänden minimiert wird. Dieses Verfahren arbeitet bei reduziertem Druck (ca. 1000 Pa), wodurch Stöße zwischen den Teilchen in der heißen Reaktorzone und somit ein Zusammensintern vermindert werden. Das so synthetisierte Aerosol wird in einem thermophoretischen Abscheider gesammelt. In Abbildung 16 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt [Srd1999a], für eine detailliertere Beschreibung des Syntheseprozesses wird auf die weiterführende Literatur verwiesen [Srd1999a]. Tabelle 1 faßt die Syntheseparameter für die einzelnen Pulver zusammen.

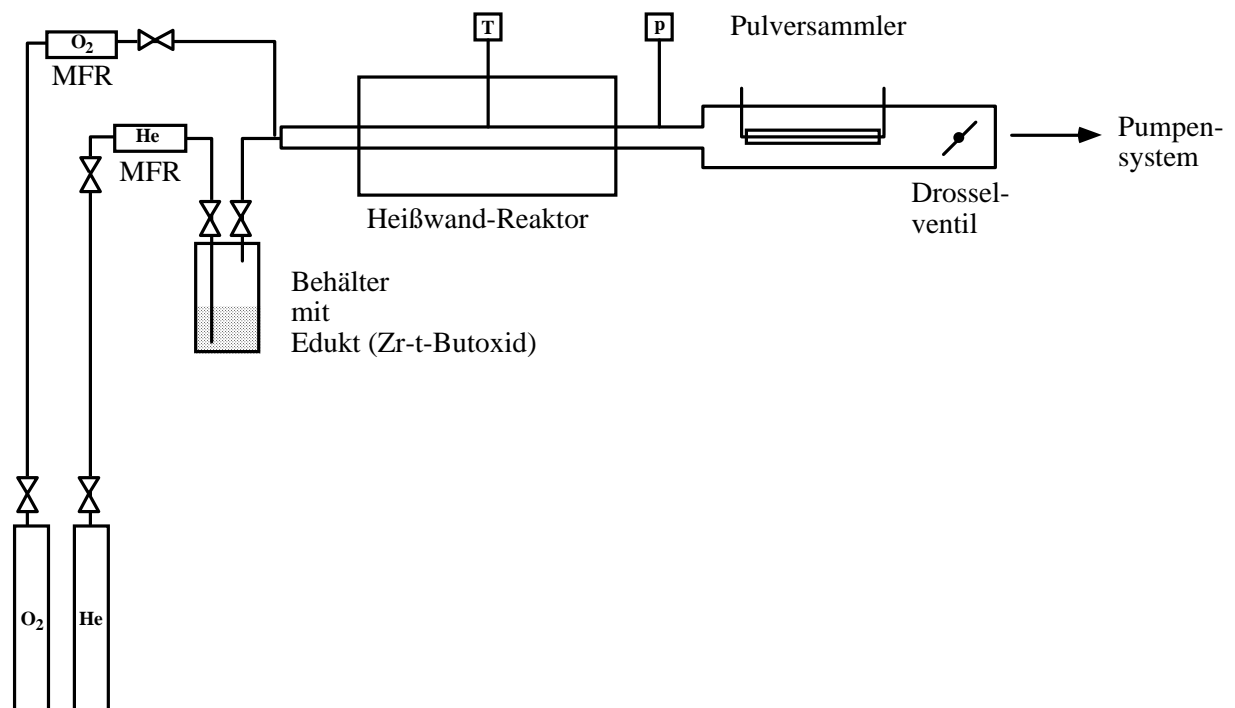


Abbildung 16: Schematische Darstellung einer CVS-Apparatur [Srd1999a]

Pulver	Precursor	Temperatur [K]	Druck [Pa]	Modifikation
Al ₂ O ₃	Aluminiumtri-sek-butylat	1673	1000	eta
ZrO ₂	Zirkonium-tert-butoxid	1273	1000	tetragonal/ monoklin

Tabelle 1: Zusammenfassung ausgewählter Syntheseparameter

4.2 Stickstoffadsorption

Die Stickstoffadsorptionsmessungen wurden bei 77 K in einem kommerziellen Gerät Quantachrome Autosorb 3B mit Stickstoff als Adsorbat durchgeführt. Alle Pulver wurden vor der Messung bei 423 K im Vakuum 2-4 h ausgeheizt.

4.3 Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Neutronenstreuexperimente wurden am Versuchsstand V4 beim Hahn-Meitner-Institut in Berlin (HMI) in Standardstreugeometrie bei einer Wellenlänge von 9.06 Å durchgeführt. Die Proben wurden dabei in Quarzprobenhaltern unterschiedlicher Dicke präpariert, die Kollimation erfolgte mit Cd-Blenden.

Für die Kontrastvariationsexperimente wurden D₂O/H₂O-Suspensionen verwendet, deren Mischungsverhältnis so eingestellt wurde, daß der Streukontrast der Flüssigkeit dem der festen Phase entsprach.

Die mit einem positionsempfindlichen Detektor gemessenen Streuintensitäten waren rotationssymmetrisch zum einfallenden Strahl und wurden deswegen zu eindimensionalen Streukurven zusammengefaßt. Die Datenreduktion erfolgte durch Standardmethoden, die am HMI zur Verfügung stehen [Kei1997].

Zur Auswertung wurde für die Partikelgrößenverteilung eine Lognormalverteilung (Gleichung 62) angenommen und durch Fouriertransformation theoretische Streukurven erzeugt, die mit den experimentellen Daten verglichen wurden. Die Parameter der Lognormalverteilung wurden solange von Hand variiert, bis Übereinstimmung mit den gemessenen Daten erzielt werden konnte. Um die gemessenen Daten anzupassen, war jedoch in allen Fällen mehr als eine Lognormalverteilung nötig.

$$N(D) = A \cdot \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln D_0)^2}{2 \ln(s)^2}\right) \quad (62)$$

D bzw. D_0 :	Partikeldurchmesser bzw. mittlerer Partikeldurchmesser
s:	geometrische Standardabweichung
A:	Normierungsfaktor
N(D):	Anzahlverteilung.

4.4 Herstellung der Suspensionen

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Methoden zur Dispergierung von Pulvern in Flüssigkeiten getestet: Einfaches Rühren, starke Konvektion und Ultraschall. In allen Fällen wurde die Ausgangssuspension durch Einrühren einer dem Volumenanteil entsprechenden Menge Pulver in das verwendete Dispersionsmedium bei Raumtemperatur hergestellt. Zur Herstellung wurde nur deionisiertes Wasser mit einem Widerstand $> 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}^{-1}$ und p.a. Chemikalien verwendet. Das Wasser wurde noch zusätzlich durch $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ Spritzenfilter filtriert.

Beim einfachen Rühren wurden 10 ml der Suspension unter Rückfluß 2 Stunden auf 80°C erwärmt. Die Erhitzung auf 80°C wurde aus zwei Gründen durchgeführt. Zum einen sollte eine bessere Vergleichbarkeit mit den beiden anderen Methoden, bei denen auch eine Erwärmung festgestellt wurde, erreicht werden. Des weiteren wurde eine Beschleunigung des Dispergierungsprozesses festgestellt, d.h. die Zeit bis sich in diesen Versuchen eine konstante Partikelgrößenverteilung einstellte, konnte von 24 h bei Raumtemperatur auf ca. 2 h bei 80°C verkürzt werden. Ein Einfluß auf die resultierende Partikelgrößenverteilung wurde aber nicht festgestellt.

Dispergierung von Pulvern durch starke Konvektion wurde mit einem kommerziellen Gerät der Firma MICROFLUIDICS durchgeführt. Bei diesem neuen Verfahren fließt die Suspension unter Drücken von 1-100 MPa durch einen $50 \text{ }\mu\text{m}$ großen z-förmigen Kanal in einem Keramikzylinder. Diese hohen Drücke ermöglichen Fließgeschwindigkeiten von mehreren 100 m/s und das Fließverhalten liegt weit im turbulenten Bereich. Zusätzlich zu den Scherkräften durch turbulente Strömung werden in den Umlenkbereichen des Kanals ebenfalls

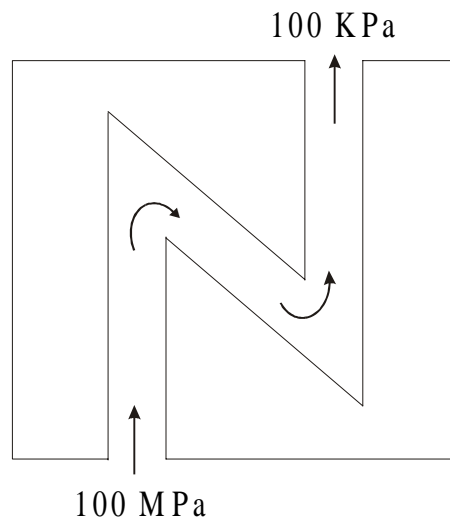


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der verwendeten Z-Kammer

hohe Scherkräfte erzeugt. Abbildung 17 zeigt einen schematischen Schnitt durch die Z-Kammer.

Die Ultraschallbehandlung der Suspensionen erfolgte durch einen Ultraschallfinger mit 20 mm Durchmesser (Dr. Hielscher GmbH, 200 Watt Leistungsaufnahme), der direkt in die Suspension eingetaucht wurde, mit 50% der Maximalleistung. Nach jedem Ultraschallstoß von ca. 1 s wurde eine Pause von gleicher Zeitdauer eingestellt. Die Suspension erwärmte sich dabei und wurde von außen mit Eis gekühlt. Die Temperatur überschritt jedoch nie 80°C.

4.5 Photonenkorrelationsspektroskopie

Für die Photonenkorrelationsspektroskopie wurde ein kommerzielles Gerät (Malvern Zetasizer 3000) verwendet, die Auswertung erfolgte mit der Standardsoftware PCS V 1.36 der Fa. Malvern.

Bei der Analyse von Photonenkorrelationsmessungen stellt sich die Frage, welcher Bereich der gemessenen Autokorrelationsfunktion (AKF) durch die unterschiedlichen Methoden auszuwerten ist. Um die kleinste bestimmbare Relaxationszeit und somit die kleinste zu analysierende Partikelgröße abzuschätzen, wurde die AKF zweiter Ordnung von reinem Wasser aufgenommen, die in Abbildung 18 dargestellt ist. Es zeigt sich, daß ab einer Korrelationszeit von ca. 4 μ s die AKF des reinen Lösungsmittels nur noch zum Untergrund beiträgt, der Abfall bei kleineren Zeiten wird durch elektronische Effekte des Korrelators

(after-pulsing) und physikalische Effekte (statistische Druck- und Dichtefluktuationen des Dispersionsmediums) verursacht. Bei $4 \mu\text{s}$ ist die theoretisch nach den Gleichungen 51-53 berechnete AKF erster Ordnung eines 1 nm großen Teilchens bereits auf 50% ihres Wertes bei $\tau=0$ abgefallen, wodurch sich eine untere Bestimmungsgrenze von ca. $1\text{-}2 \text{ nm}$ ergibt. Die obere Grenze des zu analysierenden Bereiches ist durch die Untergrundkorrektur bestimmt, da bei der Berechnung der AKF erster Ordnung zwei große Zahlen voneinander abgezogen werden, was zu einem großen Fehler in der bestimmten AKF erster Ordnung führt. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurden nur Daten berücksichtigt, die 5% über dem Endwert der AKF lagen.

Ebenfalls in Abbildung 18 dargestellt sind die gemessenen Mittelwerte aus fünf Messungen der bestimmten AKF erster Ordnung einer Al_2O_3 - und einer ZrO_2 -Suspension aus nanokristallinen CVS-Pulvern. Die Standardabweichungen der AKF liegen im Bereich 10^{-3} und sind kleiner als die Größe der Symbole in Abbildung 18. Die AKF läßt sich also gut reproduzierbar bestimmen.

Bei der Berechnung der Partikelgrößenverteilung aus $g^{(1)}(t)$ werden komplizierte mathematische Fitmethoden angewandt, deren Rahmenbedingungen kurz beschrieben werden müssen. Die Datenpunkte von $g^{(1)}(t)$ werden nicht gewichtet gefittet, so daß das erhaltene Ergebnis dem besten Fit über den gesamten analysierten Bereich entspricht. Des weiteren ist

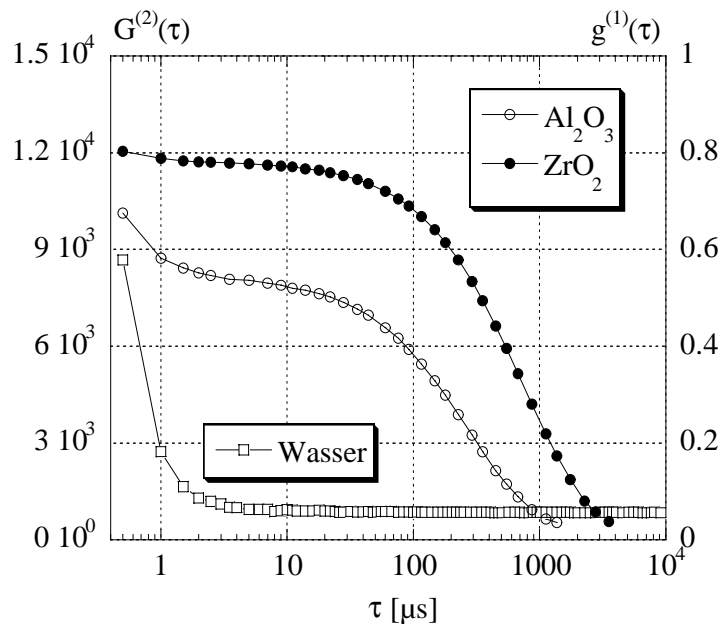


Abbildung 18: Experimentelle AKF zweiter Ordnung von reinem Wasser und AKF erster Ordnung einer Al_2O_3 - und ZrO_2 -Suspension

durch die Algorithmen die Anzahl der Stützstellen, an denen die Partikelgrößenverteilung bestimmt wird, auf 24 begrenzt. Um einen möglichst weiten Größenbereich mit ausreichender Genauigkeit zu analysieren, wurden die Stützstellen so gewählt, daß mit Stützstellen im Bereich vom 0.05- bis 20-fachen der mittleren Partikelgröße gefittet wurde. Bei der Kumulantenanalyse stellt sich zusätzlich noch die Frage, bis zu welcher Ordnung die Kumulanten in die Analyse mit einbezogen werden sollen. In dieser Arbeit konnte ab einer Ordnung von 3 keine signifikante Verbesserung des Fitergebnisses mehr festgestellt werden, so daß Kumulanten bis zu einer Ordnung von 3 berücksichtigt wurden. Dieses Ergebnis deckt sich mit anderen ähnlichen Untersuchungen [Chu1991].

Da vor der PCS-Messung nicht bekannt ist, ob die Partikel in der Suspension monodispers, polydispers oder heterodispers vorliegen, kann auch nicht einfach bestimmt werden, welches Auswerteverfahren zu bevorzugen ist. Die verschiedenen Verfahren müssen deshalb einzeln auf Reproduzierbarkeit der berechneten Partikelgrößenverteilung und auf systematische Abweichungen in den experimentellen und berechneten Daten überprüft werden. In dieser Arbeit wird die Partikelgrößenverteilung als volumengewichtete Anzahlverteilung eines Mittelwerts aus fünf Messungen derselben Probe angegeben. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Auswertemethode wird für jedes Partikelgrößenintervall die einfache Standardabweichung aus den 5 Messungen bestimmt und als Fehlerangabe der Messung verwendet. Zur weiteren Beurteilung eines Auswerteverfahrens muß überprüft werden, ob die aus der Partikelgrößenverteilung theoretisch berechnete AKF mit der experimentell bestimmten übereinstimmt oder ob systematische Abweichungen vorliegen. Die Ermittlung von systematischen Abweichungen erfolgt durch Angabe des Mittelwertes der Differenzen von berechneter und experimentell bestimmter AKF erster Ordnung als Funktion der Korrelationszeit aus den 5 Wiederholungsmessungen. Es wird angenommen, daß eine systematische Abweichung vorliegt, wenn der Mittelwert der Differenzen größer als die einfache Standardabweichung der Differenzen für die entsprechende Korrelationszeit ist.

Abbildung 19 zeigt die durch Kumulanten- und Multimodalanalyse berechnete Partikelgrößenverteilung einer 0.01 Vol.% Al_2O_3 -Suspension, die durch einfaches Rühren bei pH 2 und 0.01 M NaCl dispergiert wurde. Beide Auswertemethoden bestimmen eine polydisperse Partikelgrößenverteilung zwischen 10 und 100 nm, deren Maxima jedoch leicht unterschiedliche Werte (30 nm für Kumulantenanalyse und ca. 40 nm für Multimodalanalyse)

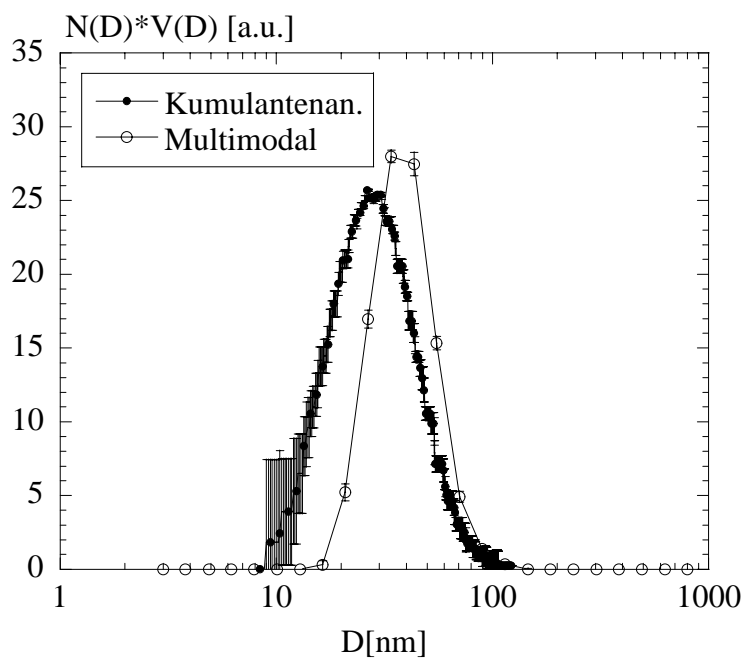


Abbildung 19: Durch Kumulanten- und Multimodalanalyse berechnete Partikelgrößenverteilung einer Al_2O_3 -Suspension

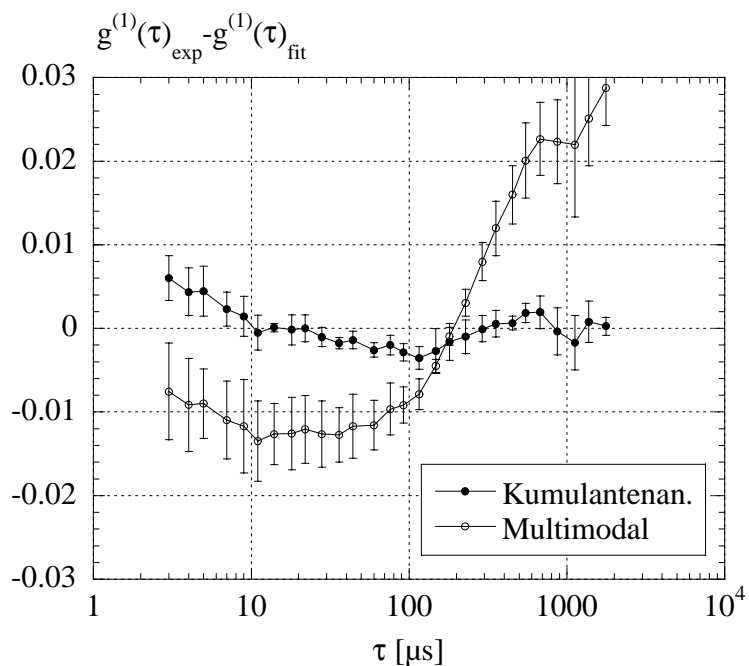


Abbildung 20: Systematische Abweichungen zwischen berechneter und experimenteller AKF erster Ordnung (Kumulanten- und Multimodalanalyse einer Al_2O_3 -Suspension)

aufweisen. Aus der geringen Standardabweichung, angezeigt durch die geringen Fehlerbalken, kann gefolgert werden, daß beide Methoden relativ unempfindlich sind und gute Reproduzierbarkeiten aufweisen.

Beide Verfahren weisen jedoch systematische Abweichungen zwischen der berechneten und der experimentell bestimmten AKF erster Ordnung auf (Abbildung 20), dabei ist eine negative Abweichung einer Unterschätzung der AKF in diesem Bereich gleichzusetzen, d.h. der Anteil der Partikel, die in diesem Bereich ihren charakteristischen Abfall zeigen, wird unterschätzt. Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 5-20 nm zeigen ihren charakteristischen Abfall zwischen 10 und 200 μ s Korrelationszeit, d.h. sowohl die Multimodal- als auch die Kumulantenanalyse ergeben wahrscheinlich eine zu große Partikelgröße.

In Abbildung 21 sind die Partikelgrößenverteilung, die durch das NNLS- und Contin-Verfahren (siehe Kapitel 3.3) bestimmt wurden, dargestellt. Die Reproduzierbarkeit der bestimmten Partikelgrößenverteilung ist in beiden Fällen ausgezeichnet, angezeigt durch die kleinen Fehlerbalken. Beide Verfahren ermitteln das Maximum in ihrer Verteilungskurve

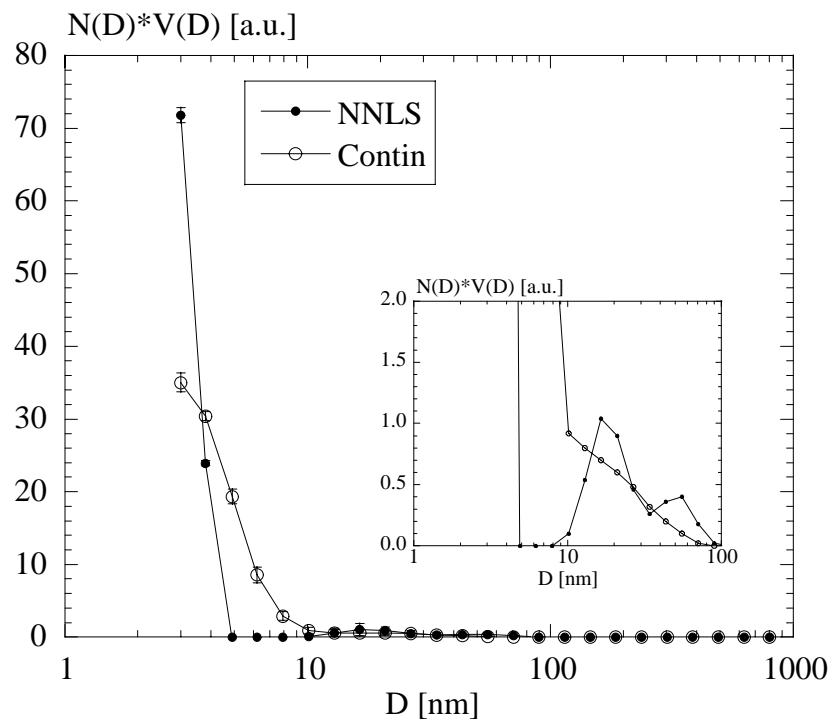


Abbildung 21: Durch Contin- und NNLS-Methode berechnete Partikelgrößenverteilung einer Al_2O_3 -Suspension

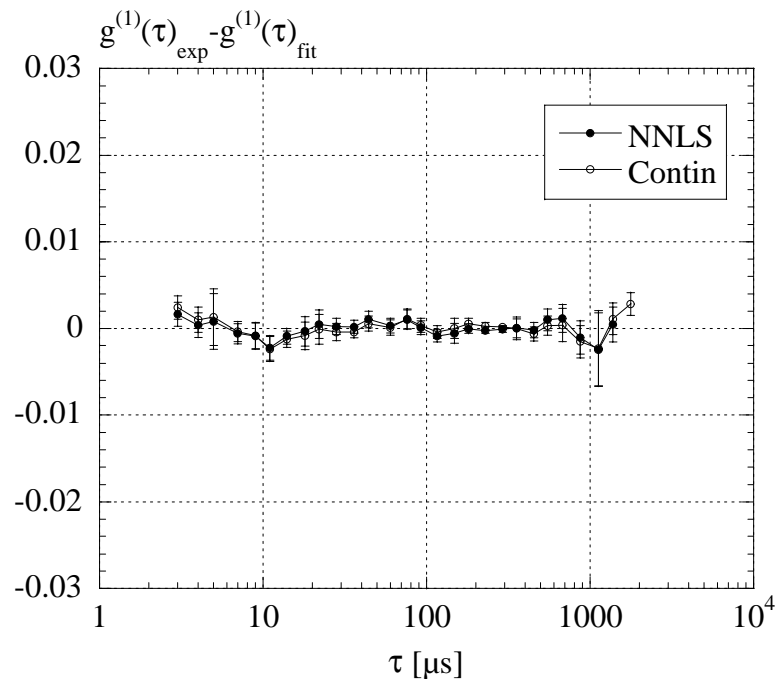


Abbildung 22: Systematische Abweichungen zwischen berechneter und experimenteller AKF erster Ordnung (Contin- und NNLS-Methode einer Al_2O_3 -Suspension)

deutlich unterhalb von 10 nm und bestimmen aber auch einen geringen Volumenanteil von größeren Partikeln im Bereich von ca. 20 bis 80 nm. Mit NNLS wird dieser Anteil als heterodispers bestimmt, während mit Contin eine polydisperse Verteilung ermittelt wird. Dieser Unterschied kann durch die Berücksichtigung der Ableitungen und somit der Anzahl der Maxima im Contin-Algorithmus erklärt werden. Sowohl Contin, als auch NNLS zeigen keine systematischen Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Daten (Abbildung 22).

