

Maßgeschneiderte Silicapartikel mit komplexen 3D-Strukturen

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Björn Brodbeck
aus Esslingen am Neckar

Tübingen
2020

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

08.02.2021

Stellvertretender Dekan:

Prof. Dr. József Fortágh

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Hermann A. Mayer

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Reiner Anwander

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2017 bis November 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen und der Hochschule Reutlingen unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Hermann A. Mayer und Herrn Prof. Dr.-techn. habil. Andreas Kandelbauer angefertigt.

Beiträge:

Die Synthesegrundlage der Stöber Partikel stammt aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Hermann A. Mayer. Die Forschungen zu den Vinyl-funktionalisierten Silicapartikeln bauen auf der Masterarbeit von Max Koch¹ auf.

Die Synthese der anisotropen Kern-Schale dumbbell Silicapartikel baut auf der Doktorarbeit von Dr. Farhad Jafarli² und der Publikation³ auf. In Zusammenarbeit mit Akanksha Dohare werden einige Ergebnisse in dieser Arbeit zitiert (Abbildung 47).

An der Hochschule Reutlingen wurde unter Betreuung des Autors ein Projekt Orientiertes Lernen (POL)-Projekt durchgeführt⁴. Teile dieser Arbeit werden in dieser Arbeit erwähnt. Ferner wird ein gemeinsames Projekt mit Dr. Dmytro Golovko in dieser Arbeit diskutiert.

Liste der akzeptierten Publikationen:

Urdl, K., Weiss, S., Brodbeck, B., Kandelbauer, A., Zikulnig-Rusch, E., Müller, U., Kern, W. Homogeneous, monodispersed furan-melamine particles performing reversible binding and forming networks. *European Polymer Journal* **2019**, *116*, 158-168. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.006>

Liste der eingereichten Publikationen:

Dohare, A., Swathi, S., Brodbeck, B., Mukherjee, A., Brecht, M., Kandelbauer, A., Schäffer, E., Mayer, H. A. Simultaneous Delivery of Curcumin and Quercetin with Anisotropic and Amphiphilic Mesoporous Core-Shell Silica Microparticles. *Scientific Reports*

Danksagung

Meinen Betreuern Herrn Prof. Dr. Hermann A. Mayer und Herrn Prof. Dr.-techn. habil. Andreas Kandelbauer danke ich sehr für die Aufnahme in die jeweiligen Arbeitskreise, die Bereitschaft zur Betreuung und Überlassung des Themas, die zahlreichen kompetenten Anregungen und Diskussionen und das hervorragende Arbeitsklima.

Bei Herrn Prof. Dr. Reiner Anwander möchte ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens dieser Arbeit bedanken. Bei Herrn Prof. Dr. Thomas Chassé bedanke ich mich für die Befassung mit dieser Arbeit für die Disputation.

Insbesondere bei Birgit Huhle und Christine Reiff möchte ich mich herzlich für die problemlose Bereitstellung des Laborplatzes und zahlreicher Geräte danken. Nicole Ninkov und Christine Huege danke ich für den unkomplizierten Zugang zu sämtlichen Chemikalien an der Hochschule Reutlingen.

Bei Tim Bäuerle, Tobias Drieschner, Ralf Koslik, Markus Schneider und Steffen Ullitsch möchte ich mich aufgrund der zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen sowie der schönen Zeit bedanken.

Dimitry Ordin danke ich besonders für seine tatkräftige Unterstützung bei den Laborarbeiten und der Auswertung von Versuchen während seines einjährigen Forschungsaufenthalts an der Hochschule Reutlingen.

Meinen Dank gilt Sabrina Etzel, Manuela Roder, Julia Rößler und Max Sturm für die Durchführung, Aufarbeitung und Analysierung der Synthesen im Rahmen des POL-Projektes.

Bei Stefanie Wagner bedanke ich mich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Für die Durchführung der BET-Messungen möchte ich mich bei Alexandros Mortis bedanken. Ashutosh Mukherjee und Prof. Dr. Brecht bin ich wegen der zahlreichen Aufnahmen der Raman-Spektren zu Dank verpflichtet. Bei Frau Nadler bedanke ich mich für die zahlreichen REM Messungen. Kiriaki Athanasopulu und Prof. Kemkemer danke ich für die ausführliche Einarbeitung in das REM Messgerät an der Hochschule Reutlingen und dessen unkomplizierten Zugang.

Bei Akanksha Dohare, Fabio Fait, Dr. Farhad Jafarli, Dr. Dennis Max Meisel, Tomasz Misztal, Julia Steinbach und Stefanie Wagner aus dem AK Mayer bedanke ich mich

sehr für die wertvolle Einarbeitung in die Thematik, zahlreichen Diskussionen und die schöne Zeit.

