

Synthese und Funktionalisierung einer neuen Art von Siliciumdioxid-Partikeln**

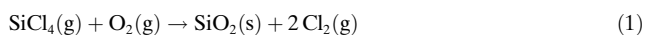
Thomas Giesenberg, Sebastian Hein,
Michael Binnewies* und Guido Kickelbick

Professor Martin Jansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Anorganische Partikel mit Durchmessern zwischen 1 und 1500 nm werden zunehmend interessant für großtechnische Anwendungen. Sie werden beispielsweise zur Herstellung von Nanokompositen und als Pigmente verwendet oder als Füllstoffe für Kautschuke sowie für Oberflächenbeschichtungen eingesetzt, um deren mechanische Eigenschaften zu verbessern. Zusätzlich zu den stoffspezifischen Eigenschaften vieler Partikel spielen dabei ihre Oberflächeneigenschaften eine besondere Rolle.

Industrielle Produkte wie pyrogene Kieselsäuren (Aerosil, Degussa) oder gefällte Kieselsäuren sind häufig verwendete Additive in Siliconen und Kautschuken. Sie haben wegen ihrer hohen Oberflächenenergie typischerweise ein ausgeprägtes Aggregationsverhalten, was in vielen Fällen zu erhöhter Viskosität entsprechender anorganisch/organischer Verbundmaterialien führt. Zur Vermeidung dieses Phänomens ist eine Modifizierung der Oberfläche nötig, wobei üblicherweise kommerziell erhältliche Silane verwendet werden, die mit den Si-OH-Gruppen auf der Oberfläche reagieren. Wegen dieses zusätzlichen Modifizierungsschrittes und der hohen Kosten der eingesetzten Silane waren wir an neuen Wegen zur Synthese und Funktionalisierung von Siliciumdioxid-Partikeln interessiert. Hier werden die Synthese, die Eigenschaften und die Oberflächenfunktionalisierung einer neuen Art von Siliciumdioxid-Partikeln beschrieben.

Synthese und Eigenschaften: Ihren thermodynamischen Eigenschaften zufolge sollte die Gasphasenreaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff gemäß Gleichung (1) zu



$$\Delta_r H_{298}^0 = -248.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = -48.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Siliciumdioxid und Chlor führen.^[2,3] Die Gibbs-Energie $\Delta_r G^0$ ist bis zu einer Temperatur von etwa 5000 K negativ, allerdings läuft die Reaktion erst oberhalb einer Temperatur von etwa 1000 K mit nennenswerter Geschwindigkeit ab. Unterhalb von 1200 K bildet sich zunächst kein SiO_2 , sondern eine Vielzahl von Chlorsiloxanen mit bis zu 50 Si-Atomen pro Molekül, die löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln sind^[4] und als Zwischenprodukte auf dem Weg zur Bildung von SiO_2 angesehen werden können. Die Bildung fester Partikel beginnt oberhalb von 1250 K.^[5] Es werden amorphe, sphärische Partikel mit Durchmessern zwischen 10 und 1500 nm in enger Korngrößenverteilung erhalten. Diese Größenverteilung kann durch geeignete Wahl der Syntheseparameter auf 300 nm begrenzt werden. Die Darstellung des experimentellen Aufbaus für die Synthese ist in Abbildung 1 gezeigt.

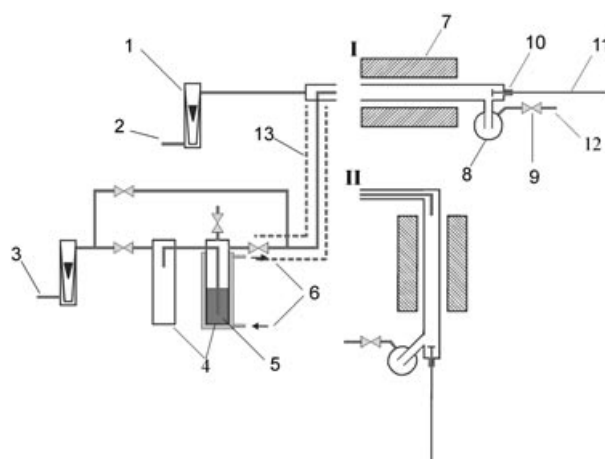


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Apparatur: 1. Strömungsdurchflussmesser, 2. Argon-Zuleitung, 3. Sauerstoff-Zuleitung, 4. Gaswaschflaschen, 5. SiCl_4 , 6. Kryostatkreislauf, 7. Heißwandreaktor, 8. Vorlage, 9. Absperrventil (Young), 10. Verschraubung mit Teflondichtung, 11. Glasschieber, 12. Abluft, 13. Heizwicklung.