Aufgrund der guten Anpassung der theoretischen an die experimentellen Daten und der guten Reproduzierbarkeit werden Contin und NNLS als geeignet für die Auswertung der Photonenkorrelationsspektren von Al_2O_3 -Suspensionen angesehen. In einer willkürlichen Auswahl wurde nur noch Contin weiter benutzt, aus den vorliegenden Untersuchungen kann aber nicht geklärt werden, ob die Contin- oder die NNLS-Daten die wahre Partikelgrößenverteilung in der Suspension besser beschreiben.

Für die verwendeten ZrO_2 -Suspensionen mußte ebenfalls erst untersucht werden, welches Auswerteverfahren die Aussagen mit der größten Reproduzierbarkeit und mit der geringsten Abweichung zwischen berechneter und experimenteller AKF liefert.

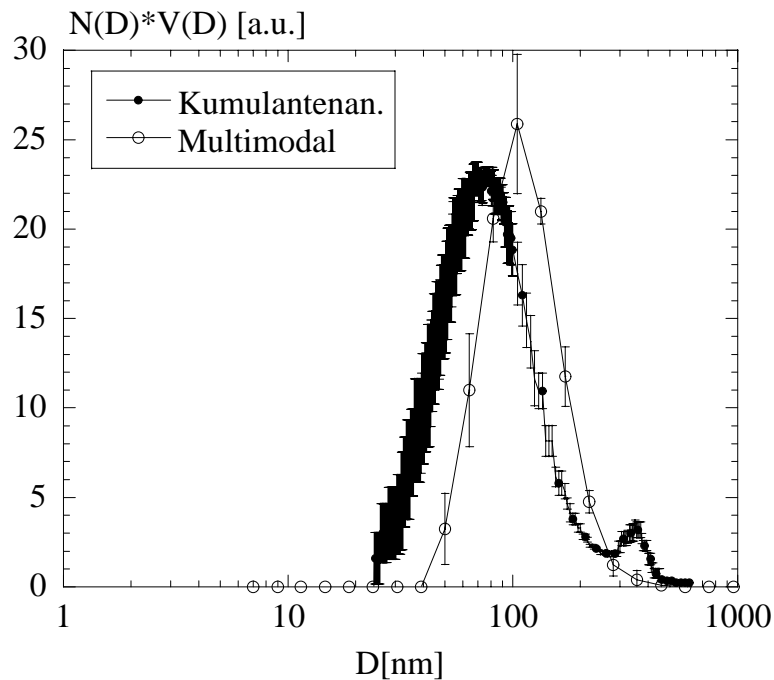


Abbildung 23: Durch Kumulanten- und Multimodalanalyse berechnete Partikelgrößenverteilung einer ZrO_2 -Suspension

Abbildung 23 zeigt die mit der Kumulantenmethode und mit Multimodalanalyse berechnete Partikelgrößenverteilung einer ZrO_2 -Suspension (0.01 Vol.%), die durch einfaches Rühren hergestellt wurde. Die Partikelgröße zeigt eine sehr breite, gut reproduzierbare Verteilung mit einem Maximum bei ca. 100 nm, wobei die Kumulantenanalyse einen etwas geringeren Teilchendurchmesser ermittelt. Es ist jedoch auch ein geringer Volumenanteil von 500 nm großen Partikeln vorhanden. Beide Methoden weisen jedoch systematische Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Daten auf (Abbildung 24), die ähnlich verlaufen wie bei Al_2O_3 , so daß auf eine leicht geringere Partikelgröße geschlossen werden kann. Die Abweichungen in der Kumulantenanalyse fallen im Vergleich mit den untersuchten Al_2O_3 -Suspensionen jedoch geringer aus. Die durch NNLS und Contin bestimmten Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 25 gezeigt. Beide Methoden bestimmen ebenfalls sehr breite Verteilungen, deren Maxima zwischen 10 und 100 nm liegen, ein geringer Anteil von bis zu 300 nm großen Teilchen wird ebenfalls nachgewiesen. Die Reproduzierbarkeit der bestimmten Verteilung, angezeigt durch die großen Fehlerbalken, ist jedoch

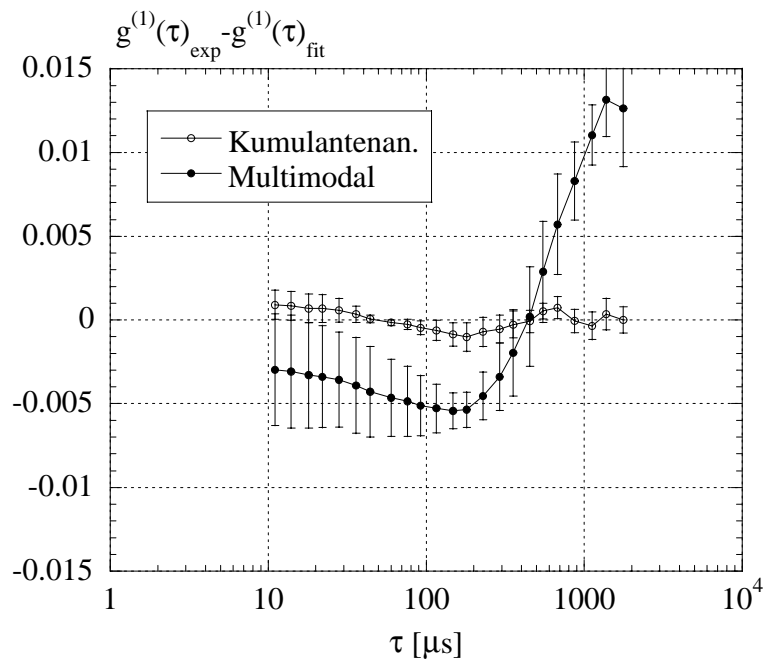


Abbildung 24: Systematische Abweichungen zwischen berechneter und experimenteller AKF erster Ordnung (Kumulanten- und Multimodalanalyse einer ZrO_2 -Suspension)

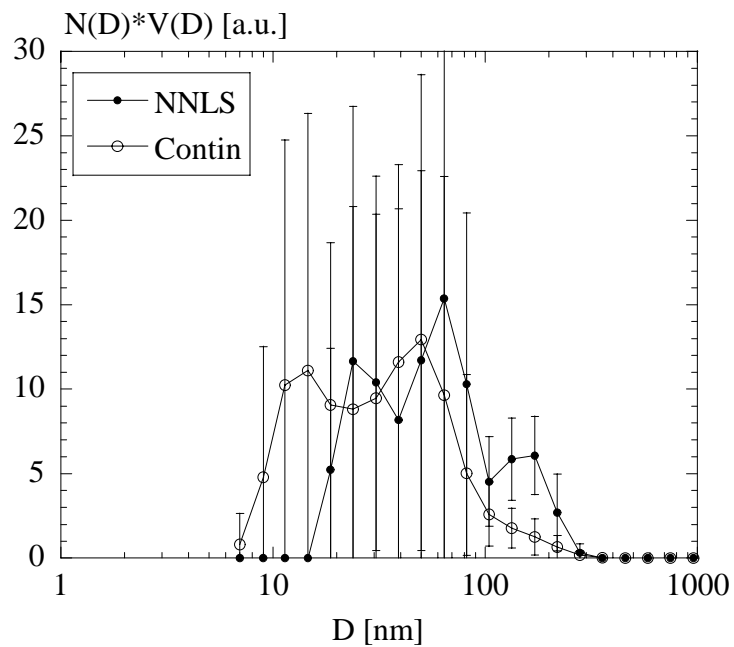


Abbildung 25: Durch Kumulanten- und Multimodalanalyse berechnete Partikelgrößenverteilung einer ZrO_2 -Suspension

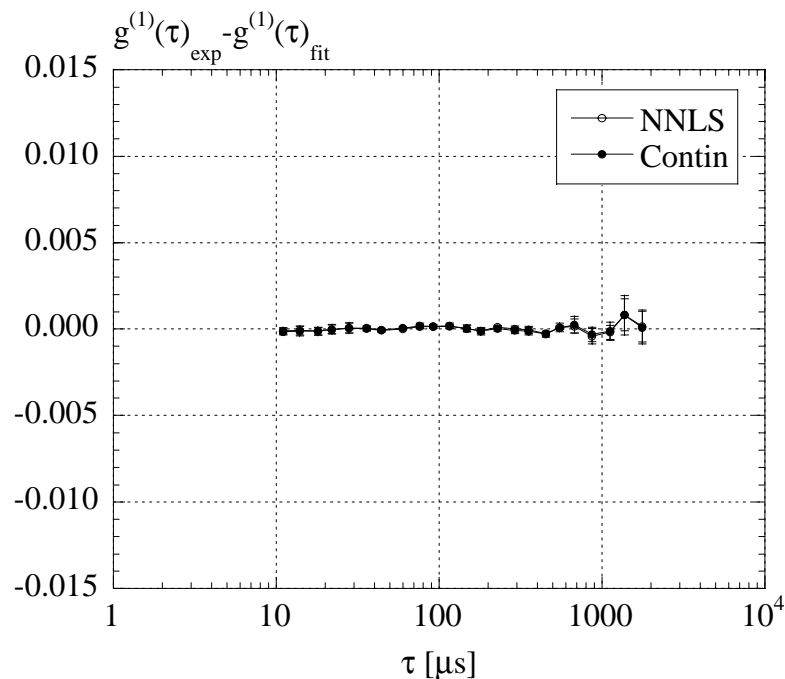


Abbildung 26: Systematische Abweichungen zwischen berechneter und experimenteller AKF erster Ordnung (Contin- und NNLS-Methode einer ZrO₂-Suspension)

mangelhaft, die Verteilung der Partikel im Bereich zwischen 10 und 100 nm kann nicht genau angegeben werden, obwohl weder bei Contin noch bei NNLS eine systematische Abweichung in den gefitteten Daten nachgewiesen werden kann (Abbildung 26). Dieses Ergebnis zeigt die Grenzen der PCS auf, die immer dann auf Schwierigkeiten stößt, wenn kleinere Teilchen neben großen zu analysieren sind. Diese Schwierigkeiten werden hauptsächlich durch die R^6 -Gewichtung der Intensität des gestreuten Laserlichtes verursacht, da z.B. ein 300 nm großes Teilchen 10^6 mal mehr zur AKF der gestreuten Intensität beiträgt als ein 30 nm Partikel. In diesem Fall eignet sich die Kumulantenanalyse am besten zur Ermittlung der Größenverteilung, da die systematischen Abweichungen gering sind und eine reproduzierbare Partikelgrößen-verteilung bestimmt wird.

4.6 Zetapotentialbestimmung

Die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität erfolgte durch Laserdoppleranemometrie in einem Malvern Zetasizer 3000. Die gemessenen Mobilitäten konnten, da nur einwertige Ionen verwendet wurden, durch Ablesen aus den entsprechenden Diagrammen in Zetapotentiale umgerechnet werden [OBr1978].

4.7 Bestimmung der Oberflächenladung

Zur Bestimmung der Oberflächenladung wurden 40 ml Salzsäure unterschiedlicher Konzentrationen vorgelegt und mit 0.1 M Natronlauge bis zu pH 12 titriert. Die Elektrolytkonzentration der Lösung wurde vorher mit Kochsalz eingestellt. Nach jeder Zugabe von Natronlauge wurde der pH-Wert der Lösung bestimmt. Nach dieser Titration wurde in 40 ml derselben Ausgangslösung der pH-Wert bestimmt und mit dem pH-Wert der ersten Titration verglichen. Die Differenz betrug maximal 0.01. Hierauf wurde in die Suspension 50-100 mg Pulver eingerührt und der pH bestimmt. Der pH-Wert stieg dabei durch die Aufladung der Grenzfläche um ca. 0.1 Einheiten an, die Änderung vollzog sich bei Al_2O_3 in 1-2 Minuten, bei ZrO_2 innerhalb von 15 Minuten. Danach blieb der pH-Wert im Rahmen der Elektrodendrift (0.01/h) konstant. Nach Erreichen der pH-Konstanz wurde wie bei der ersten Titration Natronlauge hinzugegeben und der pH-Wert bestimmt. Aus der Differenz der beiden Titrationskurven wurde die Oberflächenladungsdichte nach Gleichung 61 berechnet. Die Fehler in diesen Bestimmungen wurden aus den Fehlern der pH-Wertbestimmung von 0.01 Einheiten abgeschätzt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Stickstoffadsorption

Lassen sich in einem Pulver nicht alle Poren mit Flüssigkeit füllen, können sich die Oberflächen in diesem Porenraum nicht elektrostatisch aufladen und es entstehen keine elektrolytischen Doppelschichten, die sich überlagern könnten. Deshalb werden durch ungefüllte Poren die repulsiven Kräfte zwischen den Partikeln vermindert und das Dispergierungsverhalten der Pulver verschlechtert sich. Besonders Mikro- und kleine Mesoporen sollten sich schlecht mit Elektrolyt füllen lassen. Um die Größe der kleinsten Porenöffnung abzuschätzen, wurden die verwendeten Pulver vor den Dispergierversuchen mit Stickstoffadsorption untersucht.

In Abbildung 27 sind die gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen für Al_2O_3 und ZrO_2 dargestellt. Die Kurven entsprechen den Typ I Adsorptionsisothermen eines porenfreien Materials und zeigen bei kleinen Relativdrücken eine geringe Steigung und kaum Hysterese. Dieses Verhalten deutet auf die Abwesenheit von Poren, die sich in diesem Druckbereich durch Kapillarkondensation füllen würden. Bei hohen Relativdrücken steigt das adsorbierte Gasvolumen stark an und es wird eine Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast beobachtet. Dies weist auf das Vorhandensein von großen Mesoporen hin.

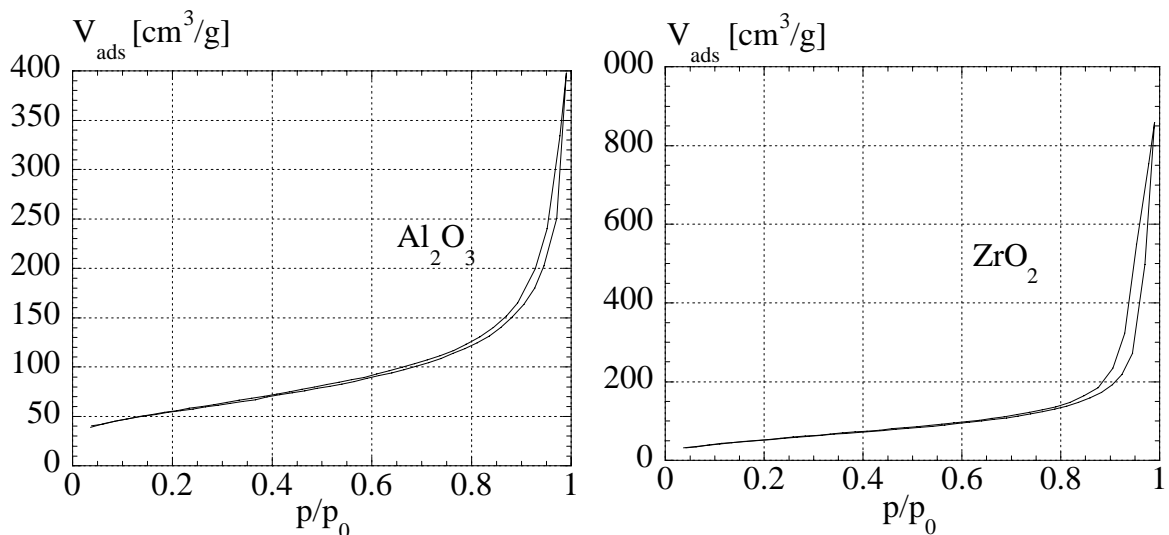


Abbildung 27: Adsorptions- (jeweils rechte Kurve) und Desorptionsisothermen (jeweils linke Kurve) für Al_2O_3 und ZrO_2

Die adsorbierte Gasmenge erreicht jedoch auch bei Relativdrücken nahe 1 keine Sättigung, d.h. es existieren in dem Pulver noch Makroporen, die durch Stickstoffadsorption nicht charakterisiert werden können. Deshalb wurde auf eine Auswertung des adsorbierten Gesamtvolumens zur Bestimmung der offenen Porosität verzichtet.

In Abbildung 28 sind die V - t -Diagramme für Al_2O_3 und ZrO_2 dargestellt. Zusätzlich ist noch ein linearer Fit durch die ersten 10 Diagrammpunkte eingezeichnet. Beide lineare Anpassungen schneiden die Ordinate nahe des Nullpunktes, somit können Mikroporen in den Pulvern vernachlässigt werden. Die ersten negativen Abweichungen der Meßpunkte vom linearen Verhalten treten bei adsorbierten Schichtdicken von ca. 0.7 nm auf. Diese Beobachtung wird so interpretiert, daß die kleinsten Poren einen Durchmesser von ca. 1.5 nm haben. Überschreitet die adsorbierte Schichtdicke 1.5 nm wird Kapillarkondensation in Poren mit einem Durchmesser >3 nm beobachtet. In Tabelle 2 sind die spezifischen Oberflächen der Pulver, die nach der BET-Methode und aus der Steigung in den V - t -Diagrammen berechnet wurden, sowie der mittlere Partikeldurchmesser zusammengefaßt. Die Übereinstimmung der spezifischen Oberflächen ist bei Al_2O_3 sehr gut, für ZrO_2 wird eine leichte Abweichung beobachtet.

Der bestimmte minimale Porendurchmesser von 1.5 nm liegt über der Größe eines Wassermoleküls von ca. 0.2 nm und über der Größe von hydratisierten Ionen von ca. 0.5 nm, so daß angenommen werden kann, daß sich der vorhandene Porenraum problemlos mit Flüssigkeit füllen lassen sollte.

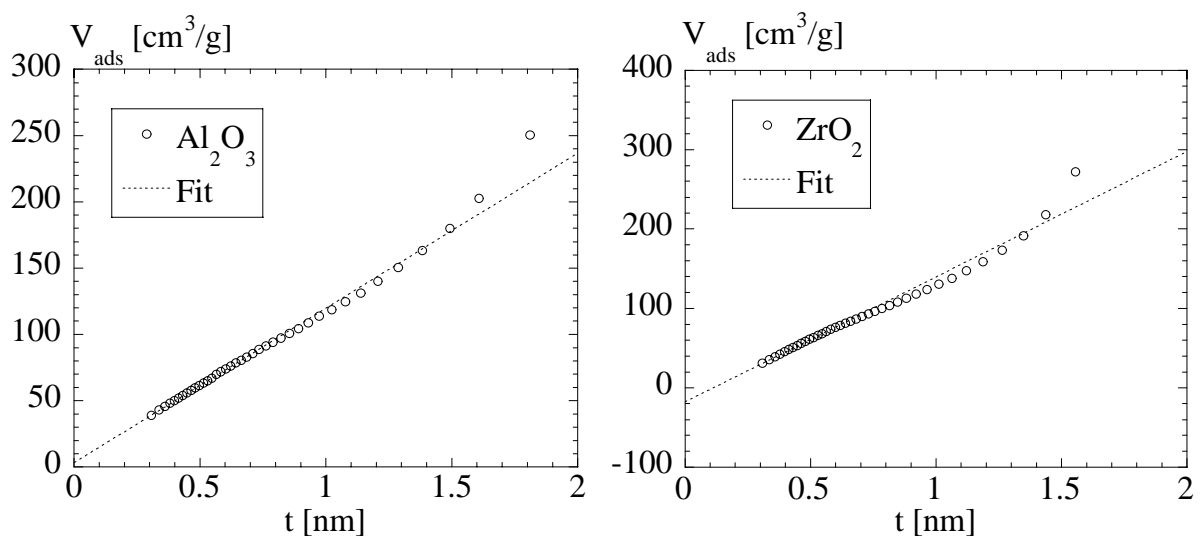


Abbildung 28: V - t -Diagramme für Al_2O_3 und ZrO_2

Pulver	S_{BET} [m^2/g]	$S_{\text{V-t}}$ [m^2/g]	D_{BET} [nm]
Al_2O_3	192 ± 5	189 ± 10	8.4
ZrO_2	196 ± 5	227 ± 10	5.2

Tabelle 2: Durch BET-Methode und V-t-Diagramm berechnete spezifische Oberflächen und mittlere Korngrößen der verwendeten Keramikpulver

5.2 Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Partikelgrößenverteilung der verwendeten Keramikpulver sollte durch Neutronenstreuung ermittelt und als Ausgangsbasis für Vergleiche mit den Partikelgrößenverteilungen in den Suspensionen verwendet werden.

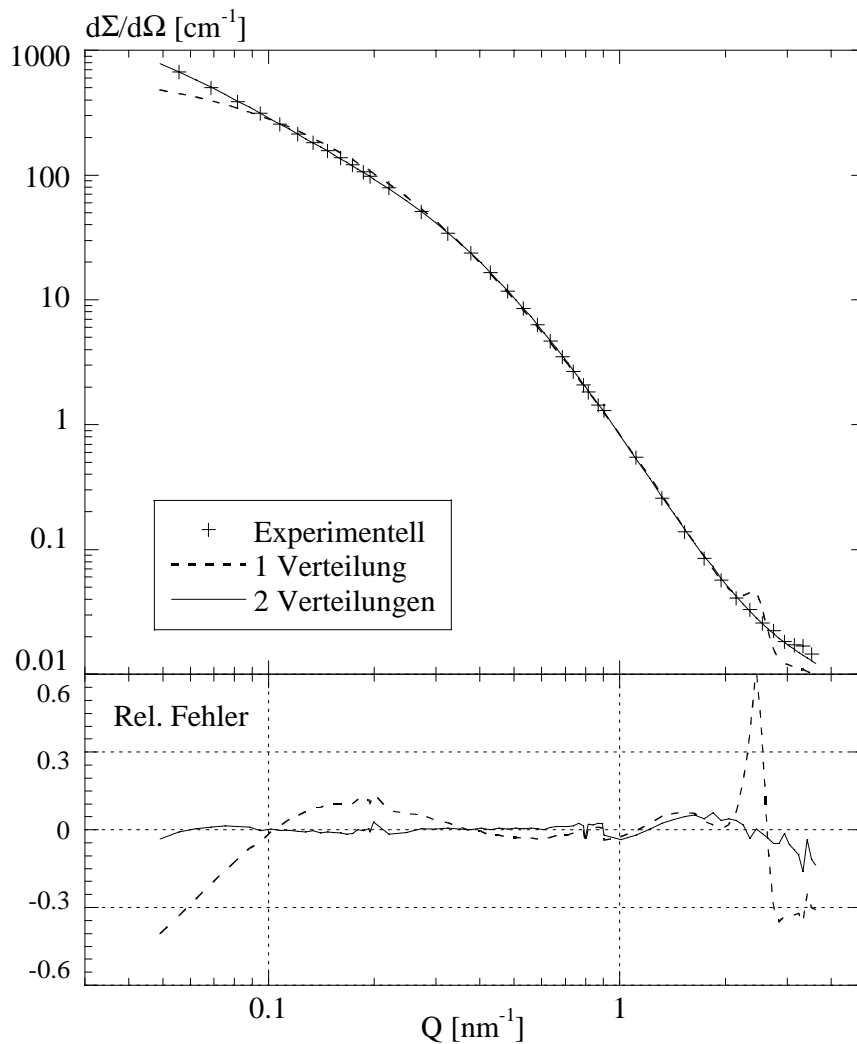


Abbildung 29: Experimentelle und angepasste Neutronenstreuukurven für Al_2O_3 -Pulver

Des weiteren war durch Untersuchung von Suspensionen festzustellen, ob die Pulver starke chemische Auflösungserscheinungen in dem verwendeten Dispersionsmittel zeigen und ob die Porenräume mit Flüssigkeit gefüllt sind.

In Abbildung 29 werden zwei für Al_2O_3 -Pulver berechnete Streukurven mit den experimentell bestimmten Intensitäten verglichen. Zur Berechnung der Streukurven wurde angenommen, daß sich die zugrundeliegende Partikelgrößenverteilung aus einer bzw. aus zwei Lognormalverteilungen zusammensetzt. Im unteren Teil des Diagrammes ist zusätzlich noch der relative Fehler der Anpassung als Funktion des Streuvektors dargestellt. Abbildung 29 zeigt, daß sich die Anpassung der berechneten an die experimentellen Daten speziell im Bereich kleiner Q-Werte signifikant verbessert, wenn eine Partikelgrößenverteilung verwendet wird, die sich aus zwei Lognormalverteilungen zusammensetzt. Eine zusätzliche dritte Lognormalverteilung konnte die Anpassung der experimentellen an die berechneten Daten nicht mehr verbessern und ist im Diagramm nicht dargestellt.