Meine Familie und meine Freunde haben mich während der Dissertation stets unterstützt und waren immer zur Stelle. Dafür möchte ich mich von ganzem Herzen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt dem Bundesland Baden-Württemberg für die finanzielle Förderung durch ein Stipendium im Rahmen des Landesförderprogramms zur Stärkung der HAW in Promotionsverfahren durch Förderung kooperativer (Einzel-)Promotionen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
1. Einleitung.....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	3
2.1. Sol-Gel-Prozess	3
2.2. Stöber Prozess.....	5
2.3. Nomenklatur der Siloxan-Spezies	7
2.4. Organisch-funktionalisierte Silicapartikel.....	8
2.5. Anisotrope Materialien	9
2.6. Mesoporöse Silicamaterialien	10
2.7. Statistische Versuchsplanung	13
3. Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln	17
3.1. <i>In-situ</i> Analyse des Stöber Prozesses.....	17
3.1.1. <i>In-situ</i> DLS und ζ -Potential	27
3.2. Fazit	34
3.3. Einfluss von Reaktionsparametern auf die Partikelgröße und –verteilung des Stöber Prozesses.....	35
3.3.1. Partikelgröße	35
3.3.2. Partikelgrößenverteilung	42
3.3.3. Prozessoptimierung	44
3.4. Einfluss von Elektrolyten auf die Partikelgröße	46
3.4.1. Vergleich der Salze.....	51
3.5. Schlussfolgerung.....	53
4. Vinyl-funktionalisierte Silicapartikel.....	55
4.1. Einfluss der Prozessparameter auf die Partikelgröße	55
4.2. Einfluss der Prozessparameter auf die Partikelgrößenverteilung.....	60
4.3. Einfluss der Prozessparameter auf die Partikelmorphologie	61
4.4. Charakterisierung der Partikel.....	63
4.5. Wachstumsprozess und Bildungsmechanismus der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel	67
4.6. Schlussfolgerung.....	73
5. Anisotrope dumbbell Kern-Schale Silicapartikel	75
5.1. Verfahrenstechnische Optimierung der Hochskalierung am Reaktionskalorimeter	75
5.2. Charakterisierung der dumbbell Partikel	80

5.3.	Wachstumsprozess	83
5.4.	Schlussfolgerung	87
6.	Experimenteller Teil	89
6.1.	Chemikalien und Materialien	89
6.2.	Allgemeine Arbeitsmethoden	89
6.3.	Analytische Messungen	90
6.4.	Synthesen	96
6.4.1.	Stöber Prozess	96
6.4.1.1.	Statistische Versuchsplanung Kapitel 3.1.1	96
6.4.1.2.	Statistische Versuchsplanung Kapitel 3.3.1	97
6.4.1.3.	Statistische Versuchsplanung Kapitel 3.4 und 3.4.1	99
6.4.2.	Synthese der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel	105
6.4.3.	Synthese der anisotropen dumbbell Kern-Schale Partikel	106
7.	Zusammenfassung	107
8.	Literaturverzeichnis	110
9.	Anhang	121
9.1.	Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln	121
9.2.	Vinyl-funktionalisierte Silicapartikel	139
9.3.	Anisotrope Kern-Schale dumbbell Silicapartikel	142

Abkürzungsverzeichnis

ANOVA	Varianzanalyse (engl. analysis of variance)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
bzgl.	bezüglich
CCD	Central Composite Design
CMC1/2	erste bzw. zweite kritische Mizellenkonzentration (engl. Critical Micelle Concentration)
CP	Zentralpunkt (engl. Central Point)
CP/MAS	Cross Polarization Magic-Angle Spinning
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
δ	Deformationsschwingung
DKS	dumbbell Kern-Schale (Partikel)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DoE	statistische Versuchsplanung (engl. Design of Experiments)
DRIFT	Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (engl. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)
EtOH	Ethanol
E(551)	zugelassene Lebensmittelzusatzstoffe (E = Europa)
HAW	Hochschule für Angewandte Wissenschaften
HPDEC	<i>High-Power Decoupling</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (engl. High Performance Liquid Chromatography)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
KS	Kern-Schale (engl. core-shell (CS))
LF _M	Maximalleitfähigkeit
MCM	Mobil Composition of Matter
MeOH	Methanol
MTMS	Methyltrimethoxysilan
MPTMS	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OVAT	One-Variable-at-a-Time
O/W	Öl-in-Wasser (Emulsion)
P _F	hexagonale Flüssigkeitsphase
POL	Projekt orientiertes Lernen
R	organischer Rest
R ²	Bestimmtheitsmaß
RC1e	Reaktionskalorimeter (Mettler Toledo)
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	revolutions per minute (Umdrehungen pro Minute)
s	Standardabweichung
S _N 2	nukleophile Substitution bimolekularer Art
tan LF	Leitfähigkeitssteigung (tangens)
tan PG	Steigung des Partikelwachstums (tangens)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
T _i	Induktionsperiode
TMOS	Tetramethoxysilan
v	Valenzschwingung
VTMS	Vinyltrimethoxysilan

1. Einleitung

Silicium ist mit einem Massenanteil von ca. 26 % eines der am häufigsten vorkommenden Elemente in der Erdhülle⁵ und in der Regel in Form von Silikaten bzw. Siliciumdioxid (Silica) gebunden. Siliciumdioxid liegt dabei amorph oder kristallin vor und zeichnet sich durch seine mechanische, chemische und thermische Stabilität aus⁶. Silica wird prinzipiell mittels der Flammenhydrolyse, der Fällung von Wasserglas oder des Sol-Gel-Prozesses^{7,8} hergestellt.