Überraschenderweise bestanden die so hergestellten Teilchen nicht aus reinem SiO_2 , sondern erwiesen sich als feste Chlorsiloxane (CSNs; Abbildung 2) mit einem hohen Massenanteil an Chlor (zwischen 5 und 32 %). Silicium bildet offenbar besonders viele Oxidchloride; ihre Bandbreite reicht dabei von Molekülen mit niedrigen Molmassen wie Si_2OCl_6 bis hin zu den hier beschriebenen, festen CSN-Partikeln. CSN-Partikel haben andere Eigenschaften (Tabelle 1) als herkömmliche Kieselsäure-Partikel: Beide sind in unpolaren organischen Lösungsmitteln unlöslich, CSN ist jedoch durch den hohen Gehalt an Si-Cl-Gruppen ungleich reaktiver. Ausgehend von der gemessenen BET-Oberfläche von 100 bis $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einem Porendurchmesser von 2 bis 14 nm ergibt sich die Zahl der Chloratome an der Teilchenoberfläche zu 4–11 Atomen pro nm^2 .^[7] Anders als kommerzielle Produkte zeigen die CSN-Partikel nur eine schwache

[*] Dr. T. Giesenberg, S. Hein, Prof. Dr. M. Binnewies
Institut für Anorganische Chemie
Universität Hannover
Callinstrasse 9, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: + (49) 511-762-19032
E-mail: binn@mbox.aca.uni-hannover.de

Dr. G. Kickelbick
Institut für Materialchemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9, 1060 Wien (Österreich)
Fax: + (43) 1-581801-15399

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie der Europäischen Union für ein Marie-Curie-Forschungsstipendium für Thomas Giesenberg am Institut für Materialchemie der Technischen Universität Wien. Eine Patentanmeldung zu dieser Arbeit wurde eingereicht.^[1]

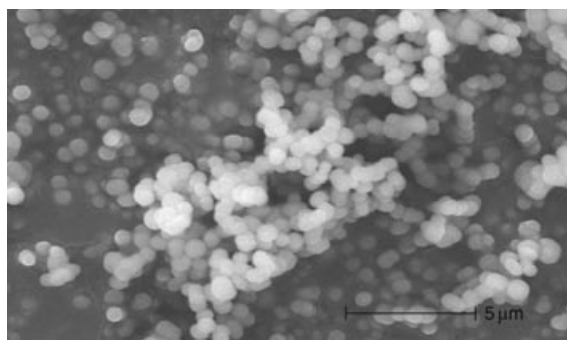


Abbildung 2. Chlorsiloxan (CSN)-Partikel (Durchmesser ca. 700 nm).

Tabelle 1: Eigenschaften der CSN-Partikel.

Eigenschaft	Beschreibung
Morphologie	sphärisch
Kristallinität	amorph
Partikeldurchmesser [nm]	10–1500
Partikelgrößenverteilung	siehe Abbildung 3
Struktur der Agglomerate	Ketten bis Netzwerke
Massenanteil Chlor $w(\text{Cl})$ [%]	5–32
BET-Oberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	100–680
Anzahl an Chloratomen pro nm^2	4–11
Porendurchmesser [nm]	2–14

Tendenz zur Aggregation. Die Ursache hierfür ist, dass Cl-funktionalisierte Teilchen schwächer miteinander wechselwirken als OH-funktionalisierte.