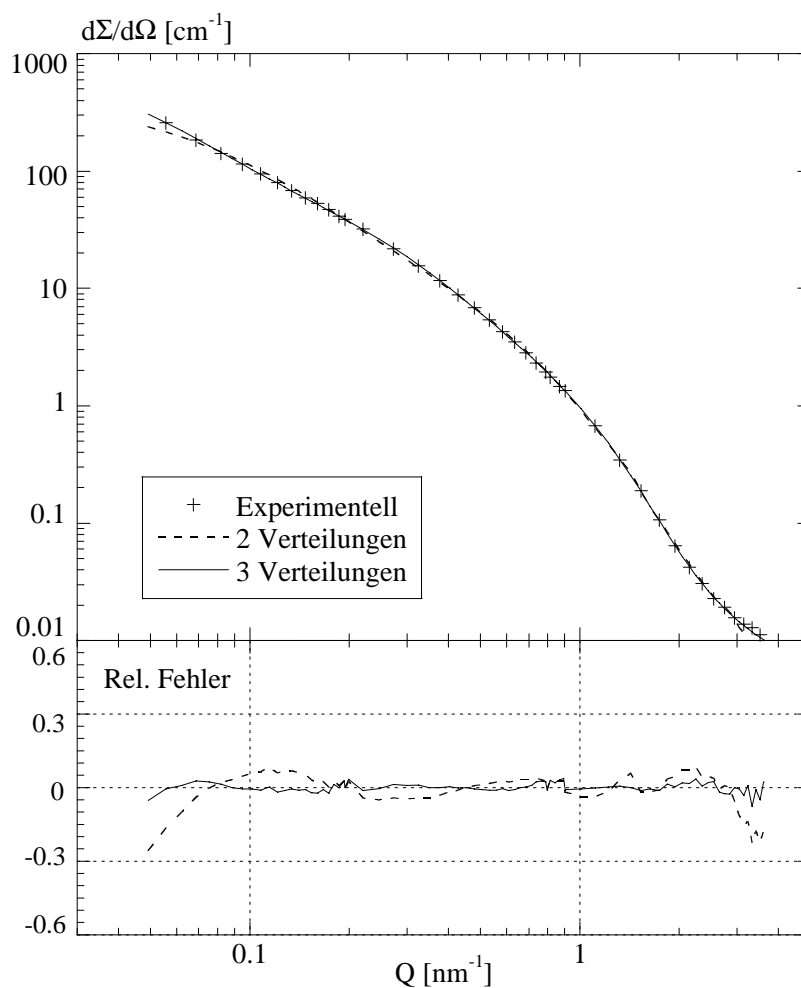


Abbildung 30: Experimentelle und angepasste Neutronenstreukurven für ZrO_2 -Pulver

Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Auswertung der Neutronenstreu曲ven von ZrO_2 -Pulver beobachtet, in diesem Fall waren aber drei anstatt zwei Lognormalverteilungen nötig, um die experimentellen Daten anzupassen. Abbildung 30 zeigt die für diese zwei Fälle simulierten Streukurven zusammen mit den experimentellen Daten und den entsprechenden relativen Anpassungsfehlern.

In Abbildung 31 sind die aus den Neutronenstreudaten berechneten volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen für Al_2O_3 und ZrO_2 dargestellt. Die gestrichelten Linien entsprechen dabei den einzelnen Lognormalverteilungen, die durchgezogenen Kurven stellen die Summenkurven dar. Die Partikelgrößenverteilung von ZrO_2 ist im Vergleich mit Al_2O_3 etwas enger und hat ihr Maximum bei etwas kleineren Partikeldurchmessern. Die angepaßten Parameter der einzelnen Lognormalverteilungen sind für Al_2O_3 und ZrO_2 in Tabelle 3 dargestellt.

Pulver	Verteilung	A [a.u.]	D_0 [nm]	s
Al_2O_3	1	$1.4 \cdot 10^{-3}$	2.6	1.75
	2	$1.2 \cdot 10^{-6}$	13.0	1.69
ZrO_2	1	$2.1 \cdot 10^{-3}$	2.9	1.39
	2	$2.0 \cdot 10^{-4}$	4.2	1.59
	3	$9.8 \cdot 10^{-7}$	9	1.84

Tabelle 3: Angepaßte Parameter der einzelnen Lognormalverteilungen für Al_2O_3 - und ZrO_2 -Pulver nach Gleichung 62

Die Art der Auswertung vernachlässigt vollständig den Streubeitrag des Struktur factors, d.h. die Streuung, die durch die relative Anordnung der einzelnen Partikel zueinander erzeugt wird. Nach Kapitel 3.1 läßt sich der Struktur factor einer Anordnung von Kugeln mit der massenfraktalen Dimension D_M für große Q-Werte durch einen konstanten Wert von 1 beschreiben, der für kleine Q-Werte im logarithmischen Maßstab in eine Gerade mit der Steigung D_M übergeht. In den Neutronenstreu曲ven kann der Intensitätsverlauf bei kleinen Q-Werten durch den Beginn einer Gerade interpretiert werden, deren Steigung aufgrund des

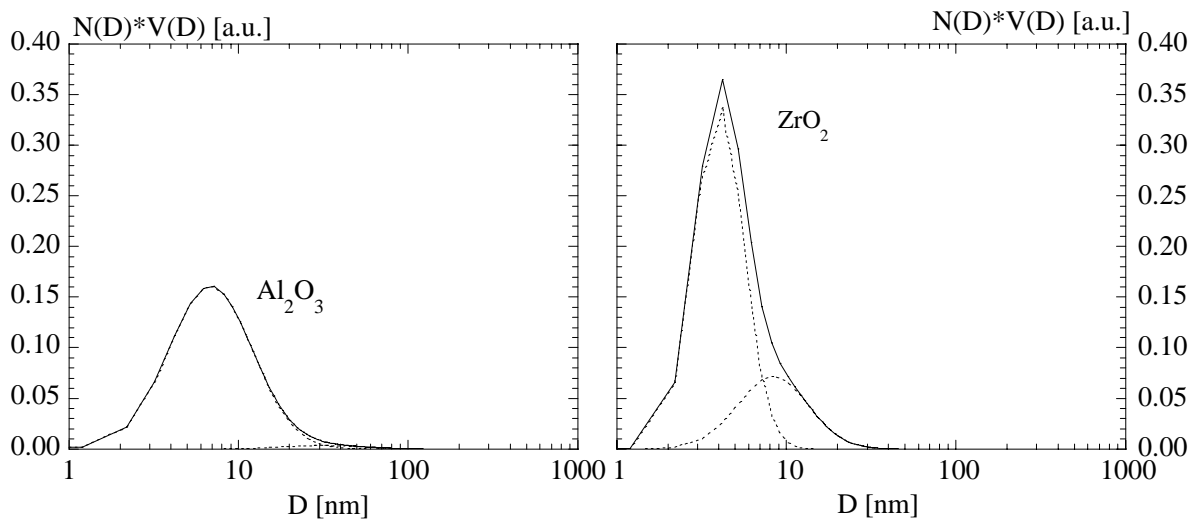


Abbildung 31: Aus den Neutronenstreukurven berechnete volumengewichtete Partikelgrößenverteilung für Al_2O_3 und ZrO_2 .

eingeschränkten Meßbereiches jedoch nur unzureichend ermittelt werden kann. Aus diesem Grund wurde auf eine Auswertung des Strukturfaktors verzichtet und dieser Beitrag durch eine zweite oder dritte Lognormalverteilung mit größeren Partikeln angepaßt. Tabelle 4 vergleicht die aus den Neutronenstreudaten berechneten spezifischen Oberflächen mit den Ergebnissen der Stickstoffadsorption und zeigt für die beiden Pulver eine gute Übereinstimmung, die die Vernachlässigung des Strukturfaktors rechtfertigt. Es bleibt aber speziell für die Bestimmung des Anteils an großen Partikeln eine gewisse Unsicherheit.

Pulver	S_{BET} [m^2/g]	S_{V-t} [m^2/g]	S_{SANS} [m^2/g]	D_{BET} [nm]	D_{SANS} [nm]
Al_2O_3	192 ± 5	189 ± 10	189	8.4	7
ZrO_2	196 ± 5	227 ± 10	187	5.2	4

Tabelle 4: Durch BET-Methode, $V-t$ -Diagramm und aus Neutronenstreudaten berechnete spezifische Oberflächen und mittlere Partikeldurchmesser

Zur Untersuchung von eventuellen chemischen Auflösungserscheinungen der Pulver in der Flüssigkeit und zum Nachweis von nicht mit Flüssigkeit gefüllten Poren wurden zusätzlich noch verschiedene Suspensionen untersucht und wie die Pulver ausgewertet. Abbildung 32 zeigt die aus den Neutronenstreudaten berechneten volumengewichteten Partikelgrößen-

verteilungen für Al_2O_3 -Suspensionen in 0.01 M Salzsäure mit unterschiedlichem Feststoffanteil im Vergleich mit dem Ausgangspulver. Es lassen sich nur sehr geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Verteilungen feststellen. Dies bedeutet, daß in der Suspension keine Auflösungserscheinungen der Partikel beobachtet werden können. Das Fehlen von weiteren Verteilungen zeigt auch, daß die Poren zwischen den Teilchen vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sein müssen. Diese Folgerung wird durch weitere Experimente gestützt, in denen die Streulängendichte des Lösungsmittels durch Variation des $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisses auf die Streulängendichte von Al_2O_3 abgestimmt wurde. In diesen Fällen ging die beobachtete Streuintensität über den gemessenen Q-Bereich auf den konstanten Wert des inkohärenten Untergrundes zurück. Wären gasgefüllte Zwischenräume vorhanden, hätten in diesen Experimenten Partikelgrößenverteilungen, die den nicht mit Flüssigkeit gefüllten Porengrößenverteilungen entsprechen, beobachtet werden müssen.

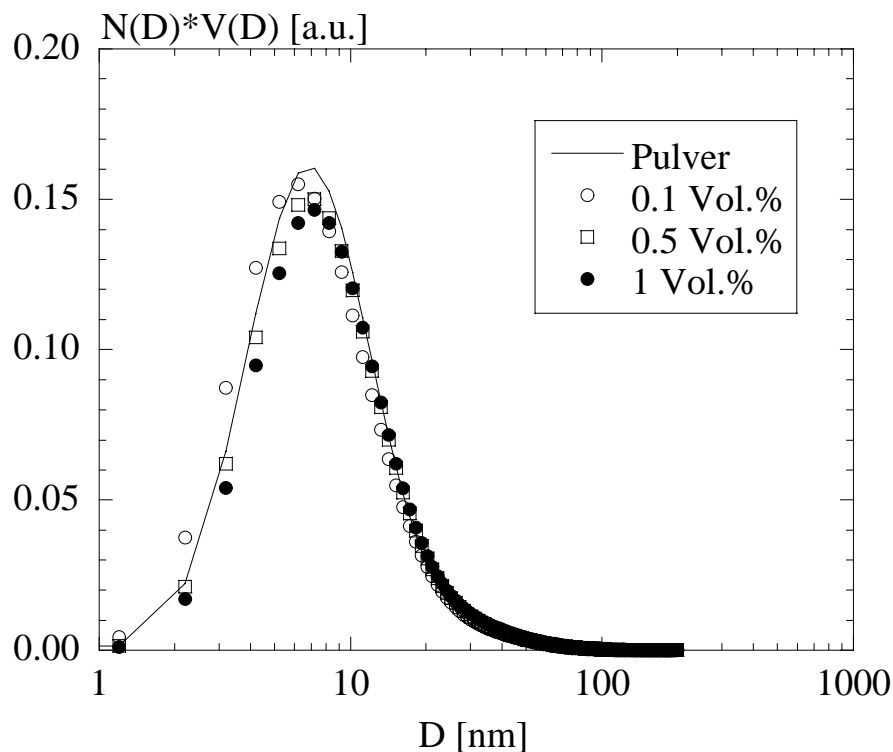


Abbildung 32: Partikelgrößenverteilung verschiedener Al_2O_3 -Suspensionen im Vergleich mit dem Ausgangspulver

Auch für ZrO_2 -Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 0.1 bis 1 Vol.% in 0.01 M Salzsäure konnte keine Änderung der bestimmten Partikelgrößenverteilungen festgestellt werden. Die oben gemachten Aussagen lassen sich somit ohne Änderung auf ZrO_2 -Suspensionen übertragen.

Für Al_2O_3 und ZrO_2 wurden bisher mit wässrigen Lösungen Kontaktwinkel $<90^\circ$ bestimmt (Al_2O_3 : $0-35^\circ$ [Isr1994] und ZrO_2 : 70° [Fen1998]). Des Weiteren ist der in den BET-Untersuchungen beobachtete minimale Porendurchmesser groß genug, um eine Füllung der Poren mit Elektrolyt zu erlauben. Die Abwesenheit von nicht mit Flüssigkeit gefüllten Poren steht deshalb in Einklang mit den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 2.1.1, da aufgrund der beobachteten Kontaktwinkel wässrige Lösungen oxidische Oberflächen benetzen. Die Benetzung der oxidischen Pulveroberfläche und die Füllung der Poren mit wässrigen Flüssigkeiten wird somit als unkritischer Schritt für die Herstellung der Suspensionen angesehen.

5.3 Modellentwicklung und kolloidchemische Charakterisierung

In diesem Kapitel soll auf die Modellvorstellungen, die zur Beschreibung der Dispergierbarkeit entwickelt wurden, näher eingegangen werden.

Ein Pulver wird in dieser Arbeit als ideal dispergierbar bezeichnet, wenn es sich ohne äußere Krafteinwirkung bis auf seine Primärpartikelgröße dispergieren läßt. Die Ergebnisse der Neutronenstreuung und der Stickstoffadsorption haben gezeigt, daß die Benetzung und das Füllen der Poren bei den verwendeten Pulvern vollständig verläuft. Zum Aufbrechen der Aggregate ohne äußere Krafteinwirkung muß nun zwischen den Partikeln in der Flüssigkeit eine repulsive Gesamtkraft vorhanden sein, die den Betrag einer anziehend wirkenden Adhäsionskraft übersteigen muß. Während die van der Waals-, Born- und Adhäsionskräfte gut durch analytische Ausdrücke zu beschreiben sind und nicht von den Elektrolytbedingungen abhängen, müssen die elektrostatischen Kräfte nach Kapitel 2.3.2 für die entsprechenden Bedingungen numerisch berechnet werden.

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 diskutiert, gilt die Poisson-Boltzmann-Gleichung strenggenommen nur bis zur Sternschicht. Das verwendete Finite-Elemente-Netz beschreibt die Potentialverteilung nur bis zur Sternschicht und nicht bis zur Partikeloberfläche, entsprechend müssen die Nebenbedingungen auf den Rändern des Netzes für die Sternschicht gelten und

nicht für die Partikeloberfläche. Dies wurde in den bisherigen Berechnungen noch nicht berücksichtigt. Zur Beschreibung des Potentialverlaufs am Anfang der Sternschicht kann eine effektive Ladungsdichte verwendet werden, die sich aus einer Abschirmung der Oberflächenladung durch die Gegenionen in der Sternschicht ergibt [Gis1994]:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 - \left| \sigma_{\text{Stern}} \right| \quad (63)$$

σ_{eff} : effektive Ladungsdichte

σ_{Stern} : Ladungsdichte in der Sternschicht

σ_0 : Ladungsdichte der Partikeloberfläche.

In diesem Kapitel soll eine analytische Beschreibung für die Ladungsdichten in der Sternschicht und auf der Partikeloberfläche gefunden werden, so daß Gleichung 63 als Nebenbedingung in der Finiten-Elemente-Berechnung verwendet werden kann. Die analytische Modellbeschreibung soll dann durch experimentelle Messung des Zetapotentials und der Oberflächenladungsdichte überprüft werden.

Da keine Vorkenntnisse über die kristallographische Struktur der Oxidoberfläche vorliegen, wird vereinfachend angenommen, daß sich nur eine Oberflächengruppe an den Säure/Basegleichgewichten beteiligt:



Entsprechend den Säure/Basegleichgewichten der Reaktionen ergibt sich für die Oberflächenladungsdichte, z.B. für Aluminiumoxid [Hea1980],:

$$\sigma_0 = e \cdot N_s \frac{[\text{AlOH}_2^+] - [\text{AlO}^-]}{[\text{AlOH}] + [\text{AlOH}_2^+] + [\text{AlO}^-]} = e \cdot N_s \frac{\frac{[\text{H}^+]_{\text{Stern}}}{K_1} - \frac{K_2}{[\text{H}^+]_{\text{Stern}}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]_{\text{Stern}}}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]_{\text{Stern}}}} \quad (64)$$

σ_0 :	Oberflächenladungsdichte
N_S :	Oberflächendichte der Hydroxylgruppe
e :	Elementarladung
K_1, K_2 :	Gleichgewichtskonstanten ($=10^{-pK_1}$ bzw. $=10^{-pK_2}$)
$[H^+]_{\text{Stern}}$:	Protonenkonzentration in der Sternschicht
$[X]$:	Oberflächendichte der unterschiedlichen Oberflächenspezies.

$[H^+]_{\text{Stern}}$ hängt hierbei gemäß Gleichung 6 vom Potential in der Sternschicht und der Protonenkonzentration im Inneren der Flüssigkeit ab [Hea1980]:

$$[H^+]_{\text{Stern}} = [H^+] \exp\left(-\frac{\psi_{\text{Stern}} e}{kT}\right) \quad (65)$$

$[H^+]$:	Protonenkonzentration der Flüssigkeit
ψ_{Stern} :	elektrostatisches Potential in der Sternschicht.

Somit ergibt sich die Oberflächenladungsdichte einer Oxidoberfläche in Abhängigkeit des pH-Wertes der wässrigen Lösung und der speziellen Gleichgewichtskonstanten zu [Hea1980]:

$$\sigma_0 = e \cdot N_S \frac{\frac{[H^+]}{K_1} \exp\left(-\frac{e\psi_{\text{Stern}}}{kT}\right) - \frac{K_2}{[H^+]} \exp\left(\frac{e\psi_{\text{Stern}}}{kT}\right)}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} \exp\left(-\frac{e\psi_{\text{Stern}}}{kT}\right) + \frac{K_2}{[H^+]} \exp\left(\frac{e\psi_{\text{Stern}}}{kT}\right)}. \quad (66)$$

Es wird auf die Berücksichtigung einer inneren Helmholtzebene verzichtet und ein einfaches Sternmodell verwendet, da zum einen die spezifische Adsorption von Protonen aufgrund ihrer geringen Größe nahezu auf der Oberfläche stattfindet und zum anderen die spezifische Adsorption von Chlorid- und Natriumionen aufgrund ihrer geringen Wechselwirkung mit Sauerstoffatomen einer oxidischen Oberfläche vernachlässigt wird. Als Abstand zwischen Oberfläche und Sternenebene werden 0.25 nm angenommen. Dies entspricht dem Radius von hydratisierten Chlorid- und Natriumionen [Nigh1959].

An die Sternschicht schließt sich der diffuse Teil der elektrolytischen Doppelschicht an. Der Potentialverlauf innerhalb des diffusen Teils kann durch Lösen der Poisson-Boltzmann-Gleichung für ein einzelnes Teilchen in radialen Koordinaten unter Berücksichtigung spezieller physikalischer Nebenbedingungen gelöst werden. Als Nebenbedingungen wurden hier gewählt:

$$\psi(R+h) = \psi_{\text{Stern}} \quad \text{und} \quad \psi(\infty) = \psi'(\infty) = 0 \quad (67)$$

R: Partikelradius

h: Abstand der Sternschicht = 0.25 nm.

Des Weiteren muß noch die Bedingung der Elektroneutralität erfüllt sein, d.h.:

$$\sigma_0 4\pi R^2 + \sigma_{\text{Stern}} 4\pi(R+h)^2 + \sigma_{\text{diffus}} = 0 \quad (68)$$

mit

$$\sigma_{\text{Stern}} = 2h \cdot 2 \cdot e \cdot z_i \cdot n_{\text{bulk}} \sinh\left(\frac{e \cdot z_i \cdot \psi_{\text{Stern}}}{kT}\right) \quad (69)$$

$$\sigma_{\text{diffus}} = \int_{r=R+2h}^{\infty} 4\pi r^2 \cdot 2 \cdot e \cdot z_i \cdot n_{\text{bulk}} \sinh\left(\frac{e \cdot z_i \cdot \psi(r)}{kT}\right) dr \quad (70)$$

σ_{Stern} : Ladungsdichte in der Sternschicht

σ_{diffus} : Ladung im diffusen Teil der elektrolytischen Doppelschicht.

Für die Berechnung der Oberflächenladung und des Zetapotentials wird nun wie folgt vorgegangen. Für die chemischen und physikalischen Gegebenheiten wird ein Parametersatz definiert, der während der Berechnungen nicht verändert wird, z.B. Material (pK_1 , pK_2 und N_S), pH-Wert ($[H^+]$) und Ionenkonzentration (n_{bulk}). Hierauf werden folgende Rechenoperationen nacheinander durchgeführt (das für diese Berechnungen verwendete Mathematica-Script ist in Anhang B abgedruckt):

- 1.) Willkürliche Wahl eines Anfangsparameters für ψ_{Stern} , z.B. $\psi_{\text{Stern}}=0$
- 2.) Bestimmung der Oberflächenladungsdichte σ_0 nach Gleichung 66
- 3.) Numerisches Lösen der Poisson-Boltzmann-Gleichung für ein isoliertes Teilchen unter Berücksichtigung der physikalischen Nebenbedingungen
- 4.) Berechnung von σ_{Stern} und σ_{diffus} nach Gleichung 69 und 70
- 5.) Testen der Elektroneutralitätsbedingung (Gleichung 68)
- 6.) Falls die Elektroneutralitätsbedingung nicht erfüllt ist, wird ψ_{Stern} inkremental erhöht und der Rechenvorgang bei 2.) wieder aufgenommen bis 5.) erfüllt ist.
- 7.) Die Ergebnisse für Zetapotential und Oberflächenladungsdichte werden berechnet. Hierbei wird das Zetapotential an der Stelle $R+2d$, d.h. direkt hinter der Sternschicht bestimmt.
- 8.) Die so berechneten Ergebnisse werden mit den experimentellen Daten verglichen und die festen Parameter (N_S , pK_1 , pK_2) solange von Hand variiert, bis die Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Daten unter diesen Bedingungen (pH , n_{bulk}) minimal ist.

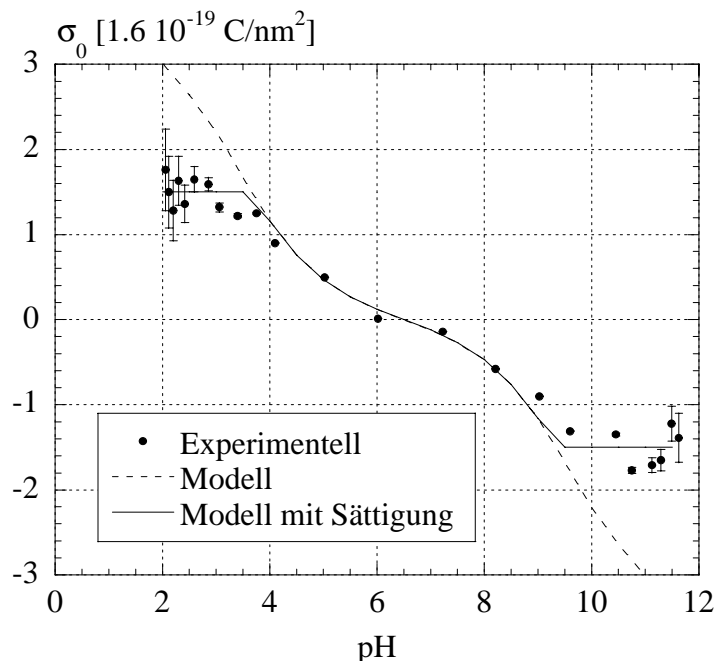


Abbildung 33: Berechnete und experimentell bestimmte Oberflächenladungsdichte von ZrO_2 als Funktion des pH Wertes und einer Elektrolytkonzentration von 0.1 M NaCl

Abbildung 33 zeigt als gestrichelte Linie die nach dieser Methode berechneten Oberflächenladungsdichten für eine ZrO_2 -Suspension bei einer Elektrolytkonzentration von 0.1 M NaCl bei unterschiedlichen pH-Werten. Die unter diesen Bedingungen durch Ladungstitration gemessenen Ladungsdichten sind ebenfalls dargestellt, die verwendeten Materialparameter sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Die zur Berechnung verwendeten Säurekonstanten ($\text{pK}_1=5.0$ und $\text{pK}_2=8.0$) sind in Übereinstimmung mit ähnlichen Experimenten in der Literatur ($\text{pK}_1=5.7$ und $\text{pK}_2=7.3$ [Wer1994]). Jedoch ist die verwendete Anzahldichte von Oberflächengruppen N_S höher als bei ähnlichen Experimenten mit konventionellen Pulvern ($0.1 - 0.5 \text{ nm}^{-2}$ [Wer1994]) und entspricht der maximalen Oberflächendichte, die aufgrund kristallographischer Betrachtungen erwartet werden kann. Hier wird ein Unterschied zwischen Oxidpulvern deutlich, die durch Gasphasensynthese (CVS) oder durch konventionelle Verfahren (Sol-Gel- und Fällungsverfahren) mit anschließender Kalzinierung hergestellt werden. Wie in Kapitel 2.2 diskutiert, wird durch die Kalzinierung irreversibel Wasser von der Oberfläche abgespalten und die Oberflächenstruktur so verändert, daß weniger Oberflächengruppen an den Säure/Basereaktionen teilnehmen. Dieser Kalzinierungsschritt entfällt bei den verwendeten CVS-Pulvern, entsprechend höher ist die Oberflächendichte der Gruppen, die sich an Protonierungs- und Deprotonierungsgleichgewichten beteiligen.