SiO₂ besitzt ein breites Anwendungsspektrum in Additiven⁹, in der Zahnpasta¹⁰, als Korrosionsschutz¹¹, Adsorptionsmittel⁷, Dispergiermittel⁷, als Nahrungsergänzungsmittel (E551)¹², in Antireflexbeschichtungen¹³, in der Katalyse¹⁴, Diagnostik¹⁵ oder Pigmenten¹⁶. Ferner setzte sich Silica zum bedeutendsten Packungsmaterial in der Säulen-Flüssigkeitschromatographie durch¹⁷. Aufgrund der Biokompatibilität und geringen Toxizität wird Silica mittlerweile auch in der Biotechnologie u.a. als Arzneimittelträger (drug carrier) eingesetzt¹⁸⁻²².

Die Synthese von Silicapartikeln im Nano- und Mikrometerbereich ist im Hinblick auf definierte Partikelgrößen bei möglichst kleiner Partikelgrößenverteilung bereits im hohen Maße etabliert. Doch die Anforderungen an Nano- und Mikropartikel als Anwendung für moderne Applikationen steigen ständig. Ferner setzen neuartige Entwicklungen in der Technologie und Medizin Silicapartikel mit unterschiedlichen Topologien und Morphologien voraus²³. Die gesteigerten Maßstäbe an die Synthesen können dabei durch den Einsatz der statistischen Versuchsplanung (DoE, Design of Experiments) effizient gestaltet werden.

Der Sol-Gel-Prozess stellt ein allgemeines Verfahren zur Synthese von anorganischen respektive anorganisch/organischen Materialien mit oxidischer Grundstruktur dar⁸. Mittels Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen entsteht im ersten Schritt eine kolloidale Suspension von Partikeln im Nanometerbereich (Sol), welche sich im zweiten Schritt zu einem dreidimensionalen Netzwerk zusammenschließen (Gel). Die Synthese von Silicapartikeln unterscheidet sich dabei durch zwei unterschiedliche Verfahren: dem säure- und basen-katalysierten Sol-Gel-Prozess.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der basenkatalysierten Synthese und Charakterisierung von Silicapartikeln unterschiedlicher hierarchischer Strukturen mittels des Sol-Gel-Prozesses.

Ein Teil dieser Arbeit widmet sich der Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln durch den Stöber Prozess²⁴. Im Vordergrund steht die systematische Ermittlung der Einflüsse ausgewählter Reaktionsparameter auf die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung der Silicapartikel.

In einem zweiten Teil dieser Arbeit sollen Vinyl-funktionalisierte Silicapartikel unterschiedlicher Morphologien und Partikelgrößen synthetisiert werden. Mittels der statistischen Versuchsplanung sollen signifikante Einflüsse von Reaktionsparametern auf die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelmorphologie detektiert und diskutiert werden.

Ein dritter Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese anisotroper, amphiphiler dumbbell Kern-Schale (DKS) Silicapartikel. Ziel ist die Etablierung einer reproduzierbaren Synthesemethode. Ferner sollen die Partikel umfassend charakterisiert werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Sol-Gel-Prozess

Typische verwendete Prekursoren²⁵ zur Synthese von Silicapartikeln mittels des Sol-Gel-Prozesses sind Tetramethoxysilan (TMOS) oder Tetraethoxysilan (TEOS). Die simultan ablaufende Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen kann dabei auf drei Reaktionen reduziert werden (Abbildung 1)²⁶.

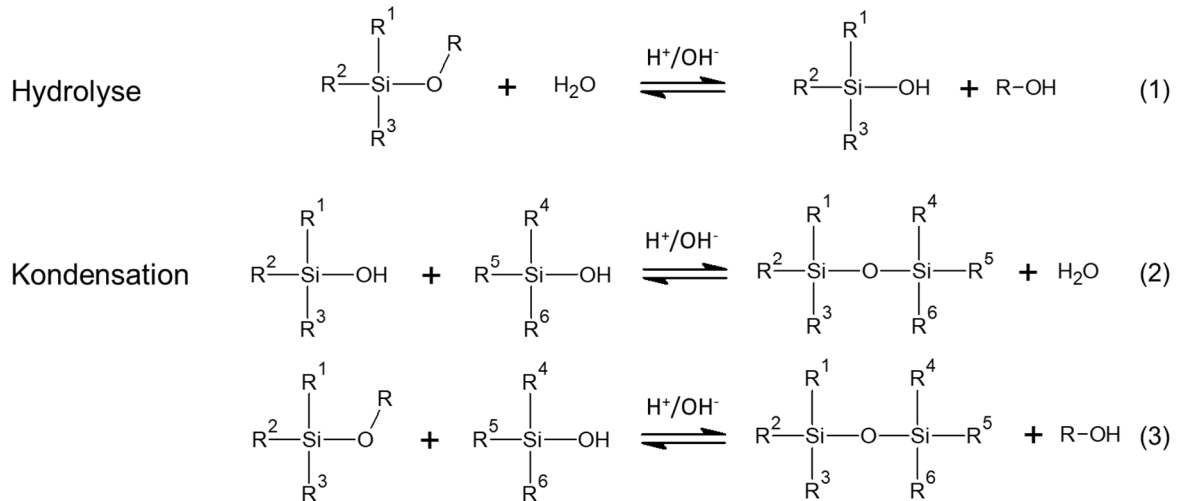


Abbildung 1: Hydrolyse (1) und Kondensation ((2) und (3)) von Alkoxysilanen; R = Alkyl; R¹⁻⁶ = Alkoxy, Alkyl, OH, OSi oder O⁻

Grundsätzlich laufen die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen langsam ab²⁷, Säuren und Basen katalysieren die Reaktion allerdings erheblich^{27,28}.