Alle erwähnten Eigenschaften der CSN-Partikel können durch die Variation der Synthesebedingungen beeinflusst werden, wobei die Synthesetemperatur den stärksten Einfluss hat. Abbildung 3 zeigt den Einfluss der Temperatur auf den

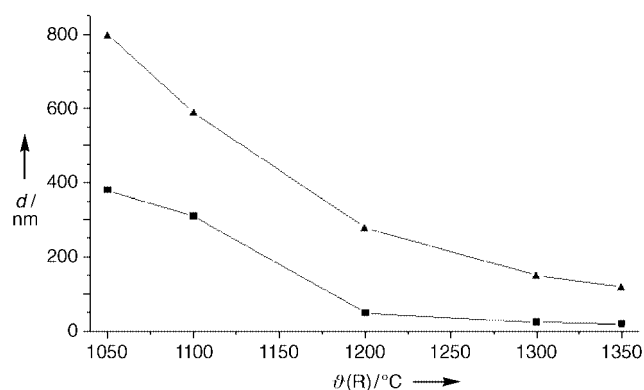


Abbildung 3. Abhängigkeit des Partikeldurchmessers d von der Reaktionstemperatur $\theta(R)$; ▲: größter Partikeldurchmesser, ■: kleinster Partikeldurchmesser.

Partikeldurchmesser.^[6] In Abbildung 4 ist der Einfluss der Temperatur auf den Chlorgehalt und die Zahl von Chloratomen pro nm^2 auf der Partikeloberfläche dargestellt.^[7] Der signifikante Anstieg der Zahl der Chloratome pro nm^2 bei Erhöhung der Temperatur von 1050 auf 1350 K ist durch die

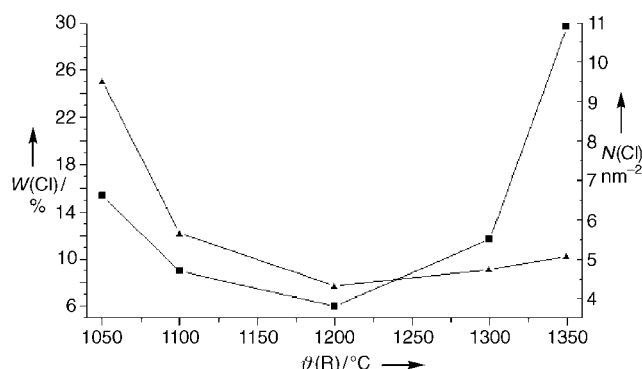


Abbildung 4. Abhängigkeit des Massenanteils $W(\text{Cl})$ an Chlor und der Zahl $N(\text{Cl})$ der Chloratome pro nm^2 von der Reaktionstemperatur $\theta(R)$; ▲: Massenanteil $W(\text{Cl})$, ■: Cl-Atome pro nm^2 .

resultierende Abnahme der gemessenen BET-Oberfläche von 680 auf $100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ zu erklären.

Das ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum der CSN-Partikel zeigt, dass die Si-Atome in drei unterschiedlichen Umgebungen aus 1) vier O-Atomen, 2) drei O-Atomen und einem Cl-Atom oder 3) zwei O- und zwei Cl-Atomen vorliegen; es gibt keinen Hinweis auf Si-Atome, die an drei Cl-Atome gebunden sind. Der größte Teil der Cl-Atome befindet sich auf der Oberfläche der CSN-Partikel.

Funktionalisierung: Wegen der sehr reaktiven Si-Cl-Bindungen an der Oberfläche der CSN-Partikel muss unter Wasserausschluss gearbeitet werden. Diese Reaktivität bietet jedoch auch reizvolle Möglichkeiten, mithilfe einfacher und kostengünstiger Methoden Oberflächenfunktionen für bestimmte Anwendungen zu generieren. Die Si-Cl-Bindung ist hoch elektrophil, was eine Vielzahl von Reaktionen mit nucleophilen Molekülen zulässt – eine der einfachsten Reaktionen dieser Art ist die Hydrolyse, die zu amorphen Kieselsäuren führt, die gegenüber kommerziell hergestellten Kieselsäuren einige Vorteile bieten: Sie weisen z. B. eine größere Zahl an Si-OH-Gruppen – 4–11 pro nm^2 – als herkömmliche Produkte mit nur 2–5 Si-OH-Gruppen auf.^[8] Die Reaktion von CSN-Partikeln mit Alkoholen führt, abhängig von der Länge der Alkylkette, zu mehr oder weniger hydrophoben Partikeln. Hydrophobe Partikel sind in unpolaren organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser dispergierbar. Alkoxy-funktionalisierte Partikel können zwar auch aus kommerziell erhältlichen Kieselsäure-Partikeln hergestellt werden, eine ähnlich hohe Dichte der Alkylketten an der Oberfläche ist aber auf diese Weise nur schwer oder gar nicht zu erreichen.^[9]