Pulver	$N_S [\text{nm}^{-2}]$	pK_1	pK_2
ZrO_2	3	5.0	8.0

Tabelle 5: Zur Berechnung verwendete ZrO_2 -Parameter

Deutlich sind Abweichungen bei niedrigen und hohen pH-Werten zu erkennen, die berechneten Werte sind in beiden Fällen zu groß. Es wird angenommen, daß sich unter diesen Bedingungen nicht alle verfügbaren Oberflächenhydroxylgruppen protonieren oder deprotonieren lassen. Eine Ursache hierfür könnte die Koordinationzahl des Zirkoniumatoms in der Oberflächenschicht sein. Wird z.B. angenommen, daß die (001)-Ebene der kubischen Elementarzelle die Oberflächenschicht bildet, so wird ein Zirkoniumatom von 4 Oberflächensauerstoffatomen koordiniert. Werden alle Oberflächenatome aufgeladen, ist ein Zirkoniumatom in energetisch ungünstiger Weise an der Stabilisierung von 4 Oberflächenladungen beteiligt. Des weiteren ist aus elektrostatischen Gründen die Aufladung

einer Gruppe in der Nähe einer bereits existierenden gleichnamigen Ladung mit einem erhöhten Energieaufwand verbunden, wenn die existierende Ladung nicht vollständig abgeschirmt werden kann. Wird eine maximale Sättigungsladungsdichte von ca. 1.5 Einheitsladungen pro nm^2 angenommen, kann die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Werte verbessert werden (durchgezogene Linie).

Die berechnete Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert bei den gleichen Bedingungen ist zusammen mit den experimentellen Daten in Abbildung 34 dargestellt. Auch hier ist ohne Berücksichtigung einer Sättigungsladungsdichte eine Abweichung bei hohen und niedrigen pH-Werten zu erkennen (gestrichelte Linie). Die Übereinstimmung läßt sich jedoch ebenfalls verbessern, wenn eine Sättigungsladungsdichte von 1.5 Elementarladungen pro nm^2 berücksichtigt wird. Die verbleibende geringe Abweichung läßt sich durch die relativ schlecht definierte Lage der Scherebene und somit des Ortes, an dem das Zetapotential gemessen wird, erklären.

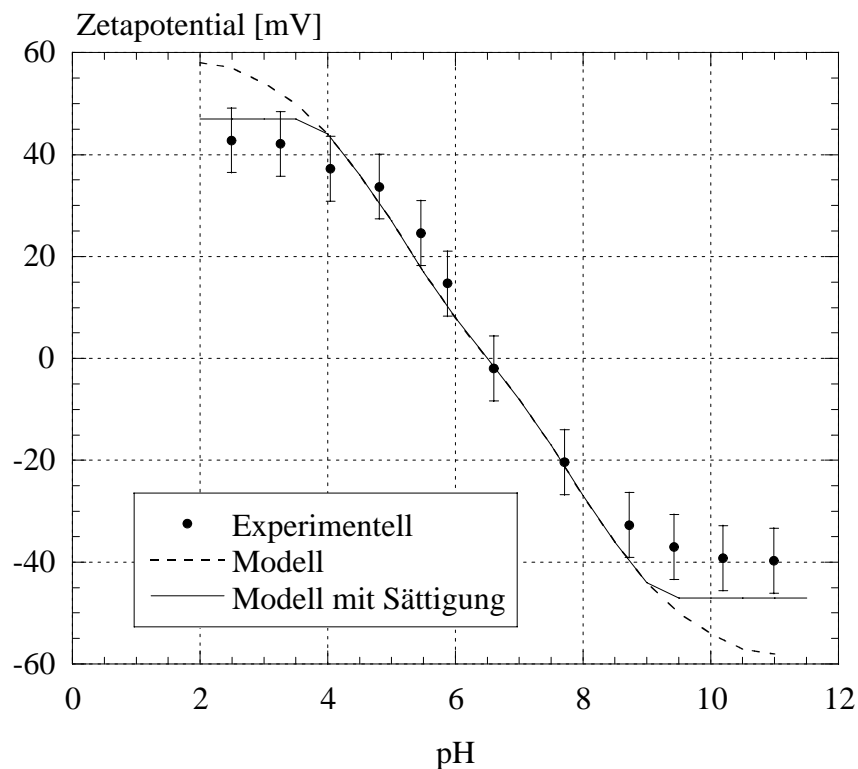


Abbildung 34: Experimentelle und berechnete pH-Abhängigkeit des Zetapotentials einer ZrO_2 -Suspension bei einer Elektrolytkonzentration von 0.1 M NaCl

In Abbildung 35 und 36 sind die Ergebnisse einer entsprechenden Berechnung der Oberflächenladungsdichte und des Zetapotentials einer Al_2O_3 -Suspension als Funktion des pH-Wertes bei einer Elektrolytkonzentration von 0.1 M NaCl im Vergleich mit den experimentellen Daten dargestellt. Tabelle 6 zeigt die hierfür verwendeten Materialparameter.

Pulver	N_S [nm^{-2}]	pK_1	pK_2
Al_2O_3	10	5.2	9.8

Tabelle 6: Zur Berechnung verwendete Al_2O_3 Parameter

Die pK_S -Werte stimmen ebenfalls mit anderen Literaturwerten von 5.6 und 10.1 überein [Wer1994]. Die Dichte der Oberflächengruppen, die an den Säure/Basegleichgewichten teilnehmen, ist wieder viel höher als in der Literatur (1.5 nm^{-2}) für konventionelle Al_2O_3 -Pulver beschrieben, und stimmt mit der aufgrund kristallographischer Betrachtungen erwarteten maximalen Dichte von 8-12 nm^{-2} überein. Zur Erläuterung dieses Unterschiedes zwischen konventionellen und gasphasensynthetisierten Pulvern wird auf die vorangegangene Diskussion bei ZrO_2 verwiesen.

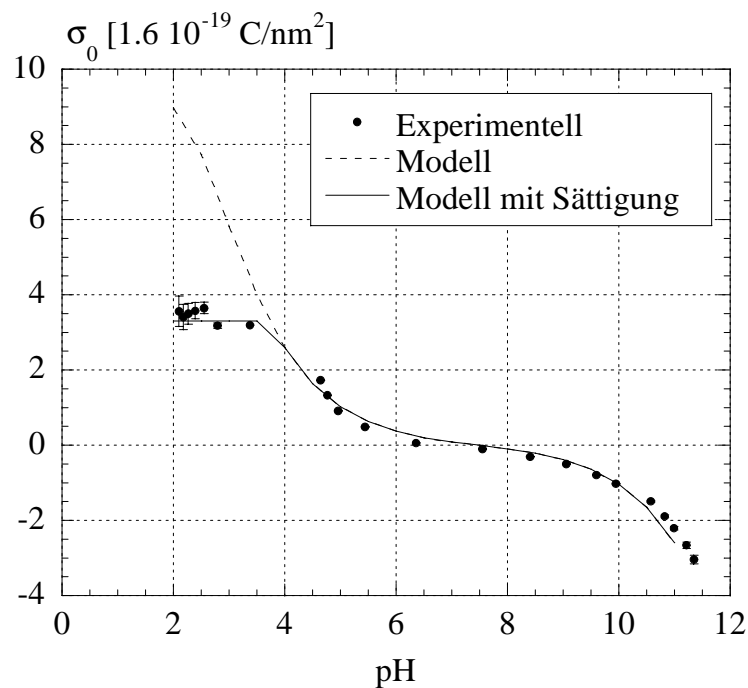


Abbildung 35: Experimentelle und berechnete pH-Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte einer Al_2O_3 -Suspension bei 0.1 M NaCl

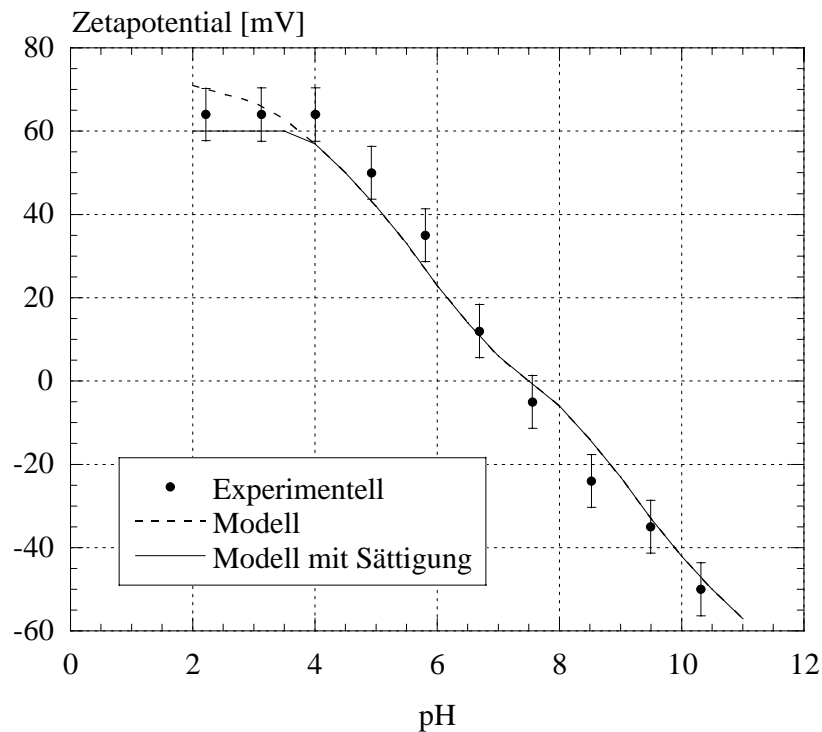


Abbildung 36: Experimentelle und berechnete pH-Abhängigkeit des Zetapotentials einer Al_2O_3 -Suspension bei einer Elektrolytkonzentration von 0.1 M NaCl

Deutliche Abweichungen des einfachen Modells sind in diesem Fall nur im sauren pH-Bereich zu beobachten. Für diese Abweichungen können dieselben Ursachen wie bei ZrO_2 verantwortlich gemacht werden, d.h. die energetisch ungünstige Existenz mehrerer Ladungen in unmittelbarer Nähe zueinander. Durch die höhere Oberflächendichte der Hydroxylgruppen ergibt sich im Vergleich mit ZrO_2 aber eine höhere Ladungsdichte und ein höheres Zetapotential. Durch Berücksichtigung einer Sättigung von 3.3 Elementarladungen pro nm^2 kann die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten verbessert werden (ca. 30% der Oberflächengruppen). Im alkalischen Bereich kann nur eine geringe Abweichung festgestellt werden, da aufgrund des hohen pK_2 -Wertes von 10 bei Al_2O_3 die Sättigungskonzentration erst bei pH-Werten ab 12 erreicht werden sollte.

Interessant ist eine Abschätzung der Konzentration der Gegenionen in der Sternenebene im Sättigungsbereich für Al_2O_3 . Die Berechnungen ergeben unter diesen Bedingungen Potentiale in der Sternenebene von ca. 100 mV. Nach Gleichung 69 beträgt die Konzentration der einfach geladenen Gegenionen dann ca. 2.5 Ionen pro nm^2 . Der Flächenbedarf eines hydratisierten Ions mit einem Radius von 0.3 nm beträgt $\pi R^2 \approx 0.28 \text{ nm}^2$. Dies bedeutet, daß die Sternenebene

bereits zu 70% ihres Maximalwertes mit Gegenionen gefüllt ist. Bei zusätzlicher Berücksichtigung eines Packungsfaktors von Kreisen in einer Ebene von ca. 0.7 ergeben sich Werte nahe 100% des Maximalwertes. In diesem Falle ist ein Al_2O_3 -Partikel von einer nahezu vollständigen Hülle aus hydratisierten Gegenionen umgeben.

Die in diesem Kapitel bisher gemachten Beobachtungen lassen sich zusammenfassen: Die entwickelte Modellbeschreibung ist in Einklang mit den experimentell bestimmbar Parametern Oberflächenladungsdichte und Zetapotential, wenn eine Sättigungsladung der Oberfläche berücksichtigt wird. Dabei beeinflussen pH-Wert und Sternpotential die Oberflächenladungsdichte, während die Ladung in der Sternschicht durch die Elektrolytkonzentration und das Sternpotential bestimmt wird. Für die Ladung in der Sternschicht ist dabei noch zusätzlich eine Sättigung aufgrund geometrischer Gegebenheiten zu berücksichtigen.

Die Sättigungsladungsdichten für Oberfläche und Sternschicht werden in modifizierten Gleichungen berücksichtigt:

$$\sigma_{0,\text{mod}} = \sigma_0 \cdot (1 - c_0(\psi_{\text{Stern}})) + \sigma_{0,\text{Sättigung}} c_0(\psi_{\text{Stern}}) \quad (71)$$

$$c_0(\psi_{\text{Stern}}) = \frac{\exp(-2 \cdot W_1 / \delta_1) + 1}{\exp(2 \cdot \psi_{\text{Stern}} / \delta_1 - 2 \cdot W_1 / \delta_1) + 1} = \text{Umschaltfunktion}$$

σ_0 : Oberflächenladungsdichte nach Gleichung 66

$\sigma_{0,\text{Sättigung}}$: Sättigungsladungsdichte der Oberfläche (1.5 bzw 3.3 nm^{-2})

W_1 : Umschaltparameter

δ_1 : Umschaltbereich

$c_0(\psi_{\text{Stern}})$ ist eine Umschaltfunktion, die ab einem bestimmten Umschaltparameter über einen bestimmten Bereich von 1 auf 0 abfällt. Gleichung 71 beschreibt somit einen weichen Übergang von der Sättigungsladungsdichte in eine Beschreibung durch Gleichung 66. Es muß nun für die jeweiligen Bedingungen der Umschaltparameter bestimmt werden. Hierzu wurde nach Gleichung 66 für pH-Werte von 2-4 für das entsprechende Ausgangspulver die Oberflächenladungsdichte in Abhängigkeit des Sternpotentials berechnet. Der Wert des Sternpotentials, für den erstmalig eine Oberflächenladungsdichte unter der Sättigungsladung bestimmt wurde, wurde als Umschaltparameter definiert. Als Umschaltbereich wurden

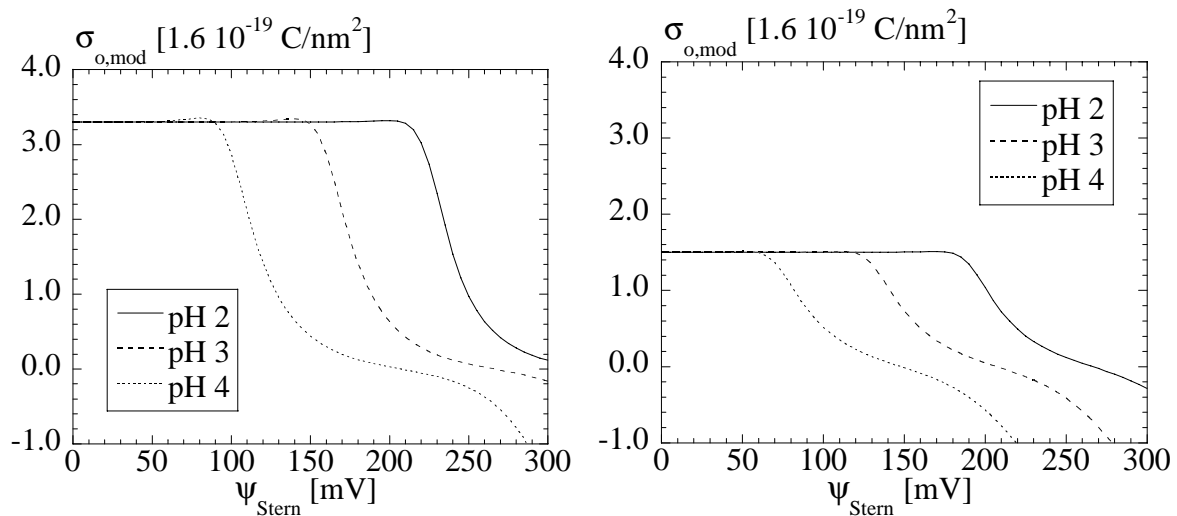


Abbildung 37: Berechnete Oberflächenladungsdichten in Abhängigkeit vom Sternpotential bei verschiedenen pH-Werten für a) Al_2O_3 (links) und b) ZrO_2 (rechts)

willkürlich 25 mV gewählt. Die so berechneten Oberflächenladungsdichten sind für Al_2O_3 für verschiedene pH-Werte in Abhängigkeit vom Sternpotential in Abbildung 37a dargestellt. Für ZrO_2 wurden entsprechende Berechnungen durchgeführt, die in Abbildung 37b gezeigt sind. Abbildung 37 verdeutlicht den Einfluß des pH-Wertes auf die Oberflächenladung bei der Annäherung zweier Partikel. Wird in einem isolierten Teilchen ein Sternpotential von 100 mV festgestellt, so erhöht sich dieses Potential bei Überlagerung mit dem Potential eines anderen Teilchens im Extremfall auf 200 mV. Bei pH 2 ist diese Erhöhung noch nicht mit einer Änderung der Oberflächenladungsdichte verbunden, bei pH 4 ist aber eine deutliche Reduktion erkennbar. Entsprechend können bei hohem pH-Wert zwischen zwei Teilchen höhere Potentiale beobachtet werden, bevor die Oberflächenladung abnimmt. Für die Berechnung der Ladungsdichte in der Sternebene wurde eine ähnliche Bedingung zur Berücksichtigung einer Sättigung formuliert:

$$\sigma_{\text{Stern},mod} = \sigma_{\text{Stern}} \cdot c_{\text{Stern}}(\psi_{\text{Stern}}) + \sigma_{\text{Stern},\text{Sättigung}} (1 - c_{\text{Stern}}(\psi_{\text{Stern}})) \quad (72)$$

$$c_{\text{Stern}}(\psi_{\text{Stern}}) = \frac{\exp(-2 \cdot W_2 / \delta_2) + 1}{\exp(2 \cdot \psi_{\text{Stern}} / \delta_2 - 2 \cdot W_2 / \delta_2) + 1} = \text{Umschaltfunktion}$$

$\sigma_{\text{Stern},\text{Sättigung}}$: Sättigungsladungsdichte der Sternebene (2.6 nm^{-2})

W_2 : Umschaltparameter

δ_2 : Umschaltbereich.

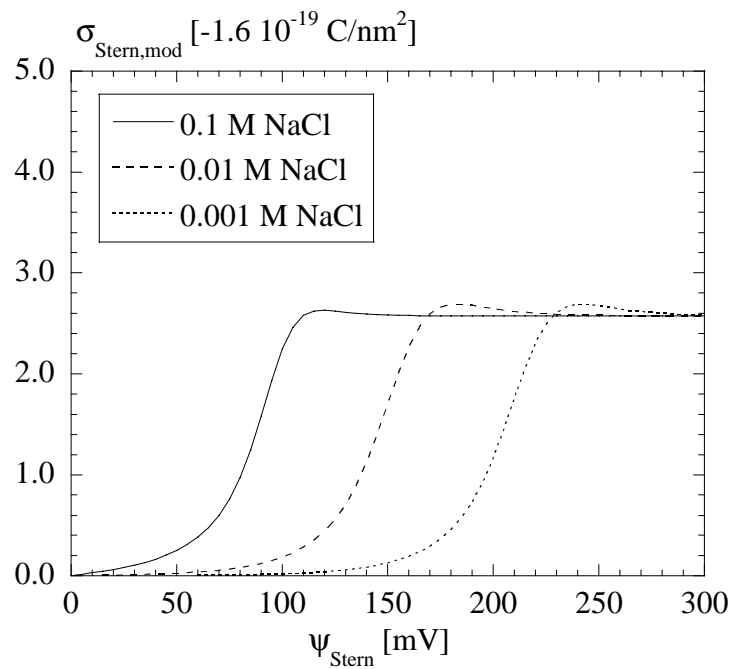


Abbildung 38: Berechnete Ladungsdichte in der Sternschicht für unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen in Abhängigkeit vom Sternpotential

Die Berechnung der Umschaltparameter erfolgte in ähnlicher Weise, d.h. nach Gleichung 69 wurden Ladungsdichten der Sternschicht in Abhängigkeit vom Sternpotential berechnet. Überstieg die Ladungsdichte erstmalig die aufgrund geometrischer Überlegungen abgeschätzte Sättigungsladungsdichte der Sternschicht von 2.6 nm^{-2} (siehe oben), wurde das entsprechende Sternpotential als Umschaltparameter definiert. Die so für unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen bestimmten Ladungsdichten der Sternschicht sind in Abbildung 38 dargestellt. Abbildung 38 zeigt, daß die Elektrolytkonzentration unabhängig vom verwendeten Material bestimmt, bei welchen Sternpotentialen die Sättigung einsetzt.

Somit wurden sowohl für die Oberflächenladungsdichten als auch für die Ladungsdichten in der Sternschicht analytische Ausdrücke gefunden, die mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Diese analytischen Ausdrücke können nun als Nebenbedingungen auf den entsprechenden Rändern des Finiten-Elemente-Netzes verwendet werden und simulieren somit erstmalig in solchen Berechnungen den Einfluß einer Sternschicht und einer eventuell auftretenden Sättigungsladungsdichte. Durch Berücksichtigung von Sättigungseffekten sind erstmalig Simulationen unter den extremen Bedingungen, die z.B. bei der Herstellung von

Suspensionen vorliegen, wie niedriger pH-Wert und hohe Elektrolytkonzentration, möglich. Entsprechend Gleichung 27 ergibt sich nun als Nebenbedingung auf den Rändern des Finiten Elemente Netzes:

$$\nabla \psi_{\text{Stern}} \cdot \mathbf{n} = -\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\frac{\sigma_{0,\text{mod}} - |\sigma_{\text{Stern,mod}}|}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (73)$$

5.4 Qualitative Betrachtung der elektrostatischen Potentiale und Kräfte

Mit der im vorherigen Kapitel gefundenen Nebenbedingung wurden Finite-Elemente-Berechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse in diesem Kapitel qualitativ diskutiert werden sollen, um den Einfluß der Parameter pH-Wert und Elektrolytkonzentration auf die elektrostatischen Kräfte zwischen den Partikeln qualitativ verstehen zu können. In Anhang C sind die exakten Gleichungen und die verwendeten Parameter explizit aufgeführt.

Abbildung 39 zeigt die berechneten Verläufe des elektrostatischen Potentials zwischen zwei 5 nm großen Al_2O_3 Partikeln bei pH 2 und 0.1 M NaCl im Vergleich mit dem Potentialverlauf bei pH 4 und 0.001 M NaCl. Beide berechnete Potentialverteilungen zeigen einen stetigen Verlauf ohne Sprünge und Singularitäten, woraus gefolgert wird, daß die Anwendung der Finiten-Elemente-Methode trotz der komplizierten Nebenbedingung zu mathematisch sinnvollen Ergebnissen führt. Abbildung 39 zeigt ebenso die bekannten Effekte, daß bei hoher Salzkonzentration zum einen der Absolutwert des elektrostatischen Potentials in der Doppelschicht geringer ist und daß das ohnehin schon geringere Potential stärker in den Elektrolyten abfällt [Eva1994], wodurch sich insgesamt eine geringere Überlagerung der elektrolytischen Doppelschicht ergibt. Somit erwartet man aufgrund dieser Betrachtung die größere elektrostatische Kraft bei geringeren Elektrolytkonzentrationen.