Bei der säurekatalysierten Hydrolyse wird mittels der Protonierung einer Alkoxygruppe des Silans die Elektrophilie des Si-Atoms gesteigert^{27,29}. Im zweiten Schritt wird die Silanol-Gruppe mittels eines nukleophilen Angriffs eines Wasser-Moleküls und nachfolgender Deprotonierung gebildet²⁸. Die Kinetik der Hydrolyse sinkt mit steigender Alkylkettenlänge des Silans^{29,30} und steigendem Hydrolysegrad²⁵. Die Kondensation zwischen zwei Silanol-Molekülen resultiert aus der zügigen Protonierung einer Silanol-Gruppe und der langsam ablaufenden nukleophilen Substitution durch ein weiteres Silanol-Molekül²⁸.

Die basenkatalysierte Hydrolyse verläuft über einen S_N2-Mechanismus^{28,31}. Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt dabei mit steigendem Hydrolysegrad aufgrund der sinkenden sterischen Hinderung und der steigenden Elektrophilie des Si-Atoms zu²⁵. In der nachfolgenden Kondensation greift ein deprotoniertes Silanol-Molekül das Alkoxysilan an und bildet eine Siloxan-Bindung^{28,32}. Eine detaillierte Diskussion zu den

mechanistischen Abläufen der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen findet sich hier³³. Die Kondensation von Monomeren startet bereits kurz nach der Hydrolyse der ersten Alkoxygruppen der Tetraalkoxysilane³⁴. Der Einsatz eines alkoholischen Lösemittels und Silans mit unterschiedlichen Alkylketten führt zu einer Substitution des Alkylrests des Silans durch den Alkylrest des Lösemittels²⁷.

Die nachfolgende Abbildung beschreibt qualitativ die Kinetik der Hydrolyse und Kondensation in Abhängigkeit des pH-Werts (Abbildung 2)³⁵.

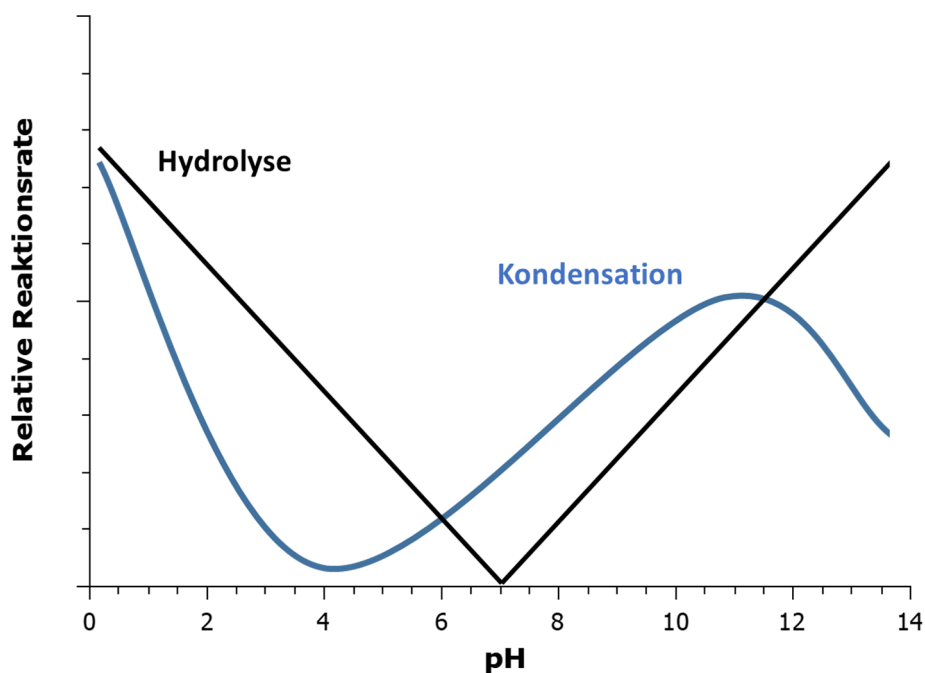


Abbildung 2: Relative Reaktionsraten bzgl. der Hydrolyse und Kondensation in Abhängigkeit des pH-Werts³⁵

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Sol-Gel-Prozesses in sauren Medien ist die Kondensationsreaktion. Es entstehen vorrangig leicht vernetzte Netzwerke²⁵ aufgrund der favorisierten Kondensation von protonierten Silanolen mit weniger sauren Silanol-Gruppen²⁷. In basischen Medien stellt die Hydrolyse den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Dabei entstehen insbesondere stark vernetzte Polymere bzw. Polymerpartikel²⁵ aufgrund der bevorzugten Kondensation deprotonierter Silanole mit möglichst sauren Silanol-Gruppen²⁷.

Die Partikel werden entsprechend ihrer Größe in Nano- (100 nm – 1 nm), Submikrometer- (1 µm – 100 nm) und Mikrometerpartikel (<100 µm – 1 µm) klassifiziert³⁶.

