

Verteidigung der Dissertationsschrift

**Untersuchung des Stabilitätsverhaltens
von binären kolloidalen Suspensionen**

Mgr.-Inż. Karina Paciejewska

TU Dresden, 06. Dezember 2010

Motivation / Gegenstand der Arbeit

- Kolloidale Suspensionen = Partikel $< 1 \mu\text{m}$
 - grenzflächen/oberflächen dominiert
- Stabilität = keine Änderung der Eigenschaften im Laufe der Zeit
 - Sedimentation
 - Agglomeration/Koagulation, Gelbildung
 - Ostwald-Reifung
 - ... chemische Reaktionen

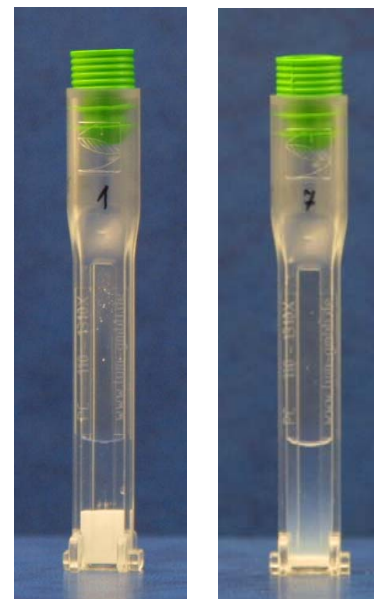
Stabilität von Suspensionen

nach 1 Stunde



pH=2.5 pH=8.5

nach 7 Tagen



pH=2.5 pH=8.5

- Sedimentation von TiO_2 (ca. 250 nm), 5 Ma.-%, 0,01 M KNO_3
- ➔ Aussage zur Stabilität ist an Beobachtungszeitraum geknüpft!

Motivation / Gegenstand der Arbeit

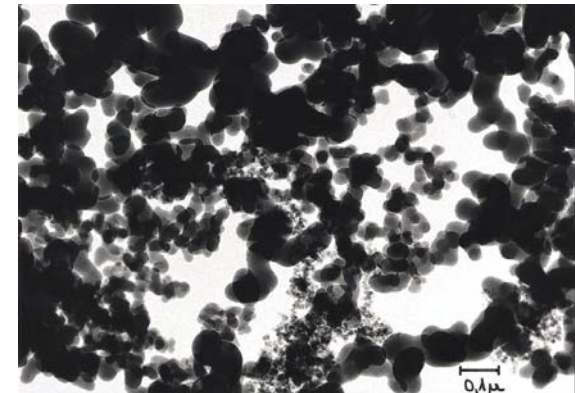
- Kolloidale Suspensionen = Partikel $< 1 \mu\text{m}$
 - grenzflächen/oberflächen dominiert
- Stabilität = keine Änderung der Eigenschaften im Laufe der Zeit
 - Sedimentation
 - Agglomeration/Koagulation, Gelbildung
 - Ostwald-Reifung
 - ... chemische Reaktionen
- Binäre Suspensionen = 2 Feststoffe
 - keramische Suspensionen
 - Anstrichfarben
 - Poliersuspensionen
 - Nanokompositmaterialien

Ziele

- Aufzeigen und Erklären der Abhängigkeit des Stabilitätsverhaltens gemischter kolloidaler Suspensionen
 - von der Zusammensetzung,
 - von dem Mischungsverhältnis,
 - von den spezifischen Eigenschaften der jeweiligen Komponenten und
 - vom pH-Wert.
- Entwicklung einer angemessene experimentelle Methodik
 - Aussage zu Stabilität und zu Grenzflächeneigenschaften
 - Anwendbar auf hohe Partikelkonzentrationen

Verwendete Stoffsysteme

- Pyrogene Oxide
 - feine Primärpartikel – große Oberfläche
 - fraktale Struktur
 - sehr reine Oberfläche

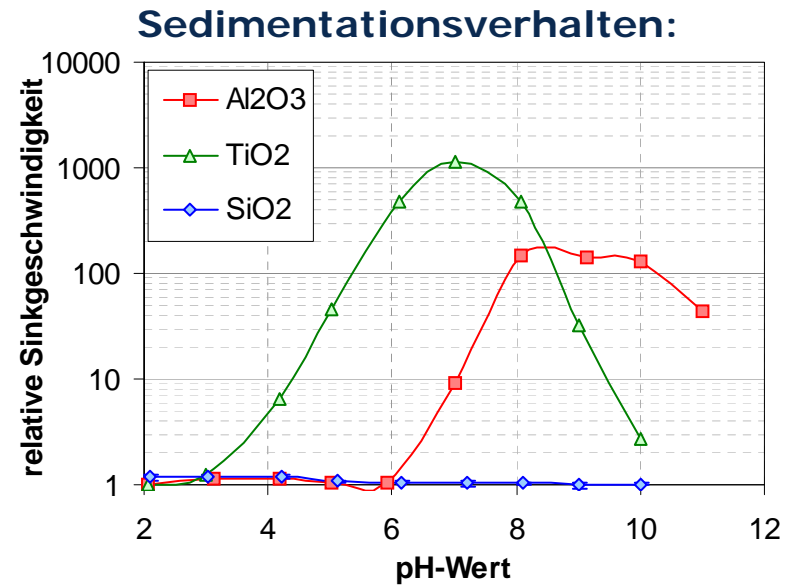
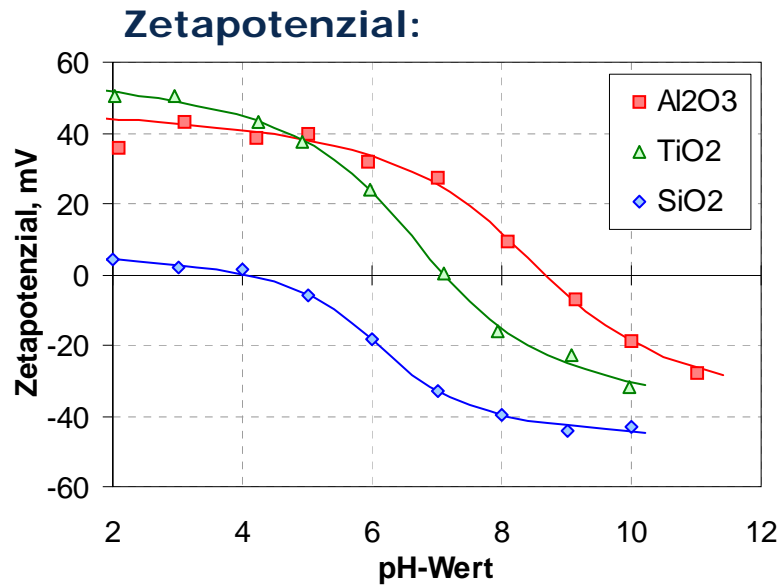


Feststoff	Größe der Primärpartikel [nm]	Größe der Aggregate [nm]	S_m [m ² /g]	Dichte [g/cm ³]	Löslichkeit in Wasser
TiO ₂	30 – 100	300 – 500	50	3.8	niedrigst
SiO ₂	10 – 30	200 – 300	150	2.2	pH-abh.
Al ₂ O ₃	10 – 20	200 – 250	100	3.3	pH-abh.