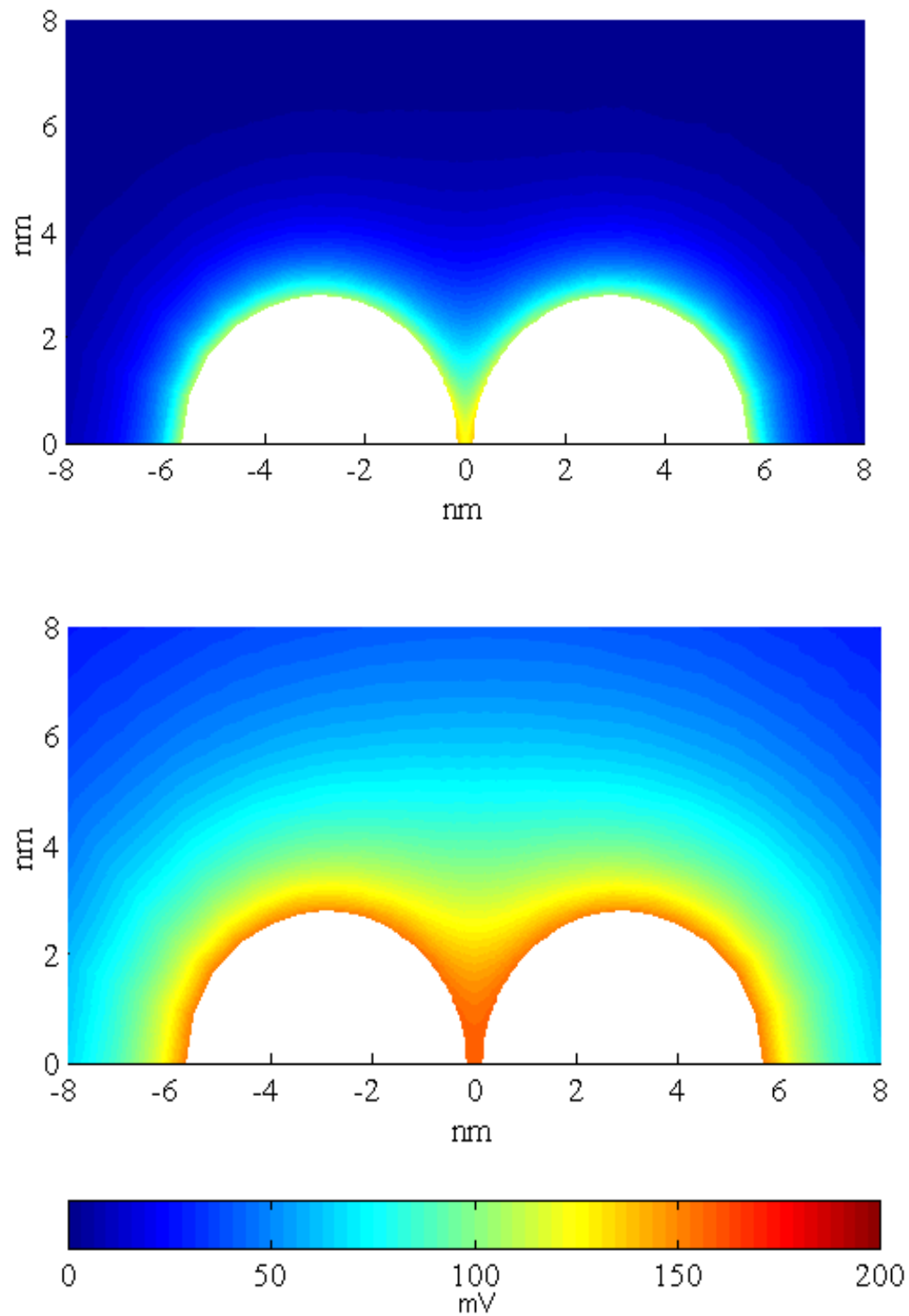


Abbildung 39: Elektrostatischer Potentialverlauf zwischen zwei 5 nm großen Al_2O_3 -Partikeln bei pH 2 und 0.1 M NaCl (oben) und pH 4 und 0.001 M NaCl (unten)

Die Integralgleichung zur Berechnung der elektrostatischen Kraft (Gleichung 12) zwischen zwei Partikeln enthält neben den Termen, die vom elektrischen Feld und somit vom Gradient des elektrostatischen Potentials abhängen, aber noch einen zusätzlichen Term, der die Wechselwirkung aufgrund der Differenz im osmotischen Druck beschreibt. Dieser Term hat eine starke Abhängigkeit von der Ionenkonzentration im Elektrolyten. In Abbildung 40 ist die Differenz des osmotischen Druckes relativ zum Lösungsinnenen, die aus dem Potentialverlauf der zwei oben beschriebenen Fälle berechnet wurde, dargestellt. Deutlich ist zu sehen, daß im Fall der hohen Salzkonzentration zwischen den Partikeln ein sehr viel höherer osmotischer Druck beobachtet wird als bei niedrigen Salzkonzentrationen.

Diese qualitativen Betrachtungen zeigen, daß es unter diesen Bedingungen schwierig ist, die Kraft zwischen zwei Partikeln aufgrund von qualitativen Betrachtungen des elektrostatischen Potentials vorherzusagen, da höhere Elektrolykonzentrationen einerseits zu geringeren Potentialen und Überlappungen der Doppelschichten führen, andererseits aber größere osmotische Drücke zwischen den Partikeln bewirken. Wenn möglich, ist eine genaue Berechnung der Kraft aus dem Potentialverlauf nach Gleichung 12 durchzuführen, die dann beide Komponenten gleichzeitig berücksichtigt.

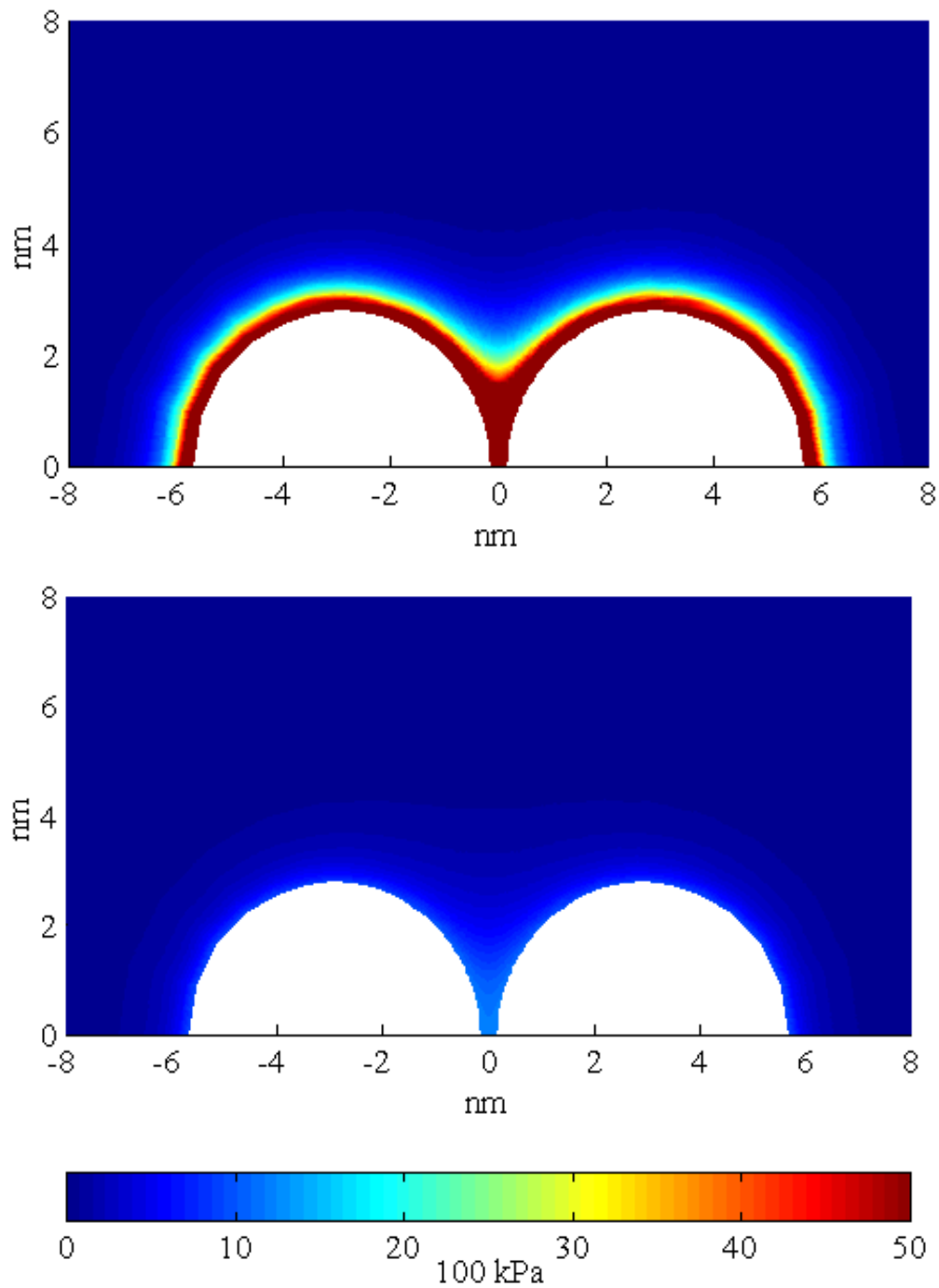


Abbildung 40: Osmotischer Differenzdruck zwischen zwei 5 nm großen Al_2O_3 -Partikeln bei pH 2 und 0.1 M NaCl (oben) und pH 4 und 0.001 M NaCl (unten)

5.5 Berechnung der elektrostatischen Kraftabstandskurven

Abbildung 41 zeigt die nach Gleichung 12 aus den Potentialverläufen berechneten elektrostatischen Kräfte für zwei 5 nm große Al_2O_3 -Partikel bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen und pH-Werten als Funktion des Abstandes. Die Kraft-Abstandskurven können in zwei Bereiche eingeteilt werden. Bei Abständen >6 nm nehmen die Abstoßungskräfte in der Reihe 0.1 M, 0.01 M und 0.001 M zu. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur [Eva1994] und ist auf die geringere Ausdehnung der elektrolytischen Doppelschicht bei hohen Salzkonzentrationen und somit auch geringeren Überlappung bei großen Abständen zurückzuführen. Der pH-Wert hat in diesem Bereich nur einen sehr geringen Einfluß. Bei Abständen <6 nm werden jedoch andere Abhängigkeiten beobachtet. Die Abstoßungskräfte verringern sich bei konstantem pH-Wert mit abnehmender Elektrolytkonzentration. Hieraus kann gefolgert werden, daß in diesem Bereich der Beitrag des osmotischen Druckes, der mit höheren Elektrolytkonzentrationen steigt, den Beitrag des elektrischen Feldes überkompensiert. Der pH-Wert beeinflußt in diesem Fall die Abstandsabhängigkeit der Kraft sehr stark, da er nach Kapitel 5.3 vorgibt, welche Potentiale zwischen den Partikeln maximal beobachtet werden können, bevor die Oberflächenladungsdichte abnimmt.

In Abbildung 42 sind die entsprechenden Kraft-Abstands-Abhängigkeiten für zwei 5 nm große ZrO_2 -Partikel dargestellt. Bei großen Abständen gilt eine entsprechende Abhängigkeit wie bei Al_2O_3 , die Kräfte nehmen mit abnehmender Elektrolytkonzentration zu, der pH-Wert spielt nur eine untergeordnete Rolle. Bei kleinen Abständen wird ebenfalls bei konstanter Elektrolytkonzentration eine mit abnehmendem pH-Wert zunehmende Kraft beobachtet, dies kann ebenfalls durch das verwendete Modell wie bei Al_2O_3 erklärt werden. Die Abhängigkeit der Kraft vom Salzgehalt bei konstantem pH der Lösung ist jedoch nicht so eindeutig ausgeprägt wie bei Al_2O_3 und es wird ein Maximum der Abstoßungskräfte bei 0.01 M NaCl beobachtet. Anscheinend liegen der Beitrag des osmotischen Differenzdrucks und der Beitrag aufgrund der Überlagerung der Potentiale in der gleichen Größenordnung.

Im Vergleich mit Al_2O_3 sind die berechneten Kräfte insgesamt über den gesamten Abstandsbereich niedriger. Dies kann durch die geringere Oberflächenladungsdichte, bedingt durch die geringere Anzahl an Oberflächenhydroxylgruppen, und die somit verbundenen geringeren Oberflächenpotentiale erklärt werden. Ebenfalls deutlich schwächer ausgeprägt ist

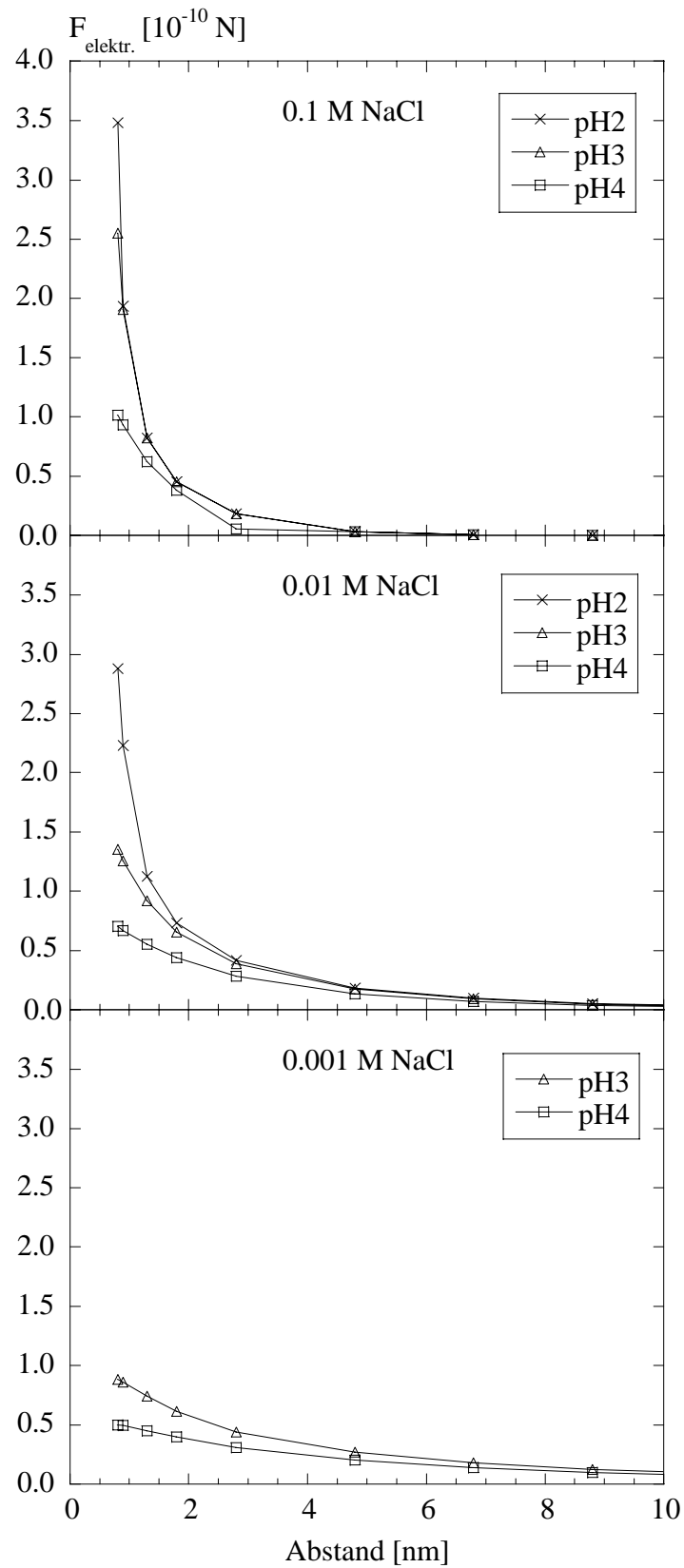


Abbildung 41: Berechnete elektrostatische Kraft als Funktion des Abstandes zweier 5 nm großer Al_2O_3 -Partikel bei pH 2-4 und Elektrolytkonzentrationen von 0.1 bis 0.001 M NaCl

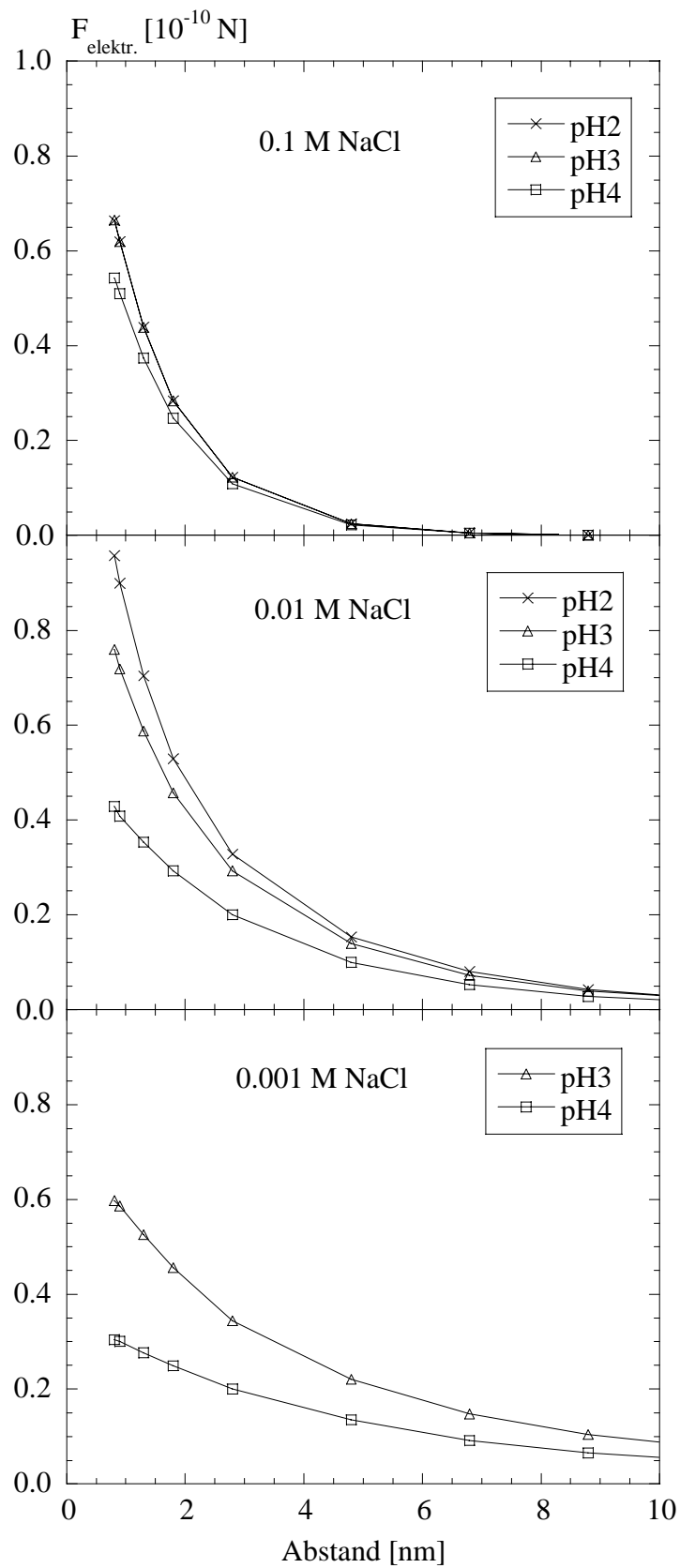


Abbildung 42: Berechnete elektrostatische Kraft als Funktion des Abstandes zweier 5 nm großer ZrO_2 -Partikel bei pH 2-4 und Elektrolytkonzentrationen von 0.1 bis 0.001 M NaCl

die Abhängigkeit der berechneten Kraft von pH-Wert und Elektrolytkonzentration. Bei den kleinsten Abständen, für die die Unterschiede am stärksten ausgeprägt sind, unterscheiden sich die Kräfte um einen Faktor 3, bei Al_2O_3 um einen Faktor 7.

5.6 Vorhersage der Dispergierbarkeit

Um die Dispergierbarkeit eines Keramikpulvers in Abhängigkeit der experimentellen Bedingungen vorhersagen zu können, wurden Gesamtwechselwirkungskurven für Al_2O_3 und ZrO_2 berechnet. Die Gesamtkraft umfaßt dabei die Van der Waals-(Gleichung 10), die elektrostatische Kraft (Kapitel 5.5) und die Bornsche Abstoßung (Gleichung 31). Solvatationskräfte wurden vernachlässigt, da diese erst bei Abständen im Bereich eines Lösungsmittelmoleküls oder eines hydratisierten Ions auftreten. In diesem Fall sind die Oberflächen der Pulverpartikel aber schon getrennt, das Pulver ist dispergiert. Ein Pulver sollte sich auch ohne Einwirkung von äußeren Kräften dispergieren lassen, wenn die berechnete repulsive Gesamtkraft in Kontakt die aus den Oberflächenenergien berechnete Adhäsionskraft nach Gleichung 36 übersteigt.

Die im vorherigen Kapitel vorgestellte Berechnung der elektrostatischen Kraft berücksichtigt nur die Überlagerung der diffusen elektrolytischen Doppelschichten bis zur Sternschicht, der minimale simulierbare Abstand der Partikeloberflächen entspricht somit 0.5 nm. Zur Berechnung der elektrostatischen Kraft bei Überlagerung der letzten 0.5 nm müssen Annahmen getroffen werden. In der vorliegenden Arbeit wird zur Berechnung der elektrostatischen Kraft als nullte Näherung angenommen, daß sich die elektrostatische Kraft über die letzten 0.5 nm nicht mehr ändert. Diese Annahme wird wie folgt begründet: Eine weitere Annäherung der Kugeln führt zu Abständen, die kleiner als der Durchmesser von hydratisierten Ionen sind. Der Raum an der direkten Kontaktstelle wird als ladungsleer betrachtet, die Kraft zwischen den Kugeln müßte abnehmen. Etwas außerhalb der Kontaktstelle werden aber stärkere Überlappungen beobachtet, die Kraft müßte zunehmen. Die Annahme beinhaltet also, daß sich beide Terme aufheben.

Abbildung 43 zeigt die berechneten Kraft-Abstandskurven für Al_2O_3 bei verschiedenen pH-Werten und Elektrolytkonzentrationen. Zur Überprüfung des Dispergierbarkeitskriteriums ist noch der Betrag der Adhäsionskraft für ein 5 nm großes Teilchen als Linie eingezeichnet, der aus der Oberflächenenergie von 3.7 mJ/m^2 [Hor1988] berechnet wurde. Um den Einfluß der Form der Kontaktstelle abzuschätzen, ist auch noch die Adhäsionskraft eines 20 nm großen

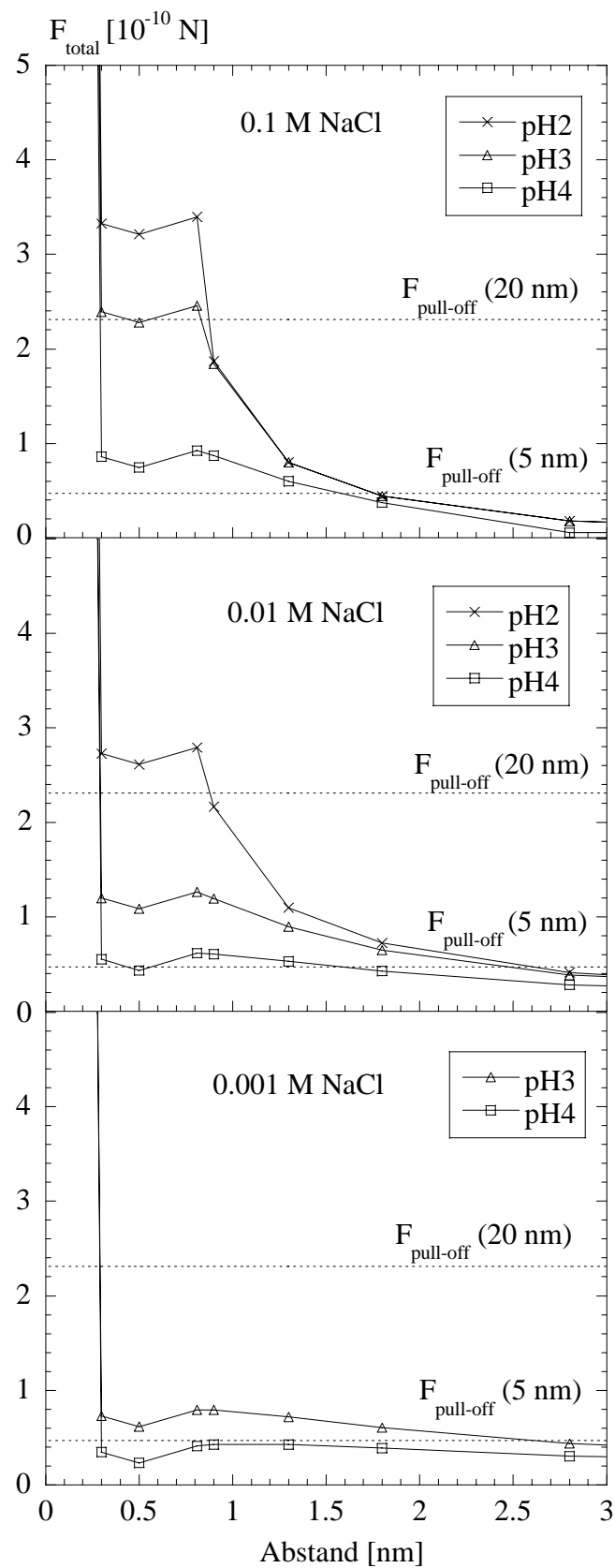


Abbildung 43: Berechnete Gesamtkraft als Funktion des Abstandes zweier 5 nm großer Al_2O_3 -Partikel bei pH 2-4 und Elektrolytkonzentrationen von 0.1 bis 0.001 M NaCl

Teilchens als Linie dargestellt. Deutlich ist bei allen Kurven eine insgesamt repulsive Wechselwirkung zu beobachten, d.h. die elektrostatischen Abstoßungskräfte übersteigen die van der Waals-Kräfte deutlich. Dies kann durch die relativ geringe Hamakerkonstante von Al_2O_3 von 5.0×10^{-20} J [Ber1996] und die relativ hohen Abstoßungskräfte, die durch die hohe Oberflächenladung verursacht werden, erklärt werden. Der steile Anstieg der repulsiven Kraft bei Abständen von 0.3 nm wird durch die Bornsche Abstoßung bewirkt. Da sich die van der Waals-Kräfte und auch die Bornsche Abstoßung in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Elektrolytgehalt nicht ändern, wird die Variation der Gesamtkraft bei verschiedenen pH-Werten und Elektrolytkonzentrationen durch die Änderung der elektrostatischen Kraft verursacht und es gelten die im vorherigen Kapitel beschriebenen Abhängigkeiten. Aus den Berechnungen kann gefolgert werden, daß sich Al_2O_3 -Pulver bei hohen pH-Werten und hohen Elektrolytkonzentrationen auch ohne Einwirkung einer zusätzlichen äußeren Kraft dispergieren lassen, da in diesen Fällen die Gesamtkraft, die zur Trennung der Teilchen benötigte „Pull-Off-Kraft“ übersteigt. Für höhere pH-Werte und kleinere Salzkonzentrationen liegen beide Anteile in der gleichen Größenordnung und die geometrischen Gegebenheiten an der Kontaktstelle haben einen entscheidenden Einfluß auf die Dispergierbarkeit. Insgesamt sollte sich Al_2O_3 aber bei pH 4 und geringen Salzkonzentrationen schlecht dispergieren lassen.