Von besonderem Interesse ist die Bildung von hydrolysestabilen Si-C-Bindungen auf der Partikeloberfläche. Um diese zu erhalten, wurden Grignard-Reagentien und Organolithiumreagentien eingesetzt.^[10] Die meisten dieser Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Bei allen Reaktionen (außer der Hydrolyse) ist der Ausschluss von Wasser notwendig, denn sonst werden Oberflächen mit Si-OH- und Si-Nu-Gruppierungen (Nu = nucleophiles Reagens) erhalten. Dies kann über die Benetzbarkeit der erhaltenen Partikel auf

einfache Weise kontrolliert werden. Um Hydrolyse auszuschließen, können die Partikel unmittelbar nach Entnahme aus dem Reaktor in einem Lösungsmittel, welches das nucleophile Reagens enthält, dispergiert und umgesetzt werden. Auf diese Weise werden die Partikel unmittelbar nach ihrer Synthese funktionalisiert und so gegen Aggregation geschützt. Im Prinzip können alle bekannten Reaktionen molekularer Chlorsilane auf die festen CSN-Partikel übertragen werden. Die hier beschriebene Technik ist ein effizientes Werkzeug für die Übertragung von in der Molekülchemie erprobten Reaktionen auf heterogene Reaktionen mit festen CSN-Partikeln.

Charakterisierung: a) Die CSN-Partikel wurden charakterisiert durch chemische Analysen (Chlorgehalt), REM-Untersuchungen (Partikeldurchmesser), BET-Messungen (spezifische Oberfläche) und ^{29}Si -HPDEC-NMR-Messungen (chemische Umgebung der Si-Atome). b) Die Eigenschaften von funktionalisierten CSN-Partikeln wurden durch folgende Methoden bestimmt: TGA/DSC (Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche mit organischen Substituenten, thermische Effekte), IR-Untersuchungen (Nachweis der Bindungen zwischen Si-Atomen und den Substituenten, Identifizierung organischer Gruppen), ^{29}Si -HPDEC-NMR-Messungen (Nachweis von Si-C-Bindungen). Alle bedeckten CSN-Partikel wurden auf ihr Verhalten in Bezug auf verschiedene Lösungsmittel, z. B. H_2O , Cyclohexan oder *n*-Hexan, untersucht (hydrophiler/hydrophober Charakter). Die Analysemethoden und -daten sind detailliert beschrieben.^[1,11]

Abbildung 5 gibt eine schematische Übersicht über die von uns durchgeführten Reaktionen zur Oberflächenfunktio-

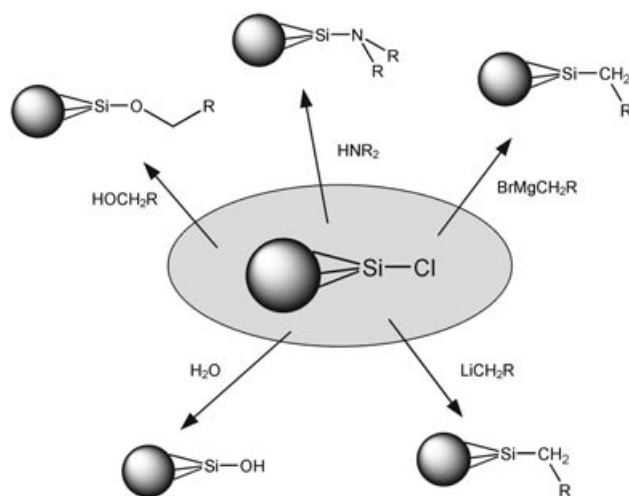


Abbildung 5. Variation der CSN-Partikel durch unterschiedliche Funktionalisierungen.

nalisation der CSN-Partikel.^[12] Weitere Details zur Synthese und zur Oberflächenmodifizierung von CSN sind in der zitierten, auf dieser Arbeit basierenden Patentschrift^[1] und der Dissertation von T. Giesenberg^[11] zu finden. Zurzeit arbeiten wir daran, das Konzept der Gasphasenreaktion von SiCl_4 mit Sauerstoff auch auf die Synthese anderer Oxid-Materialien zu übertragen. Basierend auf der hier beschrie-

benen Untersuchung sind wir mittlerweile in der Lage, die Oberfläche zahlreicher Oxid-Partikel in analoger Weise zu funktionalisieren.