Suspensionen

- Rezeptur
 - 5 Ma.-% Feststoff
 - Hintergrundelektrolyt: 0,01M KBr
- Präparation
 - Zubereitung der Stammsuspension (Suspendieren und Dispergieren)
 - Probenteilung
 - pH-Einstellung
 - Alterung der Proben unter Rühren) bei konstanter Temperatur für 24 h
- untersuchte Systeme:
 - nur eine Komponente
 - Binäre Mischungen: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Interessierende Eigenschaften



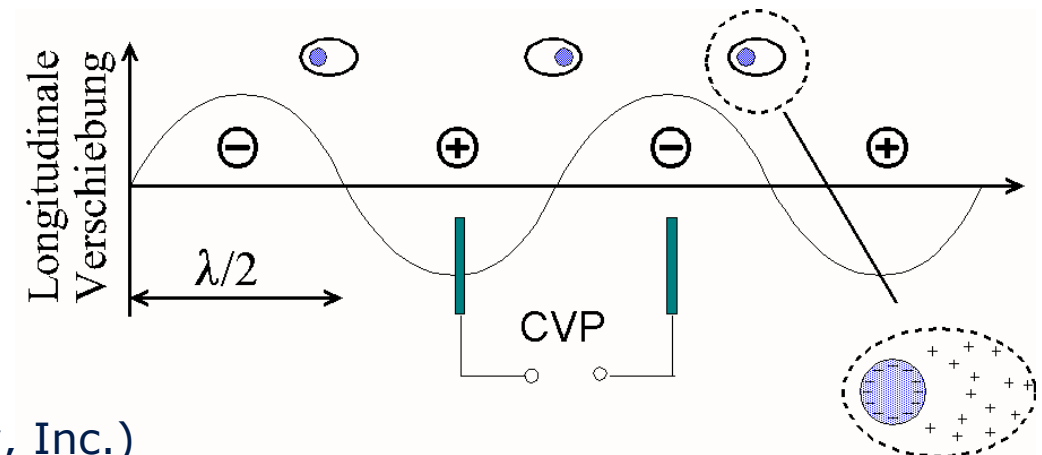
- je 5 Ma.-%, in

Charakterisierung der Grenzflächen

Messung des ζ -Potenzials via Kolloidvibrationspotenzial



Akustophorese (Bewegung im Schallfeld) von geladenen Partikeln → messbare Wechselspannung

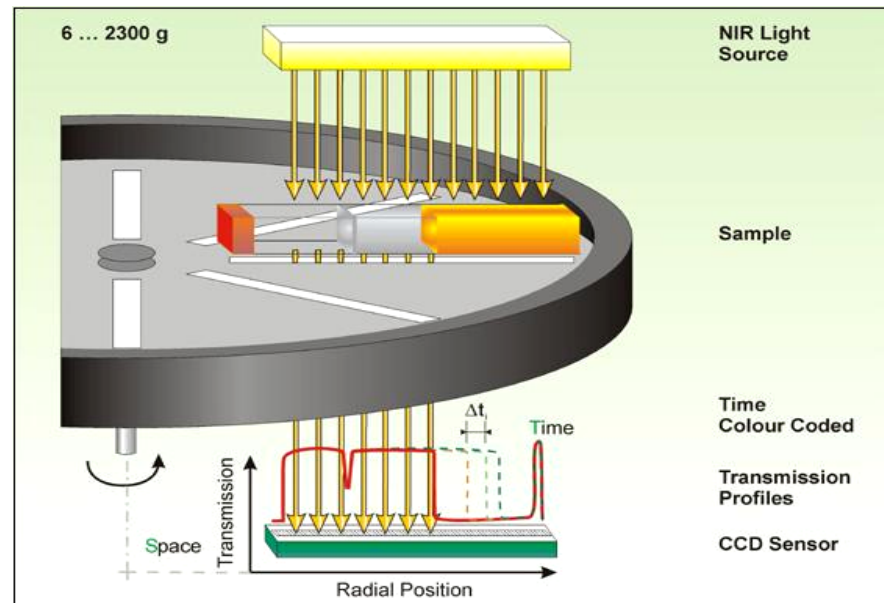


DT 1200 (Dispersion Technology, Inc.)

Charakterisierung der Suspensionsstabilität Analyse der Sedimentation mittels Optischer Zentrifugation