2.2. Stöber Prozess

Der Stöber Prozess stellt eine spezielle Form des Sol-Gel-Prozesses dar. 1968 entwickelten Stöber et al. ein Verfahren für die kontrollierte Synthese von monodispersen, unporösen und sphärischen Silicapartikeln in einem Größenbereich von $0,05 \mu\text{m}$ bis $2,0 \mu\text{m}$ ²⁴. Das Verfahren basiert auf der ammoniakkatalysierten Hydrolyse von TEOS und konsekutiver Kondensation in Gegenwart von Ethanol als Lösemittel²⁴.

Es existieren zahlreiche Arbeiten in der Literatur, die sich mit den Auswirkungen der Reaktionsbedingungen auf die Partikelgröße befassen. Aufgrund der häufig nicht übereinstimmenden Konzentrationsbereiche der Edukte sind diese Ergebnisse jedoch nicht direkt miteinander vergleichbar. Die nachfolgenden Aussagen sind deshalb allgemein gehalten. Im Anhang werden beispielhaft von unterschiedlichen Publikationen die Versuchsräume dreidimensional dargestellt und die Diskrepanzen in den Einstellungen der Reaktionsparameter visualisiert (Anhang Abbildung 52)⁴.

Mit steigender Ammoniakkonzentration^{24,37,38}, Wasserkonzentration^{39,40} und Kettenlänge des Alkylrests des Alkoxysilans²⁴ bzw. Alkohols²⁴ sowie in Gegenwart von Leitsalzen^{41,42} entstehen prinzipiell größere Partikel. Hohe Temperaturen führen zu geringeren Partikelgrößen^{43,44}. Die zu Beginn eingestellten Reaktionsbedingungen beeinflussen die resultierende Partikelgröße und -verteilung sowie deren Eigenschaften signifikant. Dabei reagiert das Gemisch empfindlich auf Veränderungen.

LaMer et al.⁴⁵ und Bogush et al.⁴⁶ postulierten unterschiedliche Auffassungen zum Wachstumsprozess der Silicapartikel. In dem Wachstumsmodell von LaMer et al.⁴⁵ resultiert die progressive Hydrolyse des Prekursors in der schrittweisen Zunahme der hydrolysierten Monomerkonzentration (Abbildung 3). Die Überschreitung der kritischen Übersättigungskonzentration (c^*) induziert die sogenannte Keimbildung, in welcher Keime aus niedermolekularen Siloxanen gebildet werden. Dieser Zeitpunkt wird als Induktionszeit definiert. Die Keimbildungsphase endet mit der Unterschreitung der kritischen Übersättigungskonzentration der niedermolekularen Siloxanen. Die sukzessive Kondensation von hydrolysierten TEOS-Molekülen an den Keimen generiert Partikelwachstum^{45,47,48}. Sofern die kritische Übersättigungskonzentration nicht erneut überschritten wird, bilden sich keine neuen Keime aus. Das

Partikelwachstum führt zu einem kontinuierlichen Abfall der Monomerkonzentration, bis die Gleichgewichtskonzentration c_s erreicht wird.

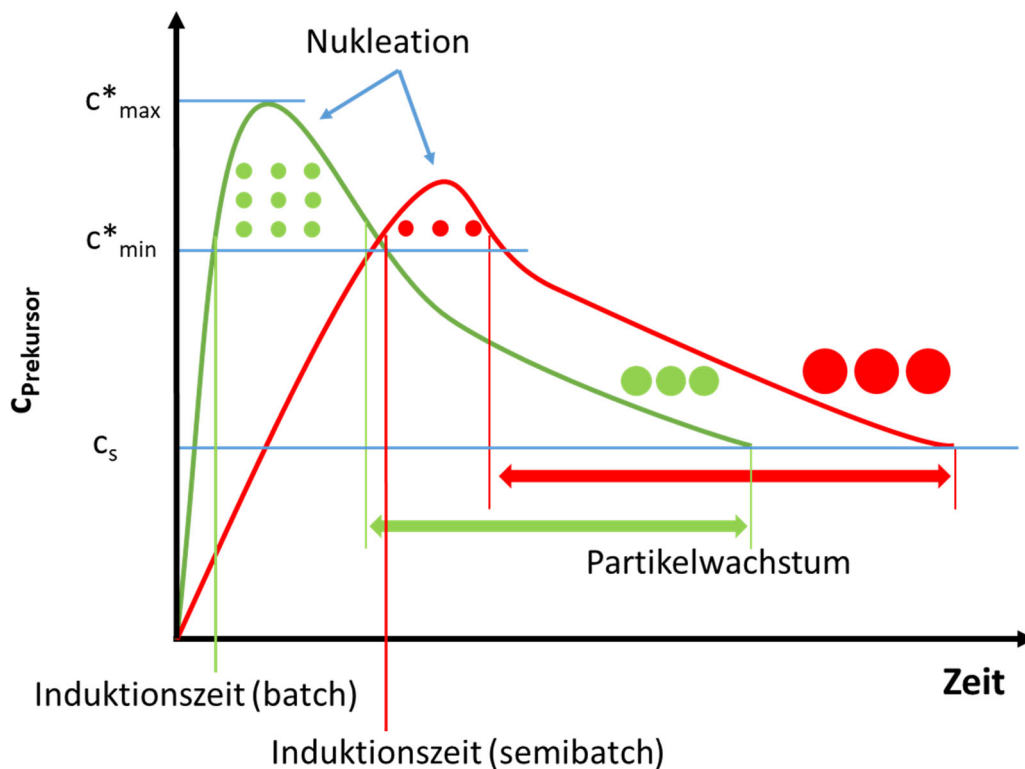


Abbildung 3: Vergleich der Konzentrationen des aktivierten Monomers zwischen batch- und semibatch-Verfahren mit c_s = Gleichgewichtskonzentration und c^*_{min} bzw. c^*_{max} = minimale/maximale kritische Übersättigungskonzentration^{45,49}