Eingegangen am 24. Februar 2004,
veränderte Fassung am 6. Mai 2004 [Z54089]

Stichwörter: Analytische Methoden · Oberflächenchemie · Silicium · Siloxane

- [1] Anmeldung eines europäischen Patents, Patent-Nr.: 03024279.6–, 23.10.2003.
- [2] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [3] Berechnet mit Daten von α -Quarz.
- [4] M. Binnewies, K. Jug, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1127.
- [5] Die Synthese der CSN-Partikel wird in einem Heißwandreaktor in einem kontinuierlichen Prozess durchgeführt (siehe Abbildung 1). Quarz und Korund fungieren als Reaktionsrohrmaterial. Die Reaktion beginnt bei etwa 970°C . Ein Gasstrom mit einer konstanten Zusammensetzung aus SiCl_4 und O_2 [$n(\text{SiCl}_4)/n(\text{O}_2)$] strömt in den Reaktor. Die gewünschte Zusammensetzung wird über die Temperatur ϑ des flüssigen SiCl_4 und damit dessen Dampfdruck $p(\text{SiCl}_4)$ gesteuert. Der O_2 -Gasstrom $V(\text{O}_2)/t$ wird beim Durchströmen durch das flüssige SiCl_4 mit diesem gesättigt. Die Verweilzeit τ der Reaktionsmischung wird über die Strömungsgeschwindigkeit V/t der Reaktionsmischung und über die Reaktorlänge eingestellt. Die Verweilzeit muss bei einer Temperatur von 970°C mindestens 22 s betragen. Zur Vermeidung der Hydrolyse der CSN-Partikel und als zusätzliche Kontrollmöglichkeit von Verweilzeit und Partikeldichte wird in den Reaktor zusätzlich ein Argongasstrom eingeleitet. Die Reaktion kann in vertikaler oder horizontaler Reaktorposition durchgeführt werden (I oder II). Die vertikale Ausrichtung des Reaktors hat einige Vorteile wie die weitgehende Vermeidung der Absetzung von festem Produkt im Reaktionsrohr und eine engere Partikelgrößenverteilung. Die hergestellten CSN-Partikel fallen als weißes, röntgenamorphes Pulver an und werden im nachgeschalteten Schlenk-Kolben aufgefangen. Bei der Reaktion entstehendes Chlorgas wird durch Einleiten in Natronlauge und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen entsorgt. Die Aufbewahrung der CSN-Partikel erfolgt in einem Handschuhkasten in Argonatmosphäre; CSN-Partikel sind so über Monate stabil.
- [6] Die Partikeldurchmesser wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt.
- [7] Analysen: titrimetrische Analyse des Chlorgehalts von CSN-Partikeln; Rasterelektronenmikroskopie (REM): FEI-Philips, XL 30; FT-IR: Bruker, Tensor 27, ATR Modul, Software: OPUS Ver. 4.0; Festkörper-NMR: Bruker, Avance 300, ^{13}C -CPMAS-NMR bei 75.41 MHz, ^{29}Si -CPMAS-NMR bei 59.57 MHz, ^{29}Si -HPDEC-NMR bei 59.57 MHz; BET-Messungen: Micromeritics, ASAP 2000, N_2 -Adsorption; Thermogravimetrische Analyse/Differentialthermoanalyse (TGA/DSC): Shimadzu, TA-50-WSI-Thermoanalysator, Shimadzu, TGA-50, Shimadzu, DSC-50.
- [8] Typische Durchführung der CSN-Hydrolyse: Für die Hydrolyse der CSN-Partikel ($m = 1.0\text{ g}$, $w(\text{Cl}) = 22.2\%$) wird eine Probe in destilliertem Wasser in einem Rundkolben dispergiert. Durch Hydrolyse der Si-Cl-Bindung entsteht umgehend HCl. Nach Rühren der Dispersion für etwa 30 min wird der pH-Wert mit 1M NaOH auf 7 eingestellt. Nach weiterem Rühren über Nacht bei einem konstantem pH-Wert (pH 7) werden die Partikel auf eine Glasfritte (Porengröße 4) gegeben, mehrmals mit destilliertem Wasser ($4 \times 30\text{ mL}$) und Diethylether ($3 \times 30\text{ mL}$) gewaschen und unter Vakuum (10^{-2} mbar) 12 h getrocknet. Dies führt zu