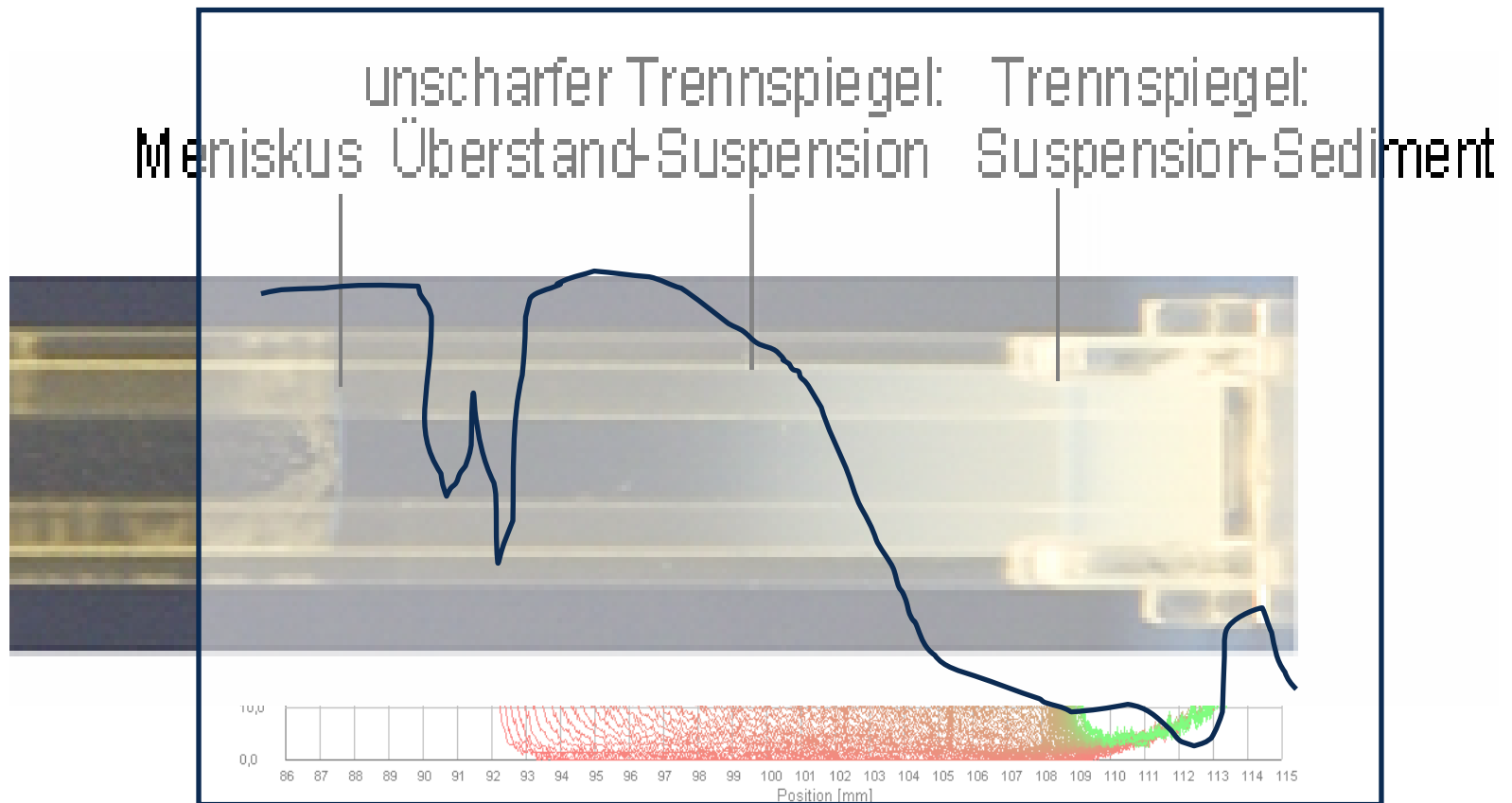


LUMifuge 116 L.U.M. GmbH

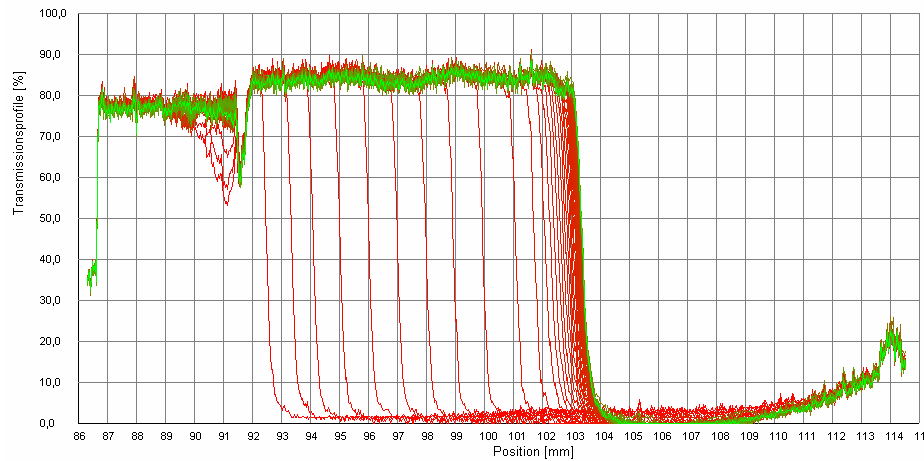


Analyse eines Sedimentationsprofils

am Beispiel von
Schwarmsedimentation



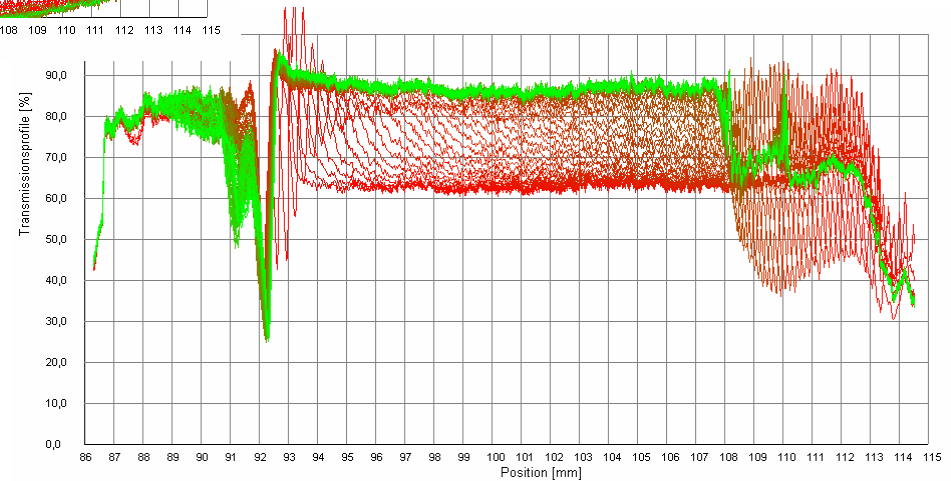
Phänomenologische Analyse der Sedimentation



Zonensedimentation
mit abschließender Kompression



Schwarm sedimentation
mit geschichtetem Sediment



Zusammenfassung zu der Zentrifuge

Zentrifuge liefert nicht nur Sinkgeschwindigkeit aber auch:

- **mittlere Sedimentporosität**
- **Trennspiegelschärfe,**
- **Transmission der Proben**