Der steile Anstieg der Kraft für Abstände <1.5 nm bei 0.1 M NaCl und pH 3 wurde bei der Kraftmessung zwischen zwei Al_2O_3 -Platten ebenfalls gefunden [Isr1994]. Dort werden aber Hydratationsphänomene dafür verantwortlich gemacht. Dieser Zusammenhang wird im Kapitel über den Vergleich mit Hydratationsphänomenen weiter diskutiert.

In Abbildung 44 sind die entsprechenden Kraft-Abstandskurven für ZrO_2 dargestellt. Bei Abständen >1 nm wird eine abstoßende Kraft beobachtet, in diesem Bereich übersteigt die elektrostatische Kraft die van der Waals-Wechselwirkung. Bei kleinen Abständen überwiegt jedoch die stark ansteigende van der Waals-Kraft die elektrostatische Kraft und die Gesamtwechselwirkung ist anziehend. Bei noch geringeren Abständen bewirkt die Bornsche Abstoßung wieder eine Zunahme der Abstoßungskräfte, so daß ein Gleichgewichtsabstand von ca. 0.4 nm beobachtet wird. Dieses bei Al_2O_3 nicht vorhandene Kraftminimum wird durch zwei Effekte verursacht. Zum einen ist die Hamaker Konstante mit 13×10^{-20} J [Isr1992] größer als bei Al_2O_3 und zum anderen ist die elektrostatische Abstoßung aufgrund der kleineren Oberflächenladung geringer, so daß insgesamt bei kleinen Abständen eine Anziehung resultiert. Auf Darstellung einer anziehenden Adhäsionskraft zur Abschätzung des

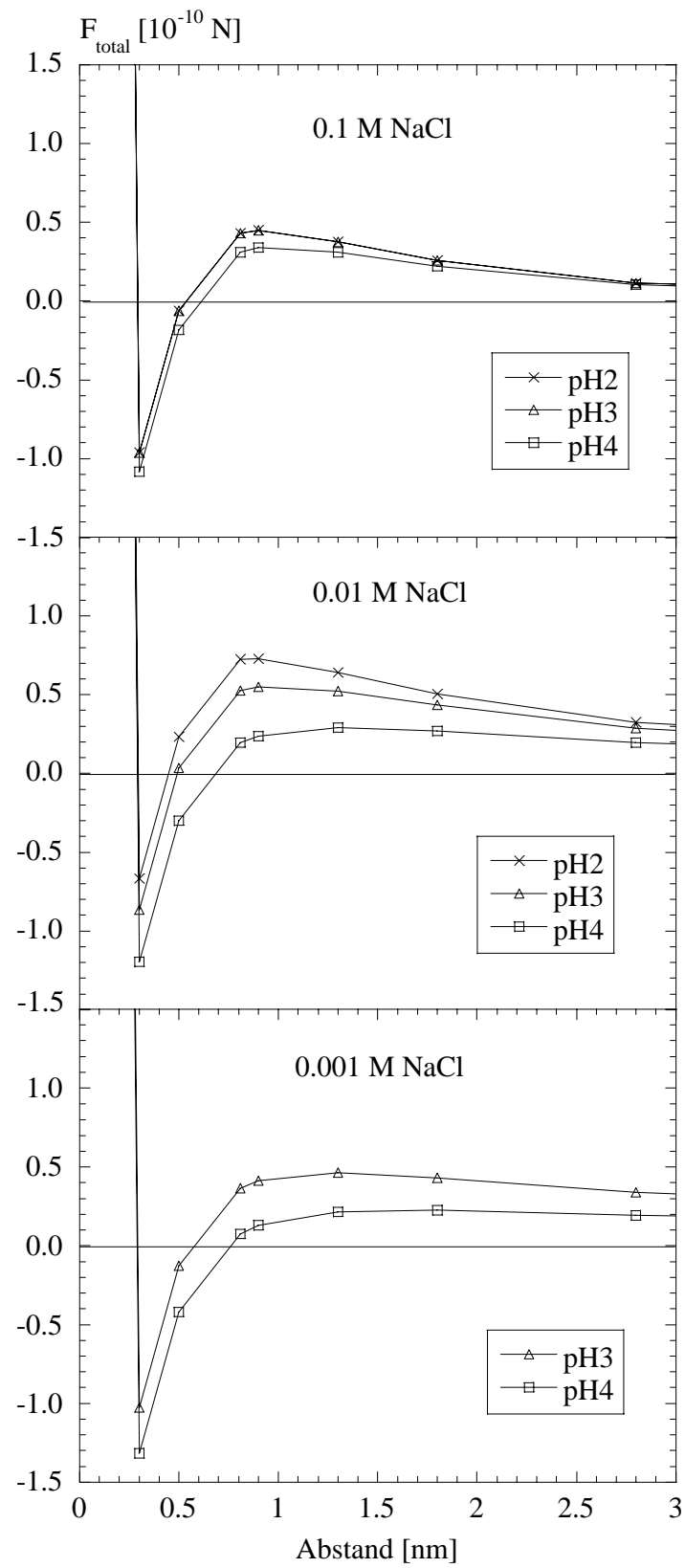


Abbildung 44: Berechnete Gesamtkraft als Funktion des Abstandes zweier 5 nm großer ZrO_2 -Partikel bei pH 2-4 und Elektrolytkonzentrationen von 0.1 bis 0.001 M NaCl

Dispergierbarkeitskriteriums wurde in diesem Fall verzichtet, da die Gesamtwechselwirkung ohnehin anziehend ist. Zur Dispergierung der Pulver muß also unabhängig von den Dispergierungsbedingungen immer eine zusätzliche Kraft aufgebracht werden, eine einmal erzeugte Dispersion sollte aber stabil sein, da bei größeren Abständen eine repulsive Kraft beobachtet wird.

5.7 Dispergierbarkeit

Zur Überprüfung der entwickelten Modellvorhersagen an realen Systemen wurden 0.01 Vol.% Al_2O_3 - und ZrO_2 -Suspensionen durch unterschiedliche Dispergiermethoden hergestellt und mit Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) untersucht. Entsprechend einer Reihe mit zunehmendem Energieeintrag wurde zuerst einfaches Rühren, dann starke Konvektion und schließlich Ultraschalldispergierung zur Herstellung der Suspensionen verwendet (die genaue Herstellung der Suspensionen ist im experimentellen Teil beschrieben).

5.7.1 Al_2O_3 - schwache Konvektion

Entsprechend den Modellberechnungen aus Kapitel 5.6 wurde für Al_2O_3 bei pH 2 und 0.01 M NaCl eine ideale Dispergierbarkeit vorausgesagt, d.h. die Partikel sollten sich auch ohne Einwirkung einer äußeren Kraft bis auf die Primärteilchengröße dispergieren lassen. Für pH 4 und 0.001 M NaCl dagegen wurde zwar eine repulsive Kraft berechnet, die aber knapp unterhalb des Betrages der Adhäsionskraft lag. Die Dispergierbarkeit sollte unter diesen Bedingungen somit schlechter sein.

In Abbildung 45 sind die volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen dieser zwei Suspensionen dargestellt, die durch einfaches Rühren hergestellt wurden. Die Partikelgrößenverteilung bei pH 2 und 0.01 M NaCl zeigt eine sehr enge Größenverteilung unter 10 nm mit geringen Anteilen an Partikeln ≥ 10 -20 nm. Der größte Wert liegt bei ca. 3-4 nm und entspricht dem durch Neutronenstreuung am trockenen Pulver bestimmten Maximum der Partikelgrößenverteilung von ca. 7 nm. Der Unterschied zwischen beiden Methoden wird als Meßungenauigkeit gewertet. Es wird gefolgert, daß sich das Al_2O_3 -Pulver ohne Krafteinwirkung bis auf seine Primärpartikelgröße dispergiert hat. Dies ist in Einklang mit den oben ausgeführten Modellvorstellungen. Bei pH 4 und 0.001 M NaCl wird dagegen eine

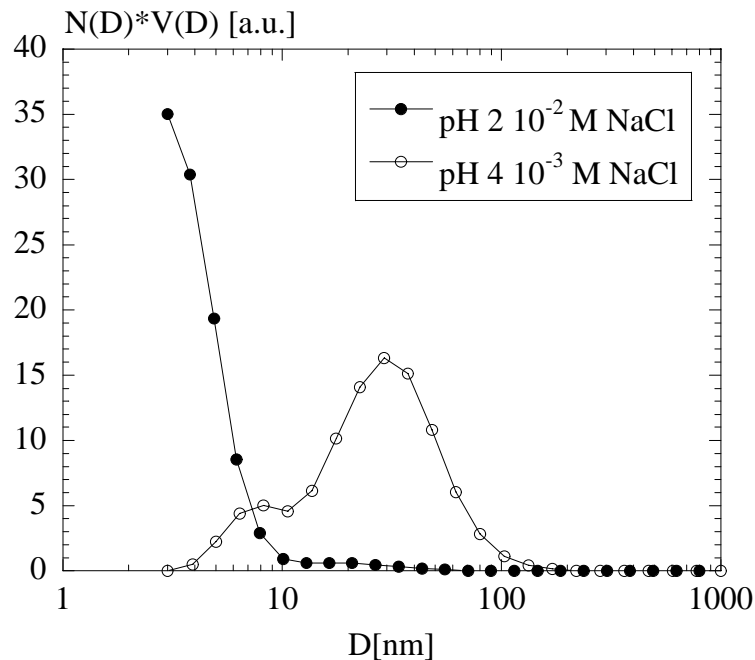


Abbildung 45: Mit PCS bestimmte Partikelgrößenverteilung zweier Al_2O_3 -Suspensionen, hergestellt durch einfaches Rühren

breite Partikelgrößenverteilung mit einem Maximum bei ca. 30 nm und wenigen Partikeln um 10 nm beobachtet. Das Pulver hat sich somit ohne Krafteinwirkung nicht bis auf seine Primärpartikelgröße dispergieren lassen. Dies ist ebenfalls in Übereinstimmung mit den gemachten Modellvorhersagen. Die Partikelgröße ist aber kleiner als die Größe der Flocken im Ausgangspulver, die im mm-Bereich liegen, d.h. an bestimmten Stellen sind Partikel-Partikelkontakte doch aufgebrochen. Dies wird so interpretiert, daß diese Kontaktstellen einen Radius kleiner 5 nm haben und somit die Adhäsionskraft kleiner als die unter diesen Bedingungen immer noch repulsive Gesamtkraft ist.

Da unter bestimmten Bedingungen schon einfaches Rühren ausreichte, um die Partikel bis auf die Primärteilchengröße zu dispergieren, wurde auf die Anwendung anderer Methoden verzichtet.

5.7.2 ZrO_2 - schwache Konvektion

Die theoretischen Berechnungen zeigen für ZrO_2 -Partikel in Kontakt miteinander eine stark anziehende Wechselwirkung. Auch unter den besten Bedingungen (pH 2 und 0.01 M NaCl) sollten sich die Partikel nur schwer ohne äußere Krafteinwirkung dispergieren lassen.

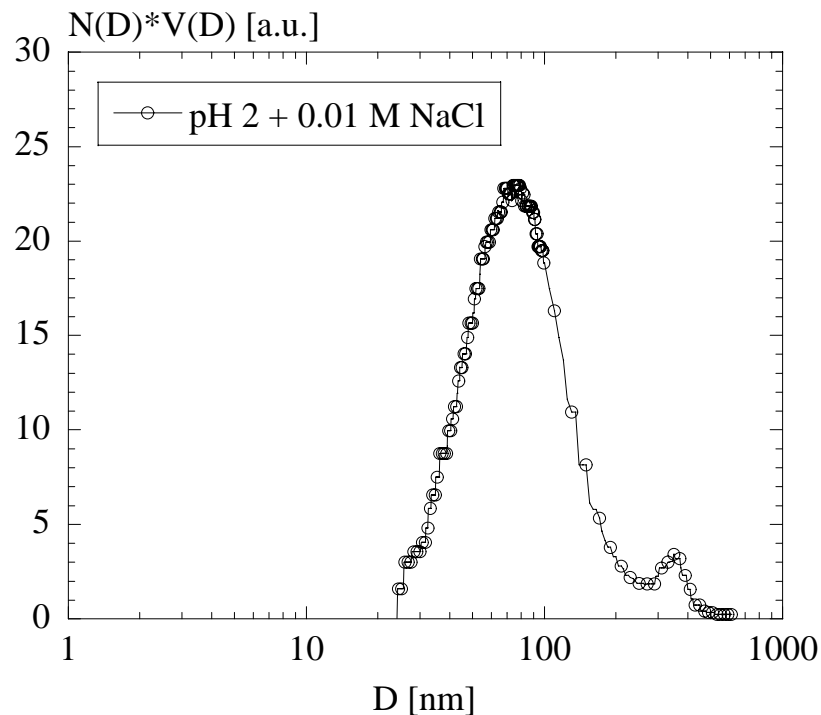


Abbildung 46: Mit PCS bestimmte Partikelgrößenverteilung einer ZrO_2 -Suspension, hergestellt durch einfaches Rühren

Die Partikelgrößenverteilung einer ZrO_2 -Suspension, die durch einfaches Rühren unter diesen Bedingungen hergestellt wurde, ist in Abbildung 46 gezeigt. Die Verteilung ist sehr breit mit einem Maximum bei ca. 100 nm und bis zu 500 nm großen Teilchen. Die schlechte Dispergierbarkeit war aufgrund der theoretischen Berechnung auch so erwartet worden. Das entwickelte Modell ist auch hier in Einklang mit den Experimenten.

5.7.3 ZrO_2 - starke Konvektion

Da sich die ZrO_2 Pulver nicht auf einfache Weise bis auf die Primärteilchengröße dispergieren ließen, wurde durch Methoden mit einem größeren konvektiven Energieeintrag versucht, die Partikel weiter zu dispergieren. Eine weit verbreitete Methode besteht in der Verwendung eines zylindrischen Stabes, der mit hoher Umdrehungszahl in der Suspension rotiert. Ein noch größerer Energieeintrag wird mit einem neuen Dispersionsverfahren erzielt, bei dem die Suspension durch einen 50 μm großen Kanal unter Drücken von bis zu 100 MPa gepreßt wird (der Aufbau ist im experimentellen Teil beschrieben).

Abbildung 47 zeigt die gemessenen Partikelgrößenverteilungen einer 0.01 Vol.% ZrO_2 Suspension nach 0, 1 und 100 Durchläufen. Bereits nach einem Durchlauf konnte die ursprüngliche Partikelgrößenverteilung auf Werte zwischen 10 und 100 nm verkleinert werden, besonders effektiv war dabei die Dispergierung der größeren Partikel mit über 100 nm Größe, deren Volumenanteil auf ca. 1% reduziert werden konnte. Nach 100 Durchläufen nahm die mittlere Partikelgröße wieder auf ca. 100 nm zu und es konnten sogar Partikel mit bis zu 500 nm Teilchengröße festgestellt werden. Die Krafteinwirkung war offenbar nicht nur groß genug, um die Teilchen zu trennen, sondern auch ausreichend, um die ZrO_2 -Teilchen wieder zu aggregieren. Eventuell sind die Partikel unter der hohen Krafteinwirkung auch agglomeriert und können nicht mehr einfach getrennt werden. Ähnliche Beobachtungen über das Agglomerieren kleiner Partikel in Flüssigkeiten wurden bei Ultraschallexperimenten gemacht [Eno1997].

Zusätzlich zu den Experimenten bei 100 MPa wurde noch eine Versuchsreihe bei 50 MPa durchgeführt, um den Einfluß des Drucks auf das Dispergierungsverhalten zu untersuchen. Es konnte jedoch keine Änderung der Partikelgrößenverteilung im Vergleich mit 100 MPa festgestellt werden.

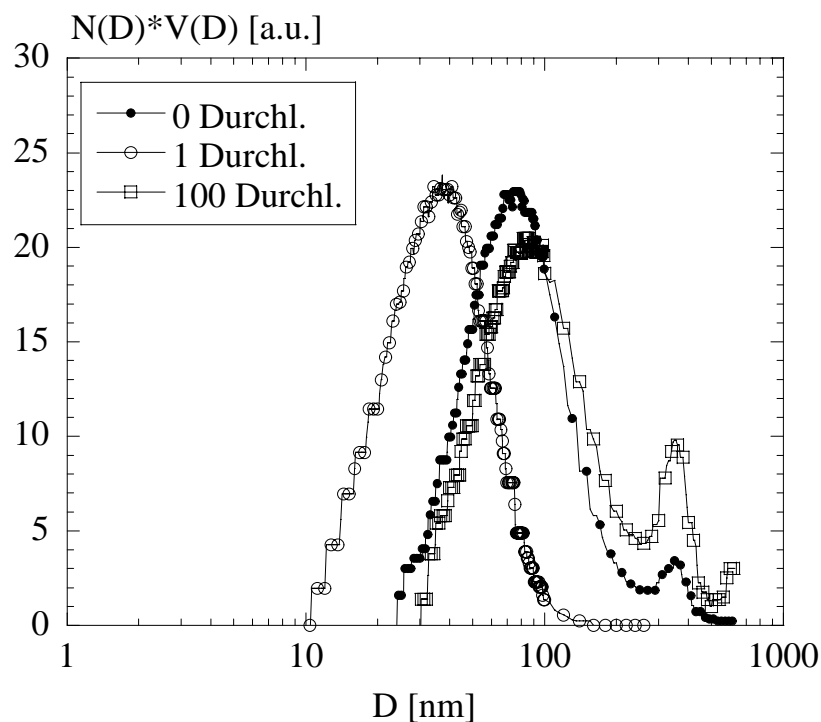


Abbildung 47: Mit PCS bestimmte Partikelgrößenverteilung einer ZrO_2 -Suspension, hergestellt durch starke Konvektion (100 MPa)

5.7.4 ZrO_2 - Ultraschalldispergierung

Als weitere Methode zur Herstellung von Suspensionen wurde Ultraschalldispergierung eingesetzt. Hierbei kann nicht abgeschätzt werden, nach welchem Zeitraum die Dispergierung vollständig ist und sich die Partikelgrößenverteilung in der Suspension nicht mehr ändert. Aus diesem Grund wurde nach unterschiedlichen Dispergierzeiten eine Probe entnommen und mit Photonenkorrelationsspektroskopie untersucht. Abbildung 48 zeigt das Maximum der volumengewichteten Partikelgrößenverteilung als Funktion der Dispergierzeit. Nach ca. 30-40 Minuten ändert sich das Maximum nur noch wenig und es wird angenommen, daß die maximale mögliche Deagglomeration erreicht wurde.

In Abbildung 49 ist die bestimmte Partikelgrößenverteilung nach 60 Minuten Ultraschalldispersierung im Vergleich mit den Ergebnissen der beiden anderen verwendeten Dispergiermethoden gezeigt. Nach den Berechnungen aus Kapitel 5.6 ist zur Dispergierung von Zirkoniumoxid eine äußere Kraft notwendig, entsprechend schlecht kann ZrO_2 -Pulver durch einfaches Rühren dispergiert werden. Durch starke Konvektion ist eine Verringerung der Partikelgröße auf unter 100 nm möglich mit einem Maximum bei ca. 30-40 nm, besonders effektiv ist dabei die Zerstörung großer Aggregate. Die Partikelgrößenverteilung läßt sich durch Ultraschalldispersierung weiter zu kleineren Partikelgrößen mit Mittelwerten um die 20-30 nm verschieben.

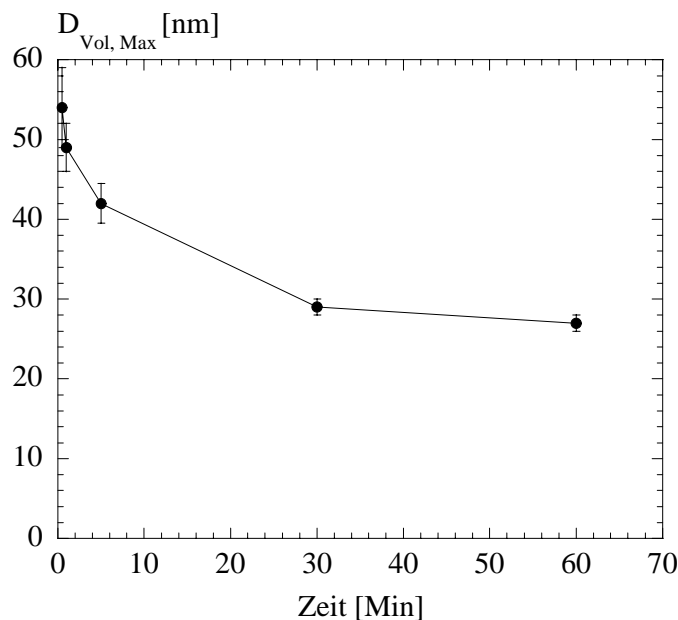


Abbildung 48: Maximum der volumengewichteten Partikelgrößenverteilung einer ZrO_2 -Suspension als Funktion der Ultraschalldispersierungszeit

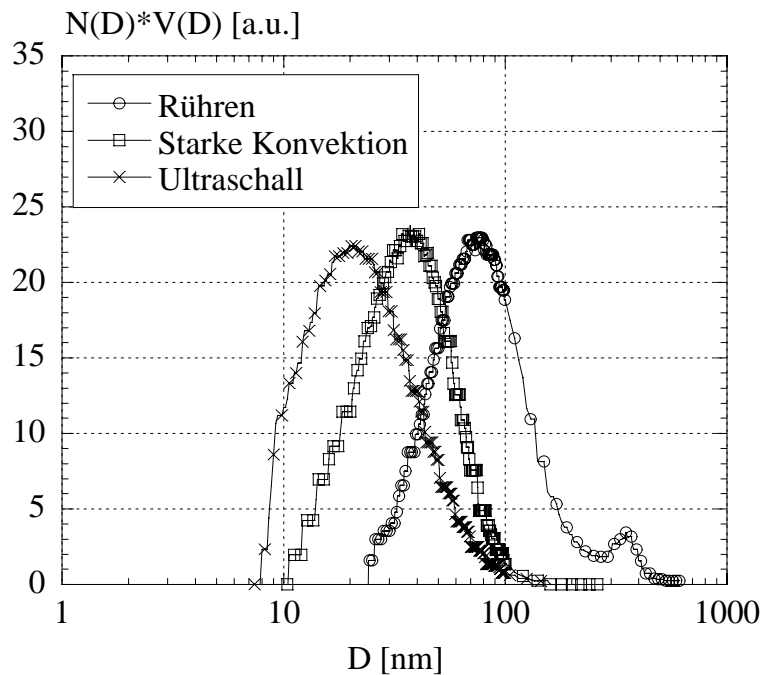


Abbildung 49: Vergleich der unterschiedlichen Dispergiermethoden für ZrO_2 -Suspensionen

5.8 Diskussion von Solvatationsphänomenen

Ein für die Weiterverarbeitung von kolloidalen Keramiksuspensionen wichtiger Punkt ist das Vorhandensein von Hydratationskräften, die zu starken kurzreichweitigen Abstoßungen führen. Diese Hydratationskräfte ermöglichen die plastische Verformung von Schlickern mit hohem Feststoffgehalt von 200 nm großen Al_2O_3 -Teilchen und führen zu hohen Gründichten, die die nachfolgenden Verarbeitungsschritte vereinfachen [Vel1994, Cha1994, Ber1992]. Deshalb soll in diesem Kapitel kurz auf mögliche Hydratationskräfte zwischen Nanopartikeln eingegangen und mit bereits bestehenden Ergebnissen verglichen werden.