Der Mechanismus von Bogush und Zukoski beruht auf einer permanenten Aggregation von Silicapartikeln⁴⁶. Giesche et al. vermutet zu Beginn der Synthese eine Partikelaggregation. Mit zunehmender Reaktionsdauer dominiert die Addition von Präkursoren an Partikeln⁵⁰.

Typische Syntheseverfahren stellen das batch- und semibatch-Verfahren dar (Abbildung 3). Im batch-Verfahren werden zu Beginn der Synthese der Reaktionslösung sämtliche Edukte vollständig zugesetzt. Im semibatch-Verfahren wird der Reaktionslösung der Präkursor mittels einer Dosiereinrichtung temporär zudosiert. Die Zudosierung resultiert in größeren Partikeln mit einer engeren Partikelgrößenverteilung im Vergleich zum batch-Verfahren unter identischen Reaktionsbedingungen⁴⁹. Eine ausreichend geringe Dosierrate stellt sicher, dass die kritische Übersättigungskonzentration nicht erneut überschritten wird. Die erneute

Überschreitung der Übersättigungskonzentration induziert weitere Keimbildungsphasen und führt zu bimodalen Partikelgrößenverteilungen (Abbildung 3).

2.3. Nomenklatur der Siloxan-Spezies

Abhängig von der Funktionalität werden die Siloxan-Gruppen in M, D, T und Q Gruppen spezifiziert (Abbildung 4)⁵¹. In den tetrafunktionalen Q-Gruppen ist das Siliciumatom tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben und erzeugt damit dreidimensionale Strukturen. Die trifunktionalen T-Gruppen bildet bis zu drei Siloxan-Bindungen aus. Difunktionelle D-Gruppen bilden eine Kette. Die M-Gruppe stellt eine monofunktionelle Gruppe dar, welche Dimere ausbildet⁵¹. Die Unterscheidung der Gruppen erfolgt mittels ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie^{51,52}.