- einem feinen, weißen Pulver, wohingegen ohne das Waschen mit Diethylether harte, agglomerierte Granulate erhalten werden.
- [9] Reaktion der CSN-Partikel mit Alkoholen: 1. CSN ($m = 1.0$ g, $w(\text{Cl}) = 21.8\%$) wird in 20 mL THF in einem 50-mL-Rundkolben dispergiert. Die Alkoholmenge wurde auf einen doppelten Überschuss (bezogen auf die Si-Cl-Bindungen) berechnet. Die Mischung wird 12 h gerührt und dabei unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der Feststoff über eine Glasfritte (Porengröße 4) abgetrennt und nacheinander mit folgenden Lösungsmitteln gewaschen: 1-Butanol (1×30 mL), Toluol (3×30 mL) und Trichlormethan (2×30 mL). Die Trocknung des Produkts erfolgt unter Vakuum bei 50°C für 12 h. Ausbeute: 0.82 g eines hydrophoben, weißen Pulvers mit einem organischen Massenanteil von 19.2% bei Verwendung von 1-Butanol. 2. Die Durchführung entspricht der unter Punkt 1 beschriebenen mit dem Unterschied, dass nach Alkoholzugabe ein zweifacher Überschuss an Pyridin zugegeben wurde, bevor unter Rückfluss gekocht wurde. Ausbeute: 0.86 g eines hydrophoben, weißen Pulvers mit Partikeldurchmessern von 270 bis 510 nm mit einem organischen Massenanteil von 26.5% bei Verwendung von 1-Butanol. Die Verwendung von Pyridin führt zu einer höheren Dichte der funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche.
- [10] Typische Durchführung der Reaktion von CSN-Partikeln mit Grignard-Reagentien oder Organolithiumreagentien: CSN-Partikel ($m = 1.0$ g, $w(\text{Cl}) = 19.8\%$) werden in Argonatmosphäre in 20 mL absolutem THF in einem 50-mL-Rundkolben dispergiert.

- Es wird ein zweifacher Überschuss (bezogen auf die Si-Cl-Bindungen) an Organolithiumreagens zur Dispersion zuge tropft. Nach dieser ersten Zugabe wird die Reaktionsmischung zunächst 12 h unter Rückfluss erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Mischung wird weiter auf 0°C abgekühlt und mit wässr. 1M HCl versetzt, um den Überschuss an Organolithiumreagens zu zersetzen. Der pH-Wert wird auf 3 eingestellt. Anschließend wird der Feststoff über eine Glasfritte (Porengröße 4) abgetrennt und sukzessiv mit destilliertem Wasser (3×30 mL), Aceton (3×30 mL) und Methanol (3×30 mL) gewaschen. Das Produkt wird bei 100°C unter Vakuum 12 h getrocknet. Ausbeute: 0.89 g eines hydrophoben, weißen Pulvers mit Partikeldurchmessern von 270 bis 510 nm mit einem organischen Massenanteil von 7.6% bei Verwendung von Methyllithium. Die Durchführung der Reaktion mit Grignard-Reagentien entspricht der mit Organolithiumreagentien. Das so erhaltene Produkt ist ein hydrophobes, weißes Pulver.
- [11] T. Giesenberger, Dissertation, Universität Hannover, Hannover, **2003**.
- [12] Die folgenden Reste R wurden zur Funktionalisierung eingesetzt: a) Alkohole: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$; b) Amine: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH}$; c) Grignard-Reagentien: BrMgC_2H_5 , BrMgC_3H_7 , BrMgC_4H_9 , $\text{BrMgC}_5\text{H}_{11}$, $\text{BrMgC}_6\text{H}_{13}$; d) Lithiumalkyle: LiCH_3 , LiC_4H_9 .