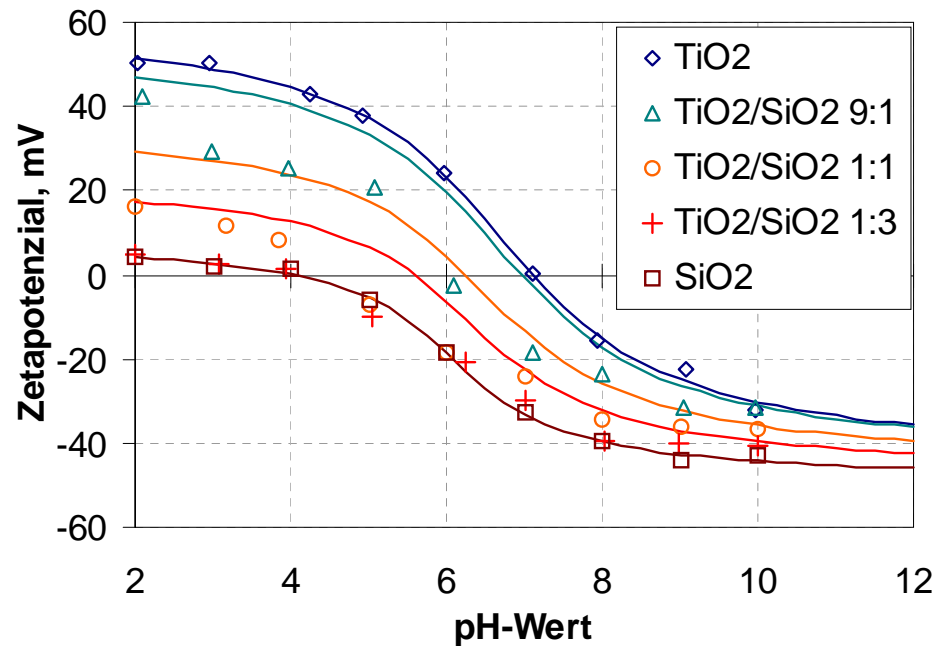
Eine Destabilisierung manifestiert sich in unterschiedlichem Grad in den einzelnen Sedimentationsparametern.

Faktoren für die Stabilität der gemischten Suspensionen

1. Oberflächenladung beider Komponenten:
 - entscheidet über Stabilität und Koagulation
 - im Fall der Koagulation über Homo- und Heterokoagulation
 - pH-abhängig
2. Lösen und Adsorption/Ausfällung
 - gelöste Moleküle/Ionen einer partikulären Komponenten modifizieren Oberfläche der anderen Komponente durch Adsorption/Ausfällung
 - pH-abhängig
3. Mischungsverhältnis der Komponenten
 - relevant für Kinetik des Lösens und Ausfällens
 - relevant für Häufigkeit und Morphologie von Heterokoagulaten

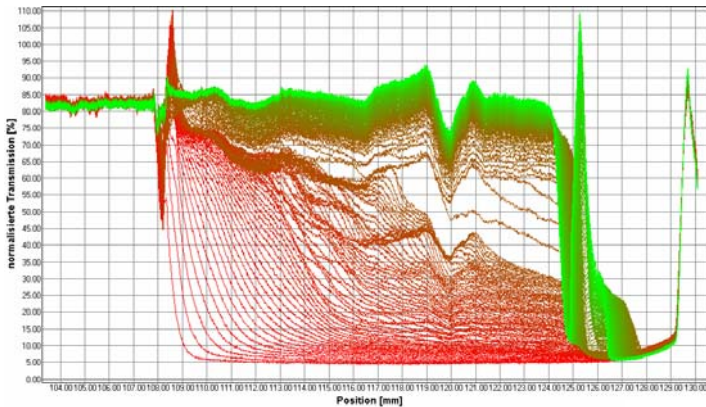
pH-Abhängigkeit des Zetapotenzials

TiO₂/SiO₂ - Systeme

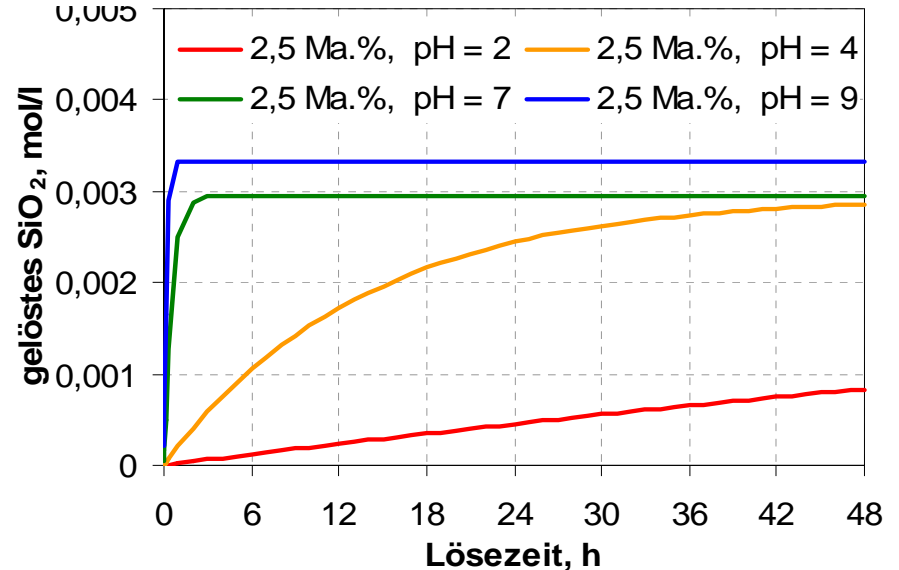
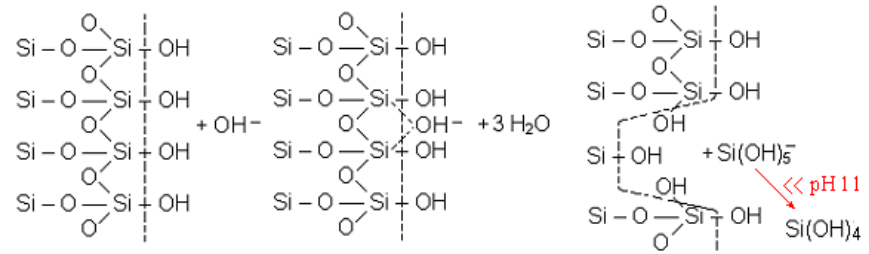
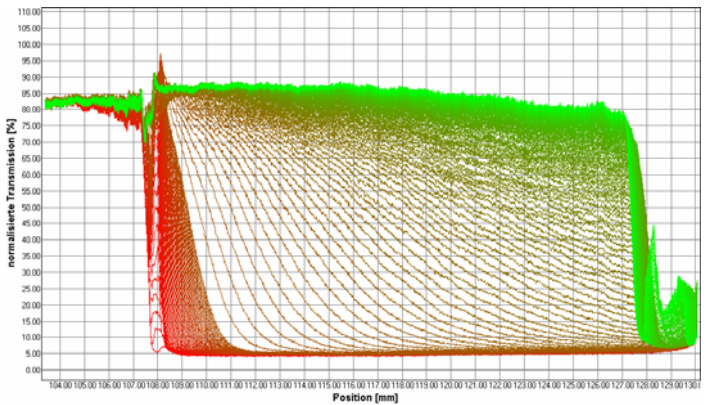