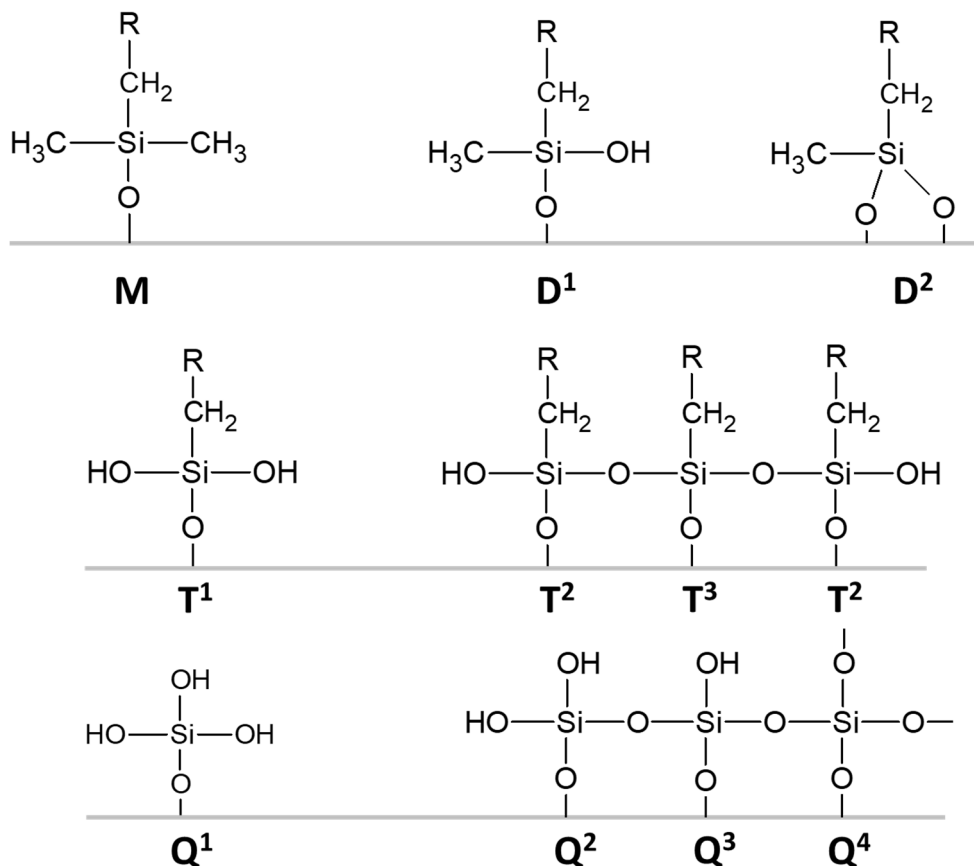


Abbildung 4: Nomenklatur der unterschiedlichen Siloxan-Gruppen am Partikel

2.4. Organisch-funktionalisierte Silicapartikel

Während der Stöber Prozess die Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln in einem Partikelgrößenbereich von 0,05 µm bis 2,0 µm ermöglicht²⁴, wurden in letzter Zeit zahlreiche neue Synthesewege publiziert, um organisch-funktionalisierte Silicapartikel zu synthetisieren. Die Substitution von Tetraethoxysilan durch organische Alkoxysilane führt zu einer kovalenten Integration organofunktioneller Gruppen in den Silicapartikeln. Organisch-funktionalisierte Silicapartikel werden unter anderem in kolloidalen photonischen Kristallen⁵³, Biosensoren⁵⁴, als Adsorptionsmaterialien für Schwermetalle⁵⁵ und in biomedizinischen Anwendungen wie in der Mehrfarbenbildgebung⁵⁶ oder als antimikrobielle organische Beschichtung⁵⁷ eingesetzt.

Üblicherweise wird die Synthese anorganisch/organischer Silicapartikel mittels Templaten^{58–61} oder der Emulsionspolymerisation⁶² realisiert. Die Ansätze besitzen diverse Nachteile wie zum Beispiel die sequentielle Ausführung nötiger Zwischenschritte sowie die Verwendung zahlreicher Chemikalien. Die Synthese von organisch-funktionalisierten Silicapartikeln mittels „Eintopf“-Synthesen und die Substitution organischer Lösemittel durch Wasser haben deshalb in letzter Zeit an Aufmerksamkeit gewonnen^{53,63–67}.

Typische Prekursoren sind 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS)^{66,67} oder Vinyltrimethoxysilan (VTMS)⁵³. Die Synthese von himbeer- bzw. golfball-artigen organisch-funktionalisierten Silicapartikeln stellt einen interessanten Trend zur Entwicklung nicht-sphärischer Partikel dar^{62,64,65,68–72}.

Zhou et al. synthetisierten organisch-funktionalisierte Silicapartikel in wässrigen Lösungen mittels Hydrolyse und Co-Kondensation von Methyltrimethoxysilan (MTMS) und TEOS in Gegenwart von Ammoniak als Katalysator⁶⁴. Dabei entstehen golfball-artige organisch-funktionalisierte Silicapartikel im Mikrometerbereich. Yang et al. entwickelten eine Synthese von organisch-funktionalisierten Silicapartikeln in wässriger Lösung in Gegenwart von VTMS und TEOS⁶⁵. Mittels der Variation des VTMS:TEOS Verhältnisses und der Ammoniakkonzentration entstehen sphärische, golfball-artige oder schalenförmige Partikel⁶⁵. Zhou et al.⁶⁴ und Yang et al.⁶⁵ schlugen jeweils unterschiedliche Mechanismen zur Bildung der golfball-artigen Morphologie vor. Zhou et al. führt die Ausbildung der golfball-artigen Morphologie auf die Ostwald-

Reifung zurück⁶⁴. Aufgrund der zügigeren Hydrolyse von TEOS im Vergleich zu MTMS unter identischen Bedingungen⁷³ bilden sich im ersten Schritt Aggregate aus TEOS. MTMS kondensiert konsekutiv an den Aggregaten zu Polymethylsilsesquioxan.

Der hydrophilere innere Silica-Kern migriert über die Zeit an die Wasserphase, während das hydrophobere Polymethylsilsesquioxan in den Kern diffundiert, um die hohe Oberflächenenergie zu eliminieren. Dabei ändert sich die Partikelmorphologie von einer sphärischen Form zu einer golfball-artigen Form⁶⁴. Die Konvertierung in die golfball-artige Morphologie reduziert die finale Partikelgröße⁶⁴.

Die ausschließliche Kondensation von TEOS respektive MTMS generiert keine golfball-artigen Partikel. Aufgrund der zügigen Hydrolyse und Kondensation von TEOS entstehen schnell kleine, sphärische Partikel. Bei der Hydrolyse und Kondensation von MTMS entstehen größere Partikel im Vergleich zur Co-Kondensation von MTMS und TEOS⁶⁴.

Yang et al. führt die Ausbildung der golfball-artigen Morphologie auf divergente Hydrolyse- und Kondensationsraten zwischen TEOS und VTMS zurück. Mit progressiver Reaktionszeit erhöht sich sukzessive der Kondensationsgrad im Inneren des Partikels. An der Grenzfläche des inneren Teils zum äußeren Teil des Partikels, welcher zu Beginn der Reaktion einen höheren Kondensationsgrad aufweist, baut sich folglich ein Druck auf. Die Überschreitung des kritischen Druckwerts generiert die golfball-artige Oberfläche⁶⁵.