In Abbildung 50 sind die berechneten Kraftabstandskurven bei pH 3 und verschiedenen Elektrolytkonzentrationen im Vergleich mit experimentell gemessenen Kräften zwischen zwei Aluminiumoxidplatten dargestellt. Die experimentellen und die theoretisch berechneten Daten zeigen eine ähnliche Abhängigkeit vom Abstand der Partikel oder Platten mit einem Anstieg bei kleinen Abständen, der um so stärker ausfällt je höher die Elektrolytkonzentration ist. Die Ursachen für diesen Anstieg sind jedoch verschieden, laut Literatur wird der Anstieg bei den Platten durch strukturelle Solvatationskräfte von adsorbierten hydratisierten Ionen verursacht. Diese Schlußfolgerung wurde gezogen, da die beobachteten Kräfte nicht durch

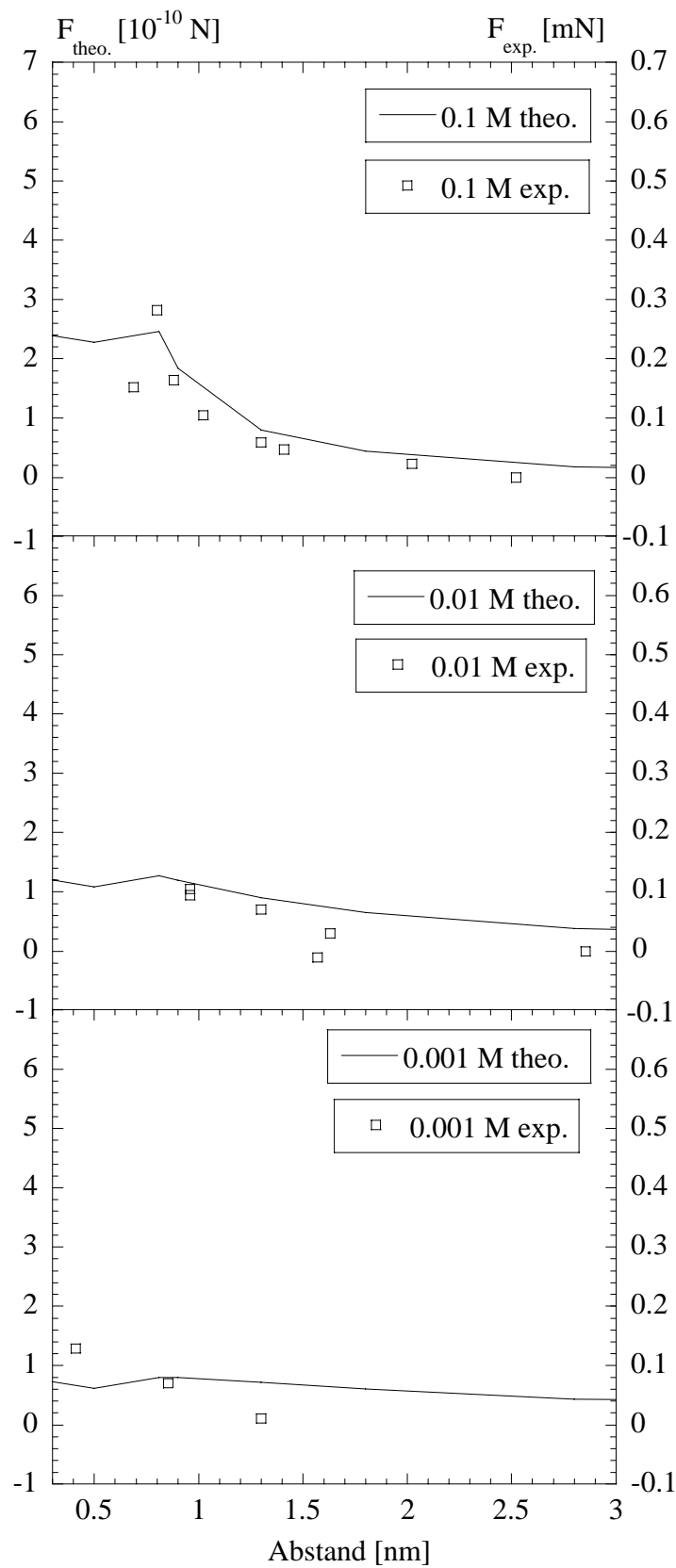


Abbildung 50: Vergleich der theoretisch berechneten Kräfte zwischen den Partikeln mit experimentell gemessenen Kräften zwischen Platten [Duc1994]

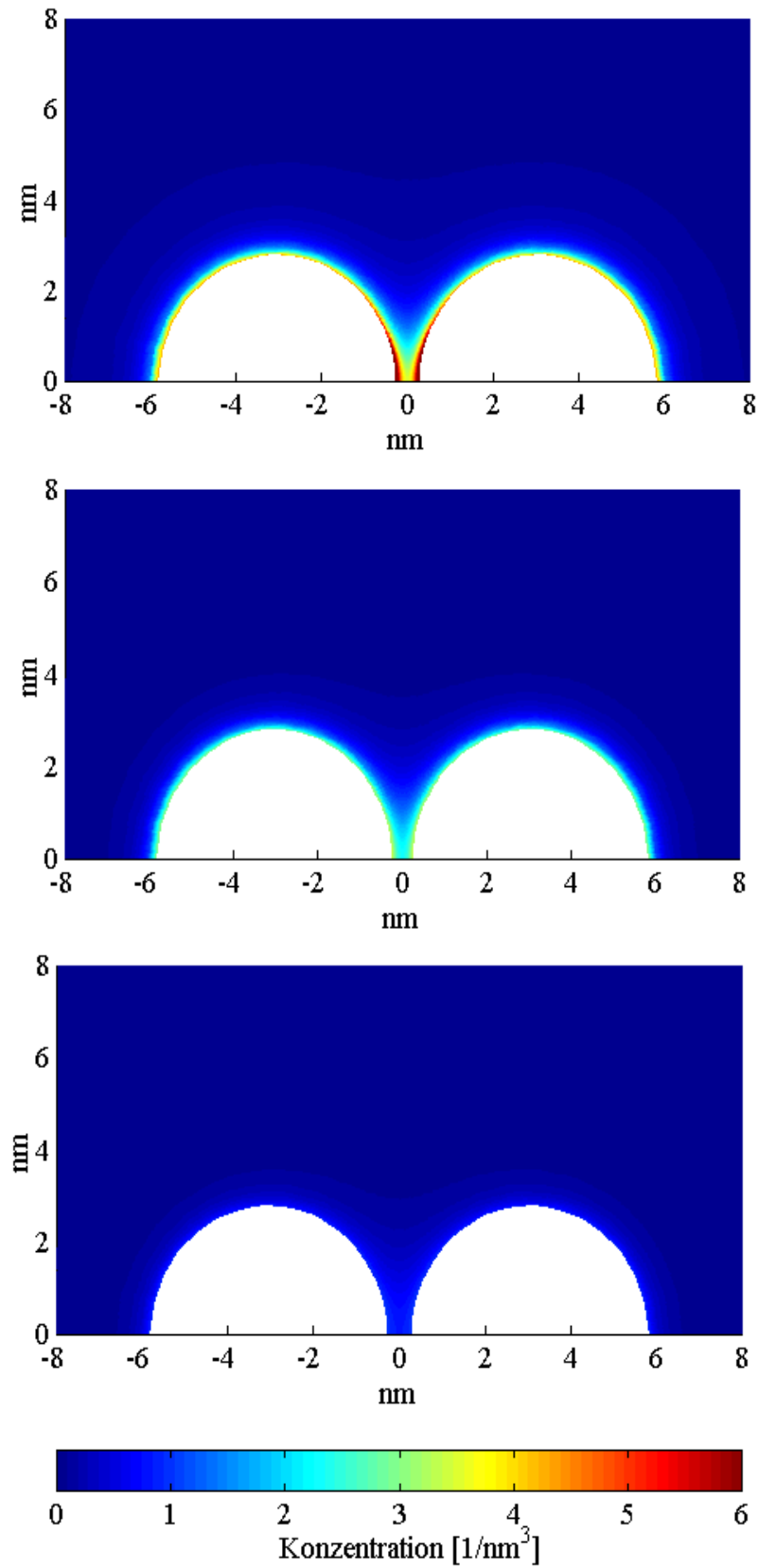


Abbildung 51: Ionenkonzentration zwischen zwei 5 nm großen Al_2O_3 -Partikeln bei pH 3 und 0.1 M NaCl (oben), 0.01 M NaCl (Mitte) und 0.001 M NaCl (unten)

elektrostatische und van der Waals-Kräfte erklärt werden konnten. Hierbei wurde jedoch mit einem willkürlich angenommenen Oberflächenpotential unter den Bedingungen konstanter Oberflächenladungsdichte gerechnet. Leider fehlen für die Platten eine genaue Bestimmung des Zetapotentials und der Ladungsdichte. Die Begründung durch Solvatationsphänome wird jedoch durch die Beobachtung unterstützt, daß z.B. bei Glimmerplättchen der Beginn des steilen Anstiegs bei großen Gegenionen früher erfolgt. Der steile Anstieg zwischen den Partikeln ist demgegenüber allein auf elektrostatische Ursachen zurückzuführen, Hydratationskräfte wurden im verwendeten Modell noch nicht berücksichtigt. Um abzuschätzen, ob Solvatationskräfte einen zusätzlichen Beitrag durch Adsorption von hydratisierten Ionen liefern, wurde aus der elektrostatischen Potentialverteilung die Ionenverteilung zwischen den Partikeln berechnet. Die Ionendichte ist bei pH 3 für die Elektrolytkonzentrationen von 0,1, 0,01 und 0,001 M NaCl für Al_2O_3 in Abbildung 51 dargestellt. Deutlich ist die Abnahme der Ionenkonzentration zwischen den Partikeln mit abnehmender Elektrolytkonzentration zu beobachten. Dies entspricht den Untersuchungen der Kräfte zwischen den Platten. Bei 0,1 M NaCl erreicht die Ionenkonzentration mit 6 Ionen/nm^3 Werte, die ansonsten nur in gesättigten Salzlösungen oder hochkonzentrierten Säuren erreicht werden und macht ersichtlich, warum eine Abhängigkeit von der Größe der Gegenionen beobachtet wird. Eine kurzreichweitige Kraft wurde bei Partikeln aber ebenfalls in Druckexperimenten von hochkonzentrierten Schlickern [Cha1994, Ber1992] nachgewiesen. Insgesamt kann aber aufgrund dieser Beobachtungen nicht entschieden werden, ob bei Partikeln die elektrostatische oder die Hydratationskraft bei kurzen Abständen die dominierende Rolle spielt, da beide Kräfte die gleiche Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration aufweisen. Eine kurzreichweitige repulsive Wechselwirkung wird aber zwischen beiden Geometrien beobachtet und kann für die Verarbeitung von Schlickern verwendet werden.

In Abbildung 52 ist die Ionenkonzentration zwischen zwei 5 nm großen ZrO_2 -Teilchen bei pH 3 und 0,1 M NaCl dargestellt. In diesem Fall erreicht die Ionenkonzentration an der Partikeloberfläche nur sehr geringe Werte und die Beobachtung einer Solvatationskraft, die z.B. dem beobachteten Minimum bei kleinen Abständen entgegenwirkt, ist unwahrscheinlich. Eine repulsive Kraft bei kleinen Abständen wurde in Druckexperimenten von hochkonzentrierten ZrO_2 -Schlickern bisher auch noch nicht beobachtet [Yu1999].

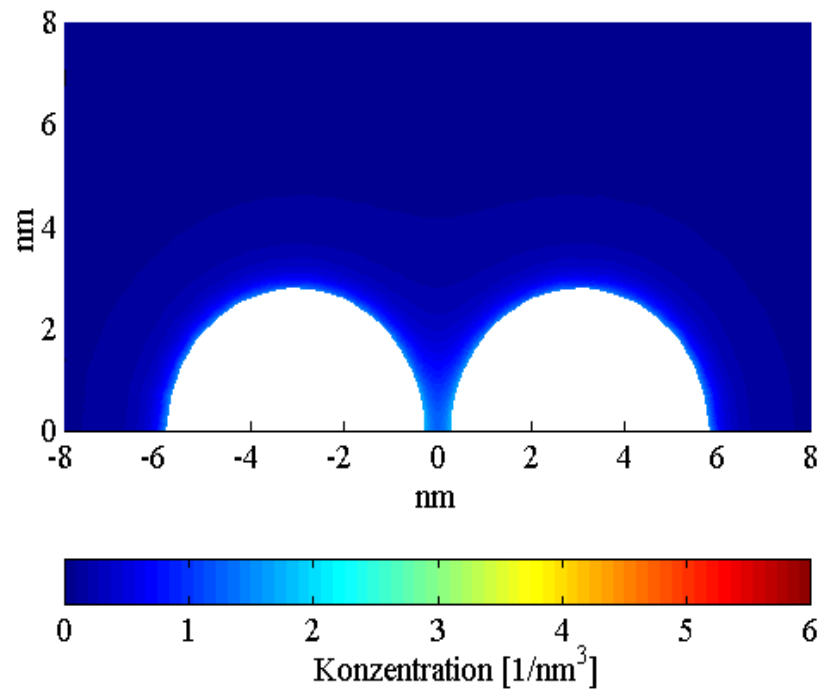


Abbildung 52: Ionenkonzentration zwischen zwei 5 nm großen ZrO_2 -Partikeln bei pH 3 und 0.1 M NaCl

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollte ein quantitatives Modell zur Beschreibung der Dispergierbarkeit von nanokristallinen ZrO_2 - und Al_2O_3 -Keramikpulvern in wässrigen Flüssigkeiten ohne äußere Krafteinwirkung entwickelt werden. Hierzu wurden die elektrostatischen, die van der Waals- und die Born-Kräfte unter den speziellen Elektrolytbedingungen berechnet und mit der Adhäsionskraft verglichen. Die verwendeten Pulver sollten sich bis auf ihre Primärteilchengröße von ca. 5 nm dispergieren lassen, falls die berechnete Gesamtkraft zwischen den Partikeln in Kontakt miteinander repulsiv war und die entsprechende Adhäsionskraft überstieg.

Zur Berechnung der elektrostatischen Kräfte wurde eine Modellvorstellung für die elektrostatische Aufladung der Pulveroberfläche und die somit verbundene Ausbildung von elektrostatischen Potentialen im Elektrolyten entwickelt. Diese Modellvorstellung wurde durch experimentelle Bestimmung der Oberflächenladungsdichte und des Zetapotentials an den realen Suspensionen überprüft. Es zeigte sich dabei, daß bei pH-Werten weit entfernt vom isoelektrischen Punkt und bei hohen Elektrolytkonzentrationen Sättigungseffekte der Oberflächenladung und in der elektrolytischen Doppelschicht berücksichtigt werden müssen. Diese Sättigungseffekte wurden in den analytischen Modellausdrücken zur Beschreibung der Oberflächenladungen berücksichtigt. Aus den Modellvorstellungen wurde eine Beschreibung der Festkörper-Elektrolyt-Grenzfläche entwickelt, die als Nebenbedingung in eine bestehende Finite-Elemente-Methode integriert werden konnte. Die Berücksichtigung dieser neuen Nebenbedingung ermöglicht nun Simulationen unter den Bedingungen, die bei der Herstellung von Suspensionen (wie extreme pH-Werte und hohe Salzkonzentrationen) vorliegen.

Al_2O_3 wies in der experimentellen Bestimmung eine weit höhere Oberflächenladungsdichte als ZrO_2 auf. Dies wurde durch die größere maximal mögliche Anzahl von Oberflächengruppen in Aluminiumoxid im Vergleich mit Zirkoniumoxid aufgrund kristallographischer Betrachtungen auch erwartet. Die Oberflächenladungsdichten waren in beiden Fällen aber größer als bei den entsprechenden konventionellen Pulvern. Diese Beobachtung wird durch das Fehlen einer Kalzinierung der CVS-Pulver, bei der die Oberfläche der Pulver irreversibel verändert wird, erklärt.

Durch die Finite-Elemente-Berechnungen wurden elektrostatische Kraft-Abstandskurven der zwei Pulver für unterschiedliche Elektrolytbedingungen berechnet. Für Aluminiumoxid wurde eine starke repulsive Wechselwirkung berechnet, die durch die hohe Oberflächenladung erklärt werden kann. Für Zirkoniumoxid wurde eine wesentlich geringere repulsive Kraft bestimmt.

Unter Berücksichtigung der berechneten elektrostatischen, der van der Waals- und der Born-Kräfte wurde die Gesamtkraft, die zwischen den Partikeln in Kontakt in einer Flüssigkeit herrscht, bestimmt. Für Aluminiumoxid wurde dabei eine repulsive Gesamtkraft berechnet, die unter bestimmten Elektrolytbedingungen die Adhäsionskraft überstieg. Al_2O_3 -Suspensionen, die unter diesen Bedingungen ohne äußere Krafteinwirkung hergestellt wurden, zeigten in der Flüssigkeit eine Partikelgrößenverteilung mit einem Maximum bei ca. 4 nm, die ungefähr der Partikelgrößenverteilung im trockenen Pulver entsprach. In den Fällen, in denen zwar eine abstoßende Kraft berechnet wurde, die aber kleiner als die Adhäsionskraft war, wurde eine Partikelgrößenverteilung zwischen 10 und 100 nm bestimmt, die um eine Größenordnung über der mittleren Primärpartikelgröße von ca. 5 nm lag. Die theoretischen Modellvorhersagen stehen in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen. Die Berechnungen für Zirkoniumoxid zeigten unabhängig von den Elektrolytbedingungen immer eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Partikeln in Kontakt, die hergestellten Suspensionen wiesen entsprechend eine breite Partikelgrößenverteilung mit einem Maximum bei 100 nm auf. Die Modellvorstellung ist auch hier in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen. Durch Anwendung verschiedener Dispergiermethoden konnte die mittlere Partikelgröße bei Zirkoniumoxid aber auf 20 nm verringert werden.

Die Dispergiereigenschaften nanokristalliner CVS-Pulver lassen sich somit durch die in dieser Arbeit entwickelten Modellrechnungen voraussagen, wenn die entsprechenden kolloidchemischen Parameter der Pulver bekannt sind. So konnten für Aluminiumoxid Suspensionen mit isolierten nanokristallinen Partikeln ohne äußere Krafteinwirkung hergestellt werden. Für ZrO_2 konnten keine Elektrolytbedingungen gefunden werden, die Suspensionen mit isolierten Primärpartikeln ohne äußere Krafteinwirkung erzeugen. In diesem Fall mußten Dispergiermethoden zur Herstellung der Suspensionen verwendet werden.

7 Anhang

7.1 Anhang A - Literatur

- [Ang1991] D.L. Angst, G.W. Simmons *Langmuir* 7 (1991) 2236
- [Bar1951] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373
- [Ber1992] L. Bergström, C.H. Schilling, I.A. Aksay *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 3305
- [Ber1996] L. Bergström, A. Meurk, H. Arwin, D.J. Rowcliffe *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 339
- [Bro1996] Ed. Richard J. Brook *Materials science and technology: a comprehensive treatment, Processing of ceramics. Part I*, Weinheim, VCH, (1996)
- [Bru1938] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309
- [Bru1940] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723
- [Car1993] S.L. Carnie, D.Y. Chan *J. Colloid Interf. Science* 155 (1993) 297
- [Car1994] S.L. Carnie, D.Y. Chan, J. Stankovich *J. Colloid Interf. Science* 165 (1994) 116
- [Car1994] S. L. Carnie, D. Y. C. Chan, J.S. Gunning *Langmuir* 10 (1994) 2993
- [Cha1994] W. Chang, G. Skandan, S.C. Danforth, B.H. Kear, H. Hahn *Nanostruct. Materials* 4 (1994) 507
- [Cha1994] J.C. Chang, F.F. Lange, D.S. Pearson *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 19
- [Chu1991] B. Chu, *Laser Light Scattering* 2nd ed., Academic Press (1991)
- [deB1966] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Lippens, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.V. Osinga *J. Colloid Interf. Sci.* 21 (1966) 405
- [Der1941] B.V. Derjaguin, L.D. Landau *Acta Physicochim, URSS* 14 (1941) 733
- [Der1975] B.V. Derjaguin, V.M. Müller, Y.P. Toporov *J. Colloid Interf. Science* 53 (1975) 314
- [Dol1973] D. Dollimore, G.R. Heat *J. Colloid Interf. Sci.* 42 (1973) 233
- [Duc1994] W.A. Ducker, Z. Xu, D.R. Clark, J.N. Israelachvili *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 437
- [Dup1869] A. Dupre *Theorie Mechanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars, Paris , 1869

- [Eli1995] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams *Particle Deposition and Aggregation*, Butterworth Heinemann (1995)
- [Eno1997] N. Enomoto, S. Maruyama, Z. Nakagawa *J. Mater. Res.* Vol 12 (1997) 1410
- [Eva1994] D.F. Evans, H. Wennerström *The Colloidal Domain* VCH (1994), 350
- [Fek1984] D.L. Feke, N.D. Prabhu, J.A. Mann Jr., J.A. Mann III *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5735
- [Fen1998] A. Feng, B. McCoy, Z. Munir, D. Cagliostro *Mat. Sci. Eng. A*, A242 (1998) 50
- [Gee1990] M.L. Gee, J. N. Israelachvili *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 4049
- [Gis1994] T. Gisler, S.F. Schulz, M. Borkovec, H. Sticher, P. Schurtenberger, B. D'Aguanno, R. Klein *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 9924
- [Gle1983] A.B. Glendinning, W.B. Russel *J. Colloid Interf. Science* 93 (1983) 95
- [Gra1947] D. C. Graham *Chem. Rev.* 41 (1947) 441
- [Gra1983] E.F. Grabowski, I.D. Morrison *Measurement of Suspended Particles by Quasi-Elastic Light Scattering*, Ed: B.E. Dahneke, John Wiley & Sons (1983)
- [Gri1920] Griffith *Philosoph. Trans. Roy. Soc. A* 221 (1920) 163
- [Gui1955] A. Guinier, G. Fournet *Small-Angle Scattering of X-rays* New York, Wiley (1955)
- [Ham1937] H.C. Hamaker *Physica*, 4 (1937) 1058
- [Hav1976] D.C. Havard, R. Wilson *J. Colloid Interf. Science* 57 (1976) 276
- [Hea1980] T.W. Healy *Pure Appl. Chem* 52 (1980) 1207
- [Her1896] H. Hertz *Miscellaneous papers*, Macmillan (London) (1896), 146
- [Hie1989] T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, G.H. Bolt *J. Colloid. Interface Science*, 133 (1989) 91
- [Hin1972] F.J. Hingston, A. M. Posner J.P. Quirk *J. Soil Sci.* 23 (1972) 177
- [Hor1981] R.G. Horn, J.N. Israelachvili *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 1400
- [Hor1988] R.G. Horn, D.R. Clark, M.T. Clarkson *J. Mater. Res.* 3 (1988) 413
- [Hou1985] E. N. Houstis, W.F. Mitchell, J.R. Rice *ACM Trans. Math. Software* 11 (1985) 379
- [Hüc1924] E. Hückel *Phys. Z.*, 25 (1924) 204
- [Huh1993] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter *Inorganic Chemistry*, 4th ed. HarperCollins College Publishers

- [Isr1992] J. N. Israelachvili *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1992)
- [Joh1971] K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts *Proc. Roy. Soc. London A*, 324 (1971) 301
- [Kei1997] U. Keiderling *Physica B* 234-236 (1997) 1111
- [Kle1998] S. Klein, M. Winterer, H. Hahn *Chem. Vap. Deposition* 4 (1998) 143
- [Koe1977] L. Koester *Neutron Scattering Lengths and Fundamental Neutron Interactions* Springer Tracts in Modern Physics Vol. 80 (1977)
- [Kop1972] D.E. Koppel *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 4814
- [Kro1992] J.W. Krozel, D.A. Saville *J. Colloid Interf. Science* 150 (1992) 365
- [Lan1990] J.D. Landgrebe, S.E. Pratsinis *J. Colloid Interf. Sci.* 139 (1990) 63
- [Lif1956] E.M. Lifshitz *Soviet. Phys. JETP*, 2 (1956) 73
- [Lip1965] B.C. Lippens, J.H. de Boer *J. Catalysis* 4 (1965) 319
- [Mül1983] V.M. Müller, B.V. Derjaguin, Y.P. Toporov *Colloids and Surfaces* 7 (1983) 251
- [Nag1984] M. Nagao, T. Morimoto *J. Phys. Chem* 84 (1984) 2054
- [Nigh1959] E.R. Nightingale *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1381
- [Num1999] *Numerical Recipes in Fortran 77 – The Art of Scientific Computing*, Online-Ausgabe www.nr.com (1999)
- [OBr1978] R.W. O'Brien, L.W. White *J. Chem. Soc., Faraday II*, 74 (1978) 1607
- [Oht1987] B. Ohtani, Y. Okugawa, S. Nishimoto, T. Kagiya *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3550
- [Par1969] G.D. Parfitt *Dispersion of Powders in Liquids*, Elsevier Publishing, (1969)
- [Pas1981] R.M. Pashley *J. Colloid Interf. Science* 83 (1981) 531
- [Pas1982] R.M. Pashley *Adv. Colloid Interf. Sci.* 16 (1982) 57
- [Pow1999] Q.H. Powell, G.P. Fotou, T.T. Kodas, B.M. Anderson, Y. Guo *J. Mater. Res.* 12 (1997) 552
- [Pro1982a] S.W. Provencher *Comp. Phys. Comm.* 27 (1982) 213
- [Pro1982b] S.W. Provencher *Comp. Phys. Comm.* 27 (1982) 229
- [Ric1985] J. R. Rice, R.F. Boisvert *Solving elliptic problems using ELLPACK*, Springer, New York, 1985
- [Rho1981] W.H. Rhodes *J.Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 19