Einfluss von gelöstem Silika auf die Stabilität

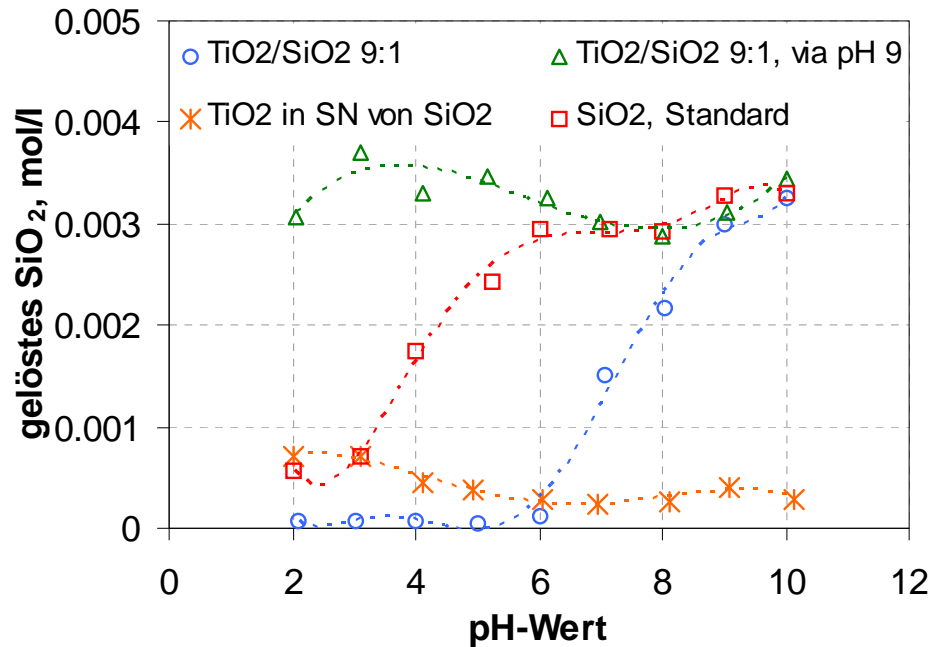
Zeiteinfluss



24 h später

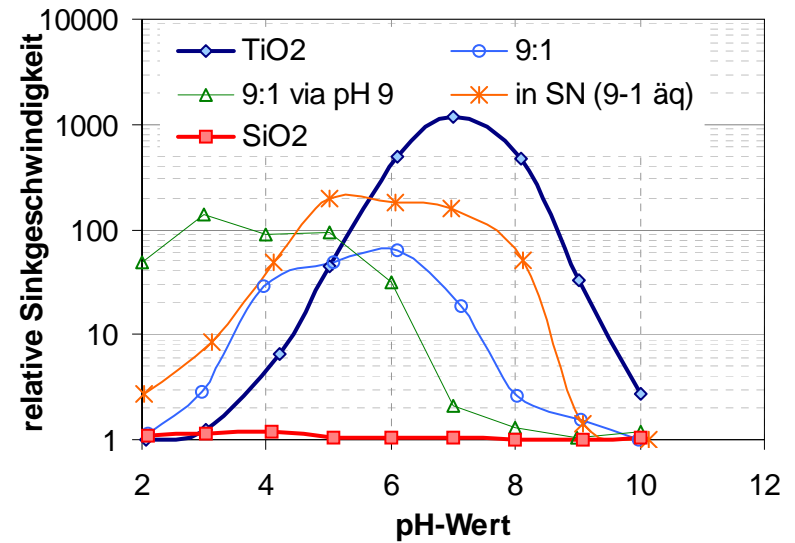
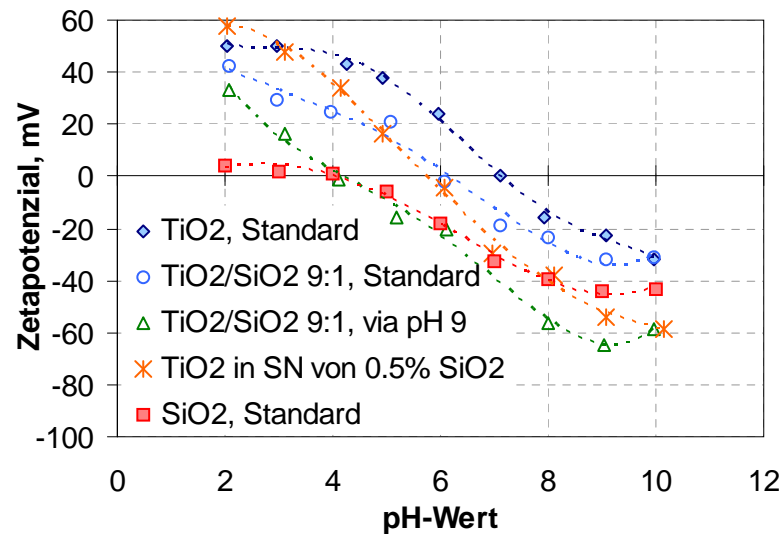


Konzentration von gelösten Silika bei verschiedenen Bedingungen



SiO₂-Bestimmung
 mittels Molybdosilikat-
 Malachit-Grün-Komplex-Farb-
 Reaktion und
 lichtspektroskopische Analyse

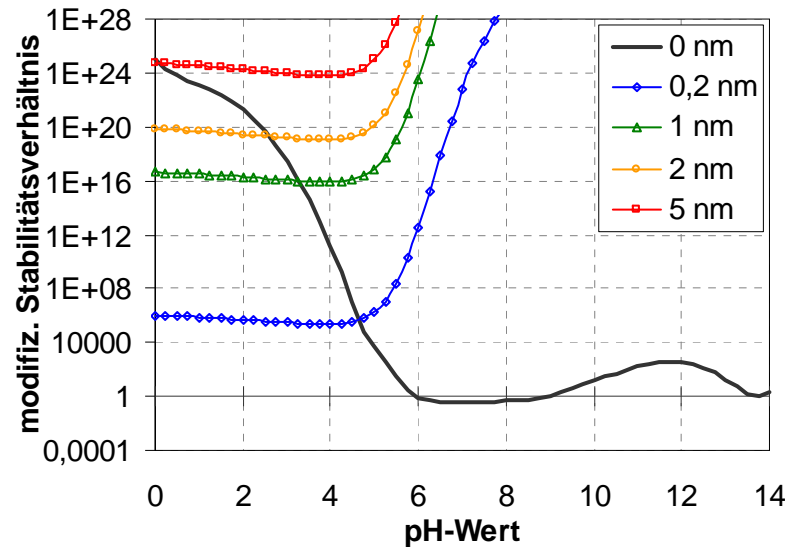
Einfluss von gelöstem Silika auf das Zetapotenzial von Titandioxid-Partikeln