2.5. Anisotrope Materialien

Monodisperse, sphärische Partikel finden Anwendung in der Diagnostik, Chromatographie oder in der Medizin^{15,74–76}. Nachfolgende Modifizierungen der Partikel implementieren zusätzliche isotrope Eigenschaften⁷⁷ und erweitern den Anwendungsradius. Die Herstellung komplex aufgebauter Partikel gewinnt jedoch zunehmend an Bedeutung. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Integration anisotroper Eigenschaften und der Aufbau multipler Morphologien. Anisotrope Moleküle besitzen unterschiedliche Eigenschaften, welche in verschiedene räumlich orientierte Richtungen wirken, wie zum Beispiel dessen Polarität, chemische Zusammensetzung, oder Ladung³⁶. Anisotrope Partikel können grundsätzlich wie folgt eingeordnet werden (Abbildung 5)⁷⁸:

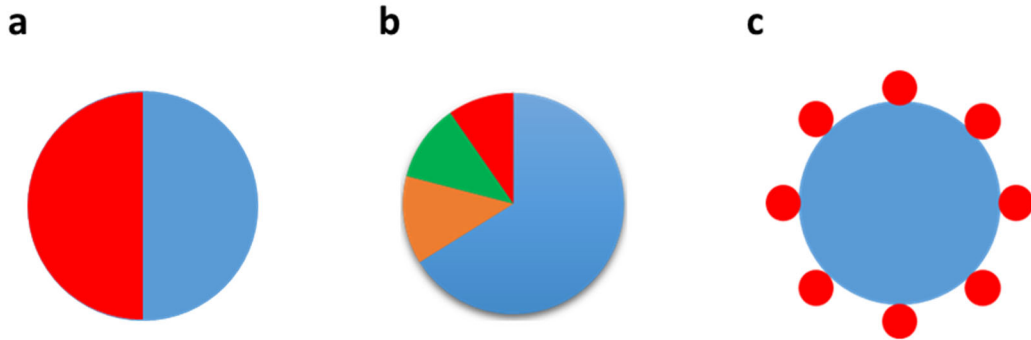


Abbildung 5: (a) Patchy Partikel, (b) Multikompartiment Partikel und (c) Janus Partikel ⁷⁸

Patchy Partikel weisen auf der Oberfläche Bereiche auf, welche anisotropisch wirken⁷⁹. Multikompartiment Partikel sind aus mehreren strukturell unterschiedlichen Domänen aufgebaut. Janus Partikel besitzen zwei separierte Domänen. Die Kombination der unterschiedlichen Klassifizierungen ergibt „Patchy-Janus Partikel“ bzw. „Patchy-Multikompartiment Partikel“⁷⁸. Die Integration anisotroper Eigenschaften erfolgt über einen chemisch unterschiedlichen Aufbau oder der Oberflächenmodifizierung von Materialien⁷⁹. Janus Partikel werden gewöhnlich mittels Templaten, Elektrosponning oder Pickering-Emulsionen hergestellt^{36,77,78,80}. Potentielle Einsatzgebiete sind Stabilisatoren in Emulsionen, wasserabweisendes Material, in Katalysatoren, optische Sensoren, in schaltbaren Anzeigevorrichtungen oder der Medizin^{36,77,81,82}.

2.6. Mesoporöse Silicamaterialien

Kern-Schale (KS, engl. core-shell) Partikel bestehen grundsätzlich aus einem nichtporösen Kern und einer porösen Schale⁸³. Dabei existiert ein Unterschied in der Morphologie zwischen dem Kern und der Schale. Kern-Schale Partikel lassen sich wie folgt klassifizieren⁸³: Anorganisch-anorganisch, organisch-organisch und Hybridmaterialien (anorganisch-organisch und organisch-anorganisch).

Dabei lässt sich die Porosität mittels der Porengröße nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) wie folgt einteilen: makroporös (>50 nm), mesoporös (50 nm – 2 nm) und mikroporös (<2 nm)⁸⁴. Eine bekannte Gruppe hierarchischer mesoporöser Silicamaterialien stellt die Mobile Composition of Matter (MCM) Familie dar. MCM 41 Materialien besitzen zweidimensionale hexagonale Strukturen, MCM 48 Materialien sind dreidimensional kubisch strukturiert^{85,86}. Die synthetisierten MCM 41 Materialien haben in der Regel eine Porengröße von 2 nm⁸⁷. Die Porengröße lässt sich

durch die Wahl geeigneter Template respektive Additive steuern^{86,88,89}. Grundsätzliche Applikationen von MCM 41 Materialien befinden sich in der Chromatographie, Katalyse und dem Ionenaustausch^{90–92}.

In der templatbasierten Synthese von MCM 41 Materialien wird zwischen mehreren Ansätzen unterschieden: Der Anordnung von niedermolekularen Silica-Oligomeren an Tensiden^{87,93}, der Einlagerung von Tensiden in Schichtsilikaten⁹⁴ und dem sogenannten „Etching-Prozess“⁹³. Beliebte Silica-Quellen sind TEOS oder Silikate^{86–88,95}. Als Tensid fungiert häufig Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). CTAB bildet dabei in einem binären System mit Wasser konzentrationsabhängig unterschiedliche Phasen aus. Die gelösten CTAB-Moleküle aggregieren oberhalb der ersten kritischen Mizellenkonzentration ($CMC_1 \ 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^{96–98} zu Mizellen. Die Überschreitung der zweiten kritischen Mizellenkonzentration ($CMC_2 \text{ ca. } 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^{99–101} resultiert in einer Akkumulation von CTAB-Molekülen aufgrund der Reduktion der Wechselwirkungen zwischen CTAB und Wasser zu anisometrischen Stäbchen, indem CTAB-Moleküle sich zu einer zylindrischen Struktur