- [Sch1993] H. Schmidt, R. Nass, M. Aslan, K.P. Schmitt, T. Benthien, S. Albayrak *J. de Physique Colloque C7, supplement III* (1993) 1251
- [Sch1999] M. Schallehn, Diplomarbeit, TU-Darmstadt (1999)
- [Sen1998] A.K. SenGupta, K.D. Papadopoulos *J. Colloid Interf. Sci* 203 (1998) 345
- [Smo1918] M.V. Smoluchowski *Z. Phys. Chem* 92 (1918) 129
- [Srd1999a] V.V. Srdic, M. Winterer, H. Hahn *J. Am. Ceram. Soc.* (im Druck)
- [Srd1999b] V.V. Srdic, M. Winterer, G. Miehe, H. Hahn *Nanostruct. Materials* 12 (1999) 95-100
- [Sto1985] R.S. Stock, W.H. Ray *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.* 23 (1985) 1393
- [Stu1970] W. Stumm, C.P. Huang, S.R. Jenkins *Croat. Chem. Acta* 42 (1970) 223
- [Stu1992] W. Stumm *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley, New York (1992)
- [Tei1988] J. Teixeira *J. Appl. Cryst.* 21 (1981) 781
- [Vel1994] B.V. Velamakanni, F.F. Lange, F.W. Zok, D.S. Pearson *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 216
- [Ver1948] E.G.W. Verwey, J.T.G. Overbeek *The Theorie of the Stability of Lyphobic Colloids*, Elsevier (1948)
- [Vol1992] D. Vollath, K.E. Sickafus *Nanostruct. Materials* 1 (1992) 427
- [Vol1994] D. Vollath, D.V. Szabo *Nanostruct. Materials* 4 (1994) 927
- [Vol1997] D. Vollath, D.V. Szabo, J. Haußelt *J. Eur. Ceram. Soc* 17 (1997) 1317
- [Vol1999] D. Vollath, D.V. Szabo, J. Fuchs *Nanostruc. Materials* 12 (1999) 433
- [Wern1994] J. Werner, D.L. Foke *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2693
- [West1980] J. Westall, H. Hohl *Adv. Colloid Interf. Sci.* 12 (1980) 265
- [Yam1990] T. Yamamoto, M.A. Adachi, K. Kawabata, K. Kimura, H. Hahn *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3020
- [Yu1999] B. Yu, persönliche Mitteilung 1999
- [You1805] T. Young *Phil. Trans. Roy. Soc.* 95 (1804) 65

7.2 Anhang B - Mathematica Script

Nachfolgend ist das verwendete Mathematica Script zur Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung für ein isoliertes sphärisches Partikel abgedruckt:

```
(* define constants *)
<< Graphics`Graphics`
z= 1 ;
q= 1.602*10^-19 (* unit C*);
eps= 8.854*10^-12*10^-9 (* unit C/V/rm*);
epsr= 78;
epst= 35;
conc= 0.1 (* unit mol/l*);
nbulk= conc*6.023*10^23*1000 (* unit 1/m^3 *);
pH= 4.0;
prot= 10^-pH*6.023*10^23*1000(* unit 1/m^3 *);
k= 1.38*10^-23 (* unit J/K *);
T= 298 (* unit K *);
nsit= 10 (* unit sites/rm^2 *);
kplus= 10^-5.2*6.023*10^23*1000 (* unit m^3 *);
kminus= 10^-9.8*6.023*10^23*1000 (* unit m^3 *);
d= 0.3 (* unit nm *);
R= 2.5 (* unit nm *);
signalim= 3.5*q*4*Pi*R^2

Do[

(* calculate surface charge for given w0 *)
sigma=
  q*nsit*4*Pi*R^2*(prot/kplus*Exp[-q*wd/k/T] - kminus/prot*Exp[q*wd/k/T])/
  (1+ prot/kplus*Exp[-q*wd/k/T] + kminus/prot*Exp[q*wd/k/T]);

If[Abs[sigma] > signalim, sigma= Sign[sigma]*signalim, sigma = sigma];

Print[sigma];

(* calculate w0 via capacitance of a sphere *)
w0= wd+ (sigma*d) / (4*Pi*eps*epst*R*(R+d));

(* solve PB-equation in radial coordinates for given cond*)
wds= (wd- w0) / d;
help1= (2*z*q*nbulk*10^-27) / (eps*epsr);
help2= z*q / (k*T);
```

```

(* set limit where w=0 *)
lim = R + 4 * 1 / Sqrt[q^2 * nbulk * 10^-27 * z^2 / (eps * epsr * k * T)];
Print[sigma, w0, wd, wds];
low = 1 * 10^200;
Do[
  sol = NDSolve[{2 / r * w'[r] + w''[r] == help1 * Sinh[help2 * w[r]],
    w[R + d] == wd, w'[R + d] == (0.15 + i) * wds}, w, {r, R + d, lim}];
  j1 = Abs[Part[Evaluate[w[lim] /. sol], 1]];
  j2 = Abs[Part[Evaluate[w'[lim] /. sol], 1]];
  If[j1 + j2 < low, dig1 = 0.15 + i; low = j1 + j2];
  Print[dig1, i, low, j1 + j2];
, {i, -0.099, 0.099, 0.0005}];

low = 1 * 10^200;
Do[
  sol = NDSolve[{2 / r * w'[r] + w''[r] == help1 * Sinh[help2 * w[r]],
    w[R + d] == wd, w'[R + d] == (dig1 + i) * wds}, w, {r, R + d, lim}];
  j1 = Abs[Part[Evaluate[w[lim] /. sol], 1]];
  j2 = Abs[Part[Evaluate[w'[lim] /. sol], 1]];
  If[j1 + j2 < low, dig2 = dig1 + i; low = j1 + j2];
, {i, -0.00099, 0.00099, 0.00001}];

sol = NDSolve[{2 / r * w'[r] + w''[r] == help1 * Sinh[help2 * w[r]],
  w[R + d] == wd, w'[R + d] == (dig2) * wds}, w, {r, R + d, lim}];

(* find size of doublelayer *)
x = R + d;
While[Abs[Part[Evaluate[w[x] /. sol], 1]] >
  0.01 * Abs[Part[Evaluate[w[R + d] /. sol], 1]], size = x; x = x + 0.1]
Plot[Evaluate[w[r] /. sol], {r, R + d, lim}];

(* calculate charge in Stern layer *)
charge1 = 4 * Pi * (R + d)^2 * z * q * nbulk * 10^-27 * Sinh[help2 * wd] * 2 d;

(* calculate charge in diffuse part of the layer *)
charge2 = NIntegrate[4 * Pi * r^2 * z * q * nbulk * 10^-27 *
  Sinh[help2 * Part[Evaluate[w[r] /. sol], 1]], {r, R + 2 * d, size}];

Print[charge1, charge2, charge3];
charge3 = charge1 + charge2;

(* calculate zetapotential *)
zeta = Part[Evaluate[w[R + 2 d] /. sol], 1];

Print[" wd: ", wd, " w0: ", w0, " Oberfl.ladung:", sigma, " Doblel. ladung ",
  charge3, " HP: ", charge1, " DL: ", charge2, " digit: ", dig2, " zeta: ", zeta];

, {wd, 0.125, .350, 0.001}];

```

7.3 Anhang C - Exakte Formeln der Finite-Elemente-Methode

Für die Berechnung der Kraft zwischen zwei Partikeln muß der Verlauf des elektrostatischen Potentials bekannt sein, der durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung gegeben ist. In bisphärischen Koordinaten ist die Poisson-Boltzmann-Gleichung eine nichtlineare Differentialgleichung zweiter Ordnung in den Dimensionen η und θ . In reduzierten Koordinaten ergibt sich:

$$\begin{aligned} \nabla^2 U(\eta, \theta) = & \frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^2}{B^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} + \frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^2}{B^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} - \frac{\sinh \eta \cdot (\cos \eta - \cos \theta)}{B^2} \frac{\partial U}{\partial \eta} + \\ & \left(\frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^2}{\tan \theta} - (\cosh \eta - \cos \theta) \cdot \sin \theta \right) \frac{1}{B^2} \frac{\partial U}{\partial \theta} = \sinh(U(\eta, \theta)) \end{aligned} \quad (74)$$

U: reduziertes elektrostatisches Potential

B: Konstante im bisphärischen Koordinatensystem.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Finite-Elemente-Methode zur numerischen Lösung von linearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung in zwei Dimensionen verwendet [Hou1985]. Durch diese Methode können Differentialgleichungen der Form:

$$a_1 \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} + a_2 \frac{\partial^2 U}{\partial \eta \partial \theta} + a_3 \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} + a_4 \frac{\partial U}{\partial \eta} + a_5 \frac{\partial U}{\partial \theta} + a_6 U = a_7 \quad (75)$$

a_1 bis a_7 : Funktionen, die von η und θ abhängen dürfen

gelöst werden. Gleichung 74 muß vor den eigentlichen Berechnungen also erst durch Reihenentwicklung linearisiert werden [Ric1985]. Es ergibt sich [Car1994]:

$$\begin{aligned} \nabla^2 U - U \cdot \cosh(U_0) = & \frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^2}{B^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} + \frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^2}{B^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} - \frac{\sinh \eta \cdot (\cos \eta - \cos \theta)}{B^2} \frac{\partial U}{\partial \eta} + \\ & \left(\frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^2}{\tan \theta} - (\cosh \eta - \cos \theta) \cdot \sin \theta \right) \frac{1}{B^2} \frac{\partial U}{\partial \theta} - U \cdot \cosh(U_0) = \sinh(U_0) - U_0 \cosh(U_0) \end{aligned}$$

(76)

U_0 ist dabei ein willkürlicher Ansatz für U und wird während eines Durchlaufs des Finite-Elemente-Programms nicht verändert. Mit diesem Ansatz kann die obige nun lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung durch die Finite-Elemente-Methode gelöst werden. Die Lösung für U wird solange als neues U_0 verwendet, bis Konvergenz beobachtet wird (d.h. $U=U_0$). Dann beschreibt die linearisierte Form die ursprüngliche nicht lineare Differentialgleichung. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens wurde für verschiedene nichtlineare Systeme gezeigt [Ric1985].

Die Anzahl der Durchläufe zur Konvergenz hängt stark von der Güte der nullten Lösung für U_0 ab. Aus diesem Grund wird U als lineare Überlagerung der elektrostatischen Potentiale der isolierten Kugeln und eines Korrekturterms beschrieben:

$$U = U_I + U_{II} - U_K \quad (77)$$

U_I bzw. U_{II} : elektrostatische Potentialverläufe um die isolierten Kugeln

U_K : Korrekturterm.

U_I und U_{II} sind die bekannten elektrostatischen Potentialverläufe um die isolierten Kugeln und ändern sich bei der Berechnung nicht. Es folgt:

$$\nabla^2(U_I + U_{II} + U_K) - (U_I + U_{II} + U_K)_0 \cdot \cosh(U_I + U_{II} + U_K)_0 = \sinh(U_I + U_{II} + U_K)_0 - (U_I + U_{II} + U_K)_0 \cdot \cosh(U_I + U_{II} + U_K)_0 \quad (78)$$

Dies kann vereinfacht werden:

$$\nabla^2 U_K - U_K \cosh(U_I + U_{II} + U_K)_0 = \sinh(U_I) + \sinh(U_{II}) - \sinh(U_I + U_{II} + U_K)_0 + (U_K)_0 \cosh(U_I + U_{II} + U_K)_0 \quad (79)$$

oder ausformuliert:

$$\begin{aligned}
& \frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^2}{B^2} \frac{\partial^2 U_K}{\partial \eta^2} + \frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^2}{B^2} \frac{\partial^2 U_K}{\partial \theta^2} - \frac{\sinh \eta \cdot (\cos \eta - \cos \theta)}{B^2} \frac{\partial U_K}{\partial \eta} + \\
& \left(\frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^2}{\tan \theta} - (\cosh \eta - \cos \theta) \cdot \sin \theta \right) \frac{1}{B^2} \frac{\partial U_K}{\partial \theta} - U_K \cdot \cosh(U_I + U_{II} + U_K)_0 = \quad (80) \\
& \sinh(U_I) + \sinh(U_{II}) - \sinh(U_K)_0 - (U_K)_0 \cosh(U_I + U_{II} + U_K)_0
\end{aligned}$$

Dies ist die linearisierte Differentialgleichung, die durch die Finite-Elemente-Methode nach U_K gelöst wird.

In der Sternschicht und somit auf den Rändern des Finite-Elemente-Netzes müssen noch zusätzliche Nebenbedingungen berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wurde als Ansatz eine effektive Ladungsdichte gewählt, die vom Potential in der Sternschicht abhängt:

$$\nabla U \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial U}{\partial \eta} = - \frac{ez}{\epsilon_0 \epsilon_r k T} \sigma_{\text{eff}} = -\text{konst1} \cdot \sigma_{\text{eff}} \quad (81)$$

- e: Elementarladung
- z: Ionenladung
- ϵ_0, ϵ_r : Permittivität des Vakuums, Permittivitätszahl
- k: Boltzmannkonstante
- T: Temperatur
- κ^{-1} : Debye-Länge
- σ_{eff} : effektive Oberflächenladungsdichte.

Diese Gleichung ist ebenfalls eine nichtlineare Differentialgleichung, da σ_{eff} von U abhängt, und muß durch Reihenentwicklung erst linearisiert werden. Es ergibt sich allgemein ohne Kenntnis des exakten Zusammenhangs zwischen Ladungsdichte und elektrostatischem Potential:

$$\nabla U \cdot \mathbf{n} + U_0 \cdot \text{konst1} \cdot \sigma'_{\text{eff}} = \frac{\partial U}{\partial \eta} + U_0 \cdot \text{konst1} \cdot \sigma'_{\text{eff}} = -\text{konst1} \cdot \sigma_{\text{eff}} + U_0 \cdot \text{konst1} \cdot \sigma'_{\text{eff}} \quad (82)$$

$$\text{mit } \sigma'_{\text{eff}} = \frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial U}.$$

Auch hier wird U als Summe der elektrostatischen Potentiale der isolierten Kugeln und eines Korrekturterms geschrieben:

$$U = U_I + U_{II} - U_K \quad (83)$$

Nach Vereinfachung ergibt sich:

$$\frac{\partial U_K}{\partial \eta} - U_K \cdot \text{konst1} \cdot \sigma'_{\text{eff}} = \frac{\partial U_I}{\partial \eta} + \frac{\partial U_{II}}{\partial \eta} + \text{konst1} \cdot \sigma_{\text{eff}} - (U_K)_0 \cdot \text{konst1} \cdot \sigma'_{\text{eff}} \quad (84)$$

Dies ist die linearisierte Nebenbedingung, die auf den Rändern des Finite-Elemente-Netzes, die die Sternschicht darstellen, berücksichtigt werden muß. Durch Gleichungen 63, 71 und 73 ist σ_{eff} in dieser Arbeit definiert.

7.4 Anhang D - Abkürzungsverzeichnis

A:	Normierungsfaktor der Lognormalverteilung
AKF:	Autokorrelationsfunktion
A_i :	Konstanten in der Multimodalanalyse
A_{121} :	Hamakerkonstante
a:	Radius der Kontaktstelle zwischen zwei Kugeln
a_1 bis a_7 :	Konstanten in der Finiten-Elemente-Methode
B:	Konstante im bispärischen Koordinatensystem
b_k :	Streulänge des k-ten Atomes
C:	Abstand des Kugelmittelpunktes vom Ursprung in bispärischen Koordinaten
c:	Abstoßungsexponent im Born-Potential
c_{Stern} :	Umschaltfunktion der Ladungsdichte in der Sternschicht
c_0 :	Umschaltfunktion der Oberflächenladungsdichte
D:	Partikeldurchmesser
D_{BET} :	mittlerer Partikeldurchmesser nach der BET-Methode
D_M :	massenfraktale Dimension
D_{SANS} :	mittlerer Partikeldurchmesser ermittelt durch Neutronenstreuung
D_0 :	mittlerer Partikeldurchmesser
d:	Diffusionskonstante
E:	elektrisches Feld
E_1 bzw. E_2 :	E-Modul der Kugel 1, bzw. 2
e:	Elementarladung $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$F_{\text{elektr.}}$:	elektrostatische Kraft
$F_{\text{exp.}}$:	experimentelle Kraft zwischen zwei Aluminiumoxidplatten [Duc1994]
F_{extern} :	externe Kraft
$F_{\text{pull-off}}$:	Adhäsionskraft
F_{theo} :	berechnete Gesamtkraft = F_{total}
F_{total} :	Gesamtkraft
$F(\Gamma)$:	Relaxationskonstantenverteilung
$G^{(1)}(\tau)$:	Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes
$G^{(2)}(\tau)$:	Autokorrelationsfunktion der Intensität

ΔG :	freie Enthalpieänderung
$g^{(1)}(\tau)$:	normierte Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes
$g^{(2)}(\tau)$:	normierte Autokorrelationsfunktion der Intensität
H:	Differentialgleichungsoperator
h:	Abstand der Sternschicht =0.25 nm
I:	Einheitsmatrix
$I_{\text{Untergrund}}$:	Untergrundintensität
i:	imaginäre Einheit
J:	Maxwellscher Spannungstensor
K_i :	i-ter Kumulant
K_1, K_2 :	Gleichgewichtskonstanten der Säure/Basereaktion
k:	Boltzmannkonstante $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K
k_{BET} :	BET-Konstante
k_{Born} :	Konstante im Born-Potential
k_{SANS} :	Konstante
konst1:	Konstante in den Finite-Elemente-Rechnungen (Anhang C)
M_{Gas} :	Molekulargewicht des Adsorbats
m_{Probe} :	Probenmasse
N_A :	Avogadrokonstante $6.023 \cdot 10^{23}$
N_s :	Dichte der Oberflächenhydroxylgruppen
N(D):	Partikelgrößenverteilung (Anzahlverteilung)
n:	senkrecht auf einem Flächenelement stehender Einheitsvektor
$n_{i,\text{bulk}}$:	Konzentration der Ionensorte i im Inneren des Elektrolyten
PCS:	Photonenkorrelationsspektroskopie
P(Q):	Partikelformfaktor
$P_{\text{Kugel}}(Q)$:	Partikelformfaktor einer Kugel
p:	Druck
pK_1, pK_2 :	Säurekonstanten $pK_1 = -\log[K_1]$ bzw. $pK_2 = -\log[K_2]$
Q:	Streuvektor
q:	reduzierter Abstand zweier Kugeln $q=r/R$
R:	Partikelradius
R_{hyd} :	hydrodynamischer Partikelradius

R_{Pore} :	Porenradius
R_1 bzw. R_2 :	Partikelradius der Kugel 1 bzw. 2
r :	Abstand
S :	Fläche
SANS:	Neutronenkleinwinkelstreuung
S_{BET} :	spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren
S_{Gas} :	Adsorptionsfläche eines Gasmoleküls
S_{Partikel} :	Partikeloberfläche
S_{SANS} :	spezifische Oberfläche aus den Neutronenstreudaten
S_{V-t} :	spezifische Oberfläche aus der Steigung im V-t-Diagramm
$S(Q)$:	Strukturfaktor
s :	Varianz einer Lognormalverteilung
s :	Stoßparameter
T :	Temperatur
T :	Zeitintervall
t :	Zeit
t :	statistische Schichtdicke einer adsorbierten Schicht
U :	reduziertes elektrostatisches Potential
U_K :	Korrekturterm für das reduzierte elektrostatische Potential zwischen zwei Partikeln
U_0 :	Ansatz für das reduzierte elektrostatische Potential
U_1, U_2 :	reduziertes elektrostatisches Potential auf der Oberfläche des isolierten Partikels 1 bzw. 2
U_I, U_{II} :	reduziertes elektrostatisches Potential um ein isoliertes Teilchen 1 bzw. 2
V :	Volumen
V_{ads} :	adsorbiertes Gasvolumen
V_{Born} :	Born-Potential
V_{Gas} :	Gasvolumen
V_{liq} :	Flüssigkeitsvolumen
V_m :	molares Flüssigkeitsvolumen
V_S :	Solvatationspotential
$V_{\text{Suspension}}$:	Volumen der Suspension

V_{so} :	Konstante im Solvationspotential
V_{vdw} :	van der Waals-Potential
v :	Partikelgeschwindigkeit im elektrischen Feld
W :	adsorbierte Gasmenge
W_m :	adsorbierte Gasmenge bei Ausbildung einer Monolage
$w_{Adhäsion}$:	Adhäsionsarbeit
$w_{Immersion}$:	Immersionsarbeit
$w_{Spreitung}$:	Spreitungsarbeit
w_{total} :	Benetzungsarbeit
w_1, w_2 :	Umschaltparameter
x, y, z :	kartesische Koordinaten
z_i :	Ladung der Ionensorte i
α :	Partikelradius + Dicke der Sternschicht
β :	gerätespezifische PCS-Konstante
Γ :	Gammafunktion
Γ :	Relaxationskonstante
γ :	Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergie
γ_{LV} :	Oberflächenenergie Flüssigkeit-Gas
γ_{SL} :	Grenzflächenenergie Festkörper-Flüssigkeit
γ_{SV} :	Oberflächenenergie des Festkörper-Gas
δ :	Varianz der Kumulantenverteilung
δ :	Varianz der Relaxationskonstantenverteilung
δ_1, δ_2 :	Umschaltbereich = 25mV
ϵ :	Permittivität
ϵ_r :	Permittivitätszahl
ϵ_0 :	Permittivität des Vakuums $8.8 \cdot 10^{-12} \text{ C/Vm}$
ζ, ζ_r :	Zetapotential bzw. reduziertes Zetapotential
η, θ, ξ :	bisphärische Koordinaten
η_{liq} :	Viskosität
Θ :	Kontaktwinkel
t :	Größe eines Massenfraktals

κ^{-1} :	Debye-Länge (Dicke der elektrolytischen Doppelschicht)
λ :	Wellenlänge
μ, μ_r :	elektrophoretische bzw. reduzierte elektrophoretische Mobilität
v_1 bzw. v_2 :	Querkontraktionszahl der Kugel 1 bzw. 2
Π :	Differenz des osmotischen Druckes relativ zum Lösungsinernen
ρ :	Ladungsdichte
ρ_p , bzw. ρ_M :	Neutronenstrelängendichte des Partikels, bzw. des umgebenden Mediums
ρ_{Partikel} :	Dichte eines Partikels
ρ_S :	Dichte einer Flüssigkeit
$d\Sigma/d\Omega$:	differentieller Streuquerschnitt
σ :	Flächenladungsdichte
σ_{diffus} :	Ladung im diffusen Teil der elektrolytischen Doppelschicht
σ_{eff} :	effektive Oberflächenladungsdichte
σ_{Stern} :	Ladungsdichte in der Sternschicht
$\sigma_{\text{Stern,mod}}$:	modifizierte Ladungsdichte in der Sternschicht
$\sigma_{\text{Stern,Sättigung}}$:	Sättigungsladungsdichte in der Sternschicht
σ_0 :	Oberflächenladungsdichte
$\sigma_{0,\text{mod}}$:	modifizierte Oberflächenladungsdichte
$\sigma_{0,\text{Sättigung}}$:	Sättigungsladungsdichte der Oberfläche
σ_1 bzw. σ_2 :	Oberflächenladungsdichte der isolierten Partikel 1 bzw. 2
τ :	Korrelationszeit
ϕ :	Streuwinkel
χ :	charakteristische Länge im Solvatationspotential
ψ :	elektrostatisches Potential
$\psi_{i.H.}$:	elektrostatisches Potential der inneren Helmholtzebene
$\psi_{ä.H.}$:	elektrostatisches Potential der äußeren Helmholtzebene
ψ_0 :	elektrostatisches Potential der Partikeloberfläche
ψ_{Stern} :	elektrostatisches Potential in der Sternebene
ω :	Frequenz

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Ich habe bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, 20.12.1999

Andreas Möller

Lebenslauf

Name: Andreas Möller
Geburtsdatum: 5. März 1970
Geburtsort: Hannover
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

07/75 - 06/79 Grundschule Seulberg
07/79 - 08/89 Besuch des Kaiserin-Friedrich-Gymnasiums in Bad Homburg
mit Abschluß der allgemeinen Hochschulreife

Studium

10/89 - 09/91 Grundstudium der Chemie an der TU Darmstadt
10/91 - 02/94 Hauptstudium der Chemie an der TU Darmstadt mit Abschluß
der Diplomprüfung
03/94 - 10/94 Diplomarbeit im Fachbereich Materialwissenschaft der
TU Darmstadt, Fachgebiet Chemische Analytik
"Quantitative Analyse dünner Schichten"

Promotion

seit 01/95 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Material-
wissenschaft der TU Darmstadt, Fachgebiet Dünne
Schichten
01/95 - 3/97 Mitarbeiter im bmb+f-Verbundprojekt "Entwicklung eines
Verfahrens zur Glanzverzinkung und Ersatz von Chrom(VI) in
Korrosionsschutzschichten"

seit 10/96

Beginn des eigenen Forschungsvorhabens "Herstellung nanokristalliner Dispersionen und Synthese von Metall-Keramik-Kompositschichten" finanziert seit 6/98 durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft

01/97 - 01/98

Gastforscher am Fraunhofer Institut für Silikatforschung in Würzburg