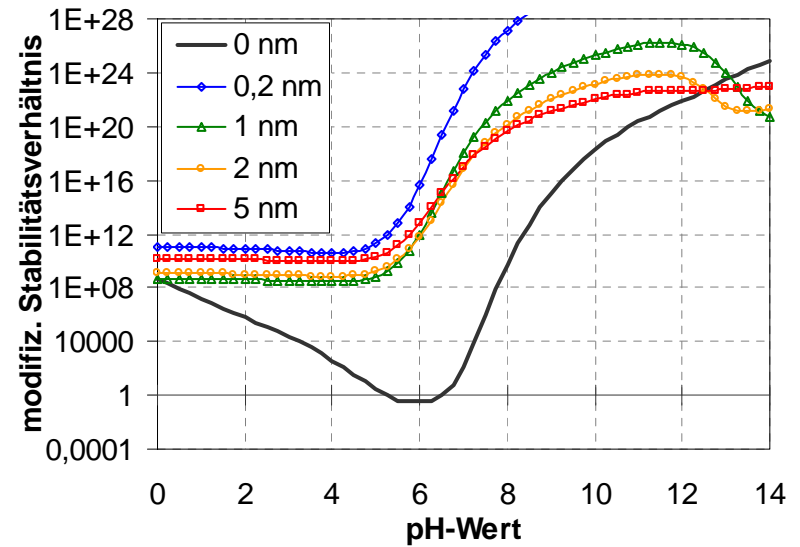
- Standard und via pH 9: 5 Ma.-%
- im Supernatant (SN): 4.5 Ma.-% TiO₂

Kalkuliertes Stabilitätsverhältnis unter Annahme einer SiO₂-Schicht auf TiO₂-Partikeln

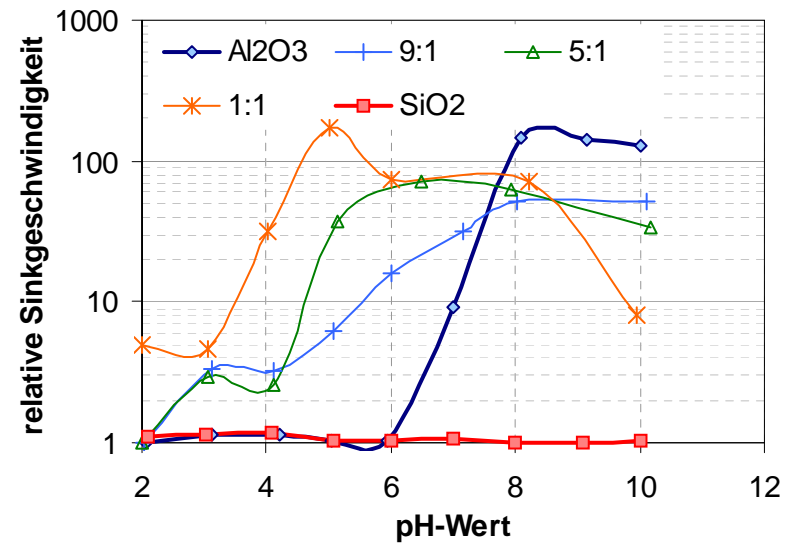
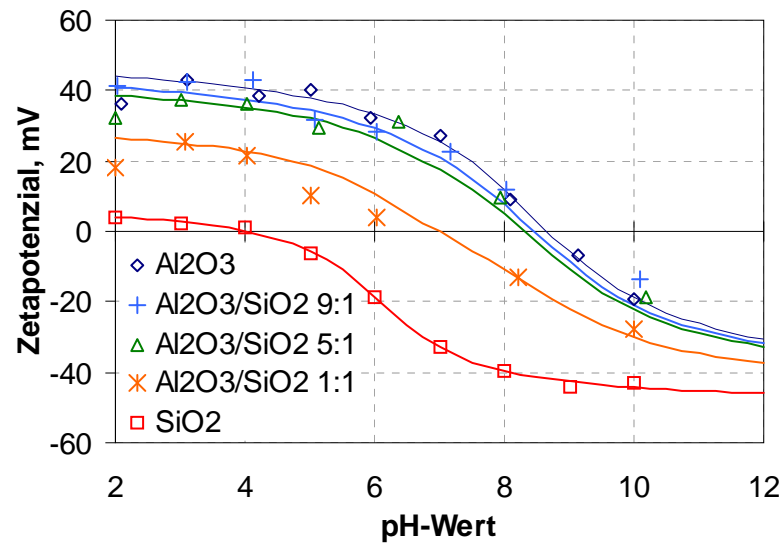
Titania-Titania:



Titania-Silika

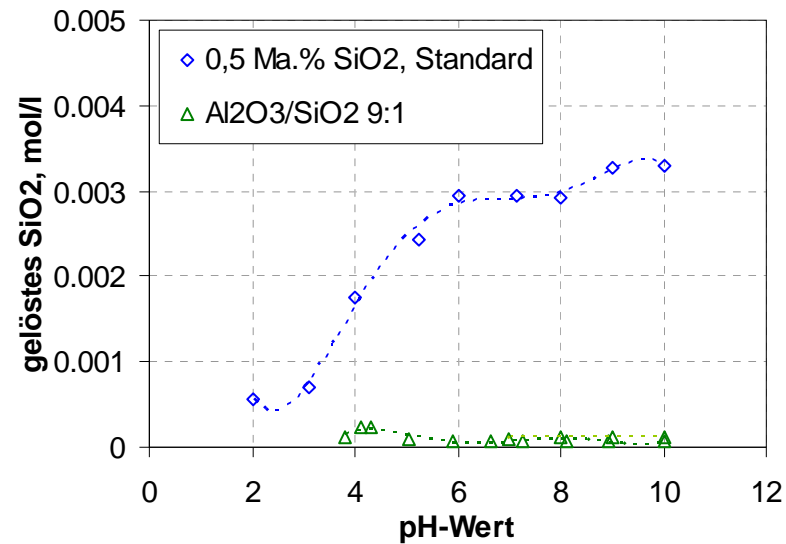


Ergebnisse der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Systeme

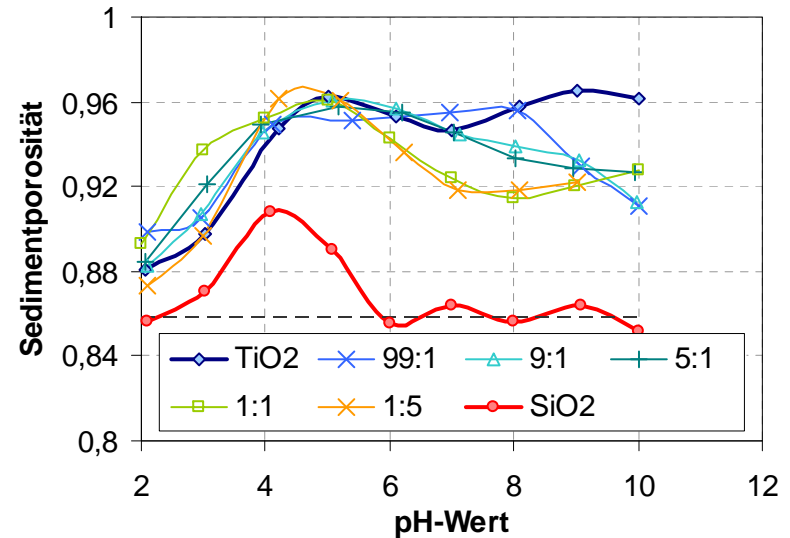
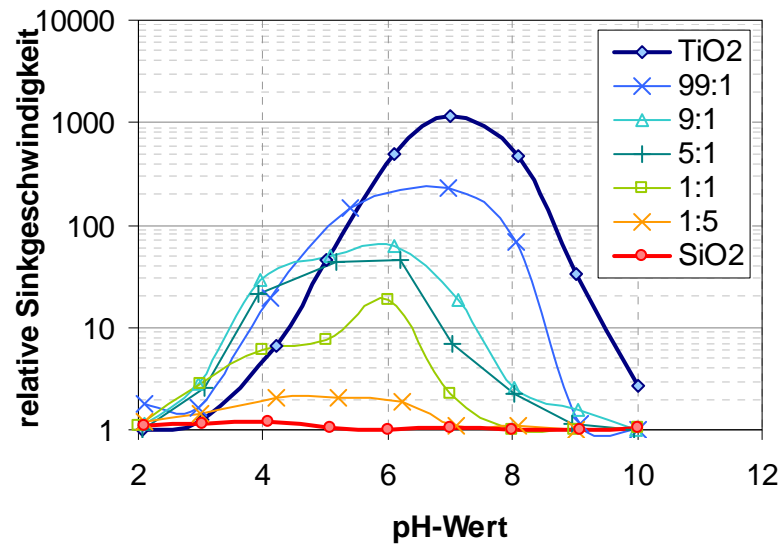


- Standard und via pH 9: 5 Ma.-%
- im Supernatant (SN): 4.5 Ma.-% TiO₂

Wirkung der gelösten Aluminium-Spezies auf die Löslichkeit vom Silika



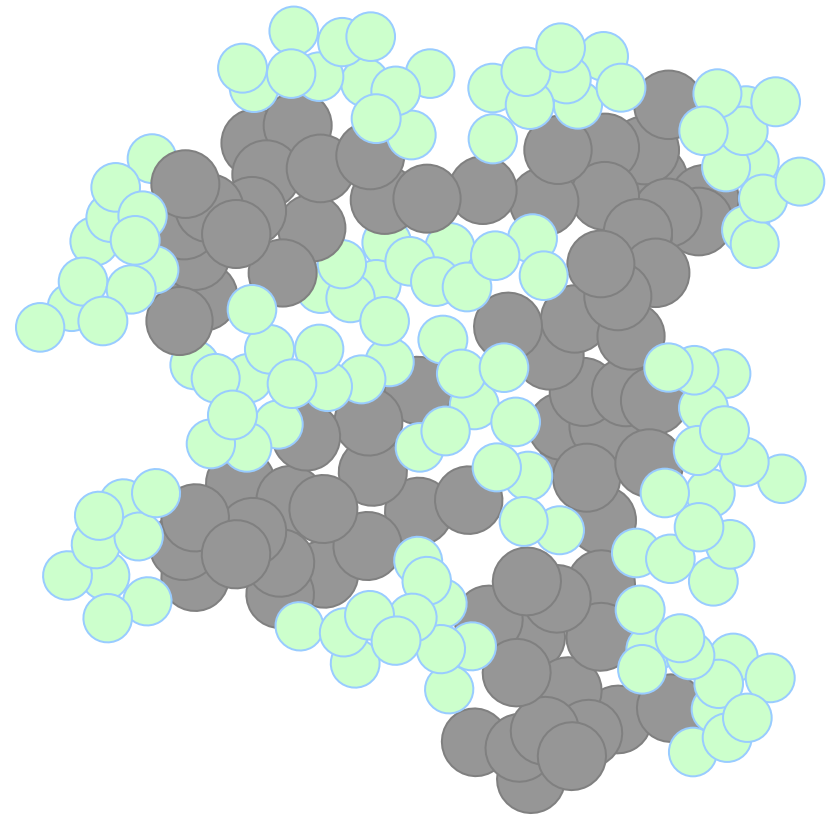
Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die Sinkgeschwindigkeit und Porosität



- TiO₂/SiO₂ 0.01 M KBr

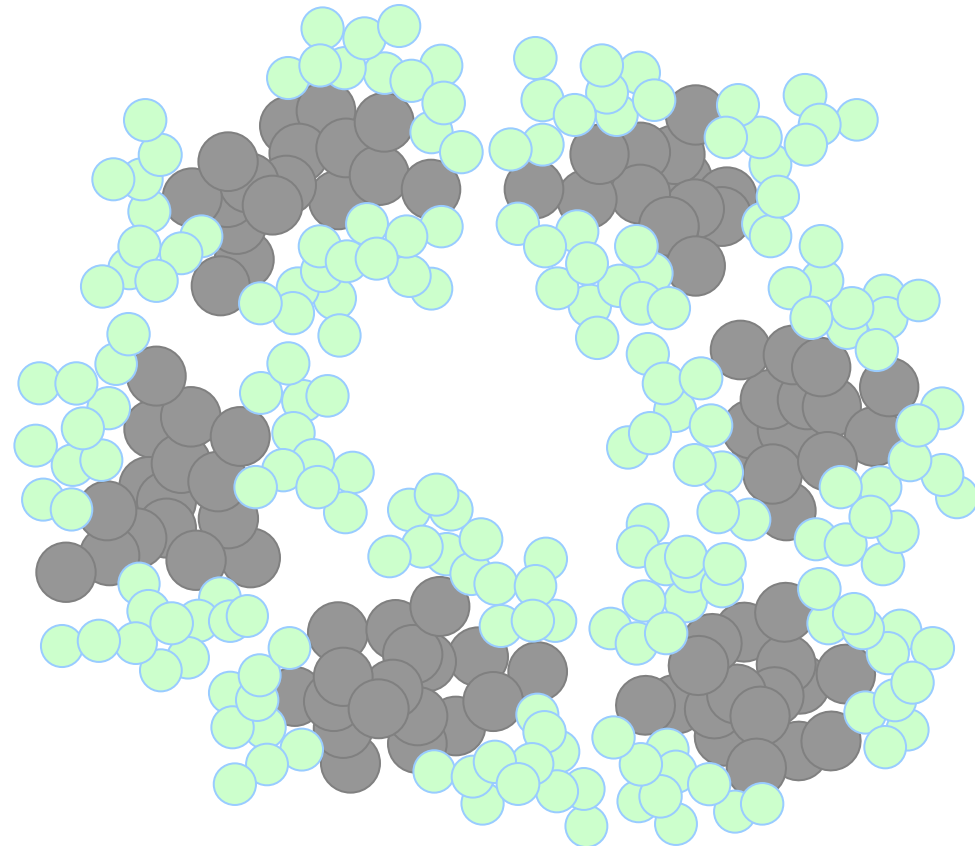
Struktur von Heteroagglomeraten

- Annahme:
 - Komponente 1 (grau) überwiegt
 - Homokoagulation von Komponente 1
 - Komponente 2 (grün) stabil
 - Heterokoagulation zw. 1 und 2
- Folge:
 - Komponente 2 ist infolge von Heterokoagulation gebunden
 - Entstehung großer Agglomerate



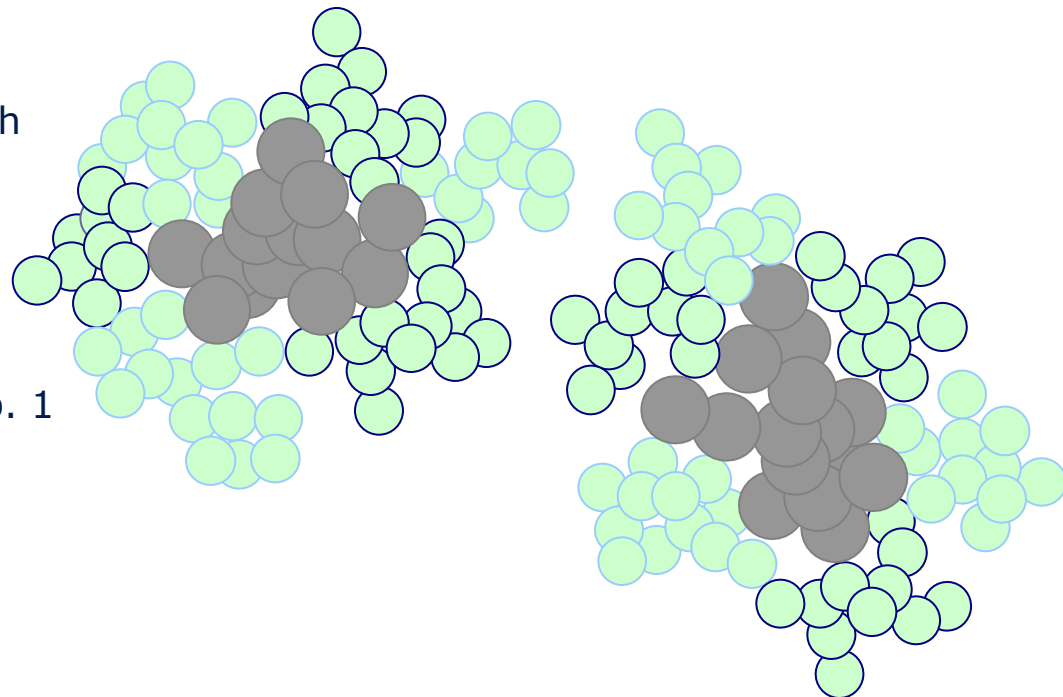
Struktur von Heteroagglomeraten

- Annahme:
 - Komponente 2 (grün) überwiegt
 - Komp. 1 instabil, Komp. 2 stabil
 - Heterokoagulation zw. 1 und 2
- Folge:
 - unvollständige Umhüllung von einzelnen Aggregaten oder Homoagglomeraten der Komp. 1 mit Aggregaten der Komp. 2 (poröse Agglomerate)
 - makroskopisch stabil, wenn vdW durch DS überwunden, sonst Netzwerk oder schnelle Entmischung



Struktur von Heteroagglomeraten

- Annahme:
 - Komp. 2 (grün) überwiegt deutlich
 - Komp. 2 stabil
 - Heterokoagulation zw. 1 und 2
- Folge:
 - vollständige Umhüllung der Komp. 1 mit der Komp. 2
 - makroskopisch stabil
 - Schwarm sedimentation



Zusammenfassung (1)

- Die Stabilität von gemischten kolloidalen Suspensionen kann erst aus dem Zusammenspiel von Suspensionsmilieu, Suspensionszusammensetzung und Materialeigenschaften der einzelnen Komponenten erklärt werden.
- Löslichkeit der einzelnen partikulären Komponenten in den binären Suspensionen führt zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Grenzflächeneigenschaften.
- Das Mischungsverhältnis beeinflusst sowohl mikroskopische als auch makroskopische Suspensionseigenschaften.

Zusammenfassung (2)

- Die hohe Relevanz des Löseprozesses resultiert aus dem Oberflächeneinfluss für konzentrierte Suspensionen aus kolloidalen Partikeln.
- Vorhersagen zu der Stabilität lassen sich ohne Kenntnis der Vorgeschichte einer Suspension nicht treffen.
- Der Einfluss des Probenalters muss berücksichtigt werden.
- Die mehrparametrische Analyse aller Messdaten aus der analytischen Photozentrifugation erlaubt einen detaillierteren Einblick in die mikroskopischen Vorgänge als konventionelle Auswertungen.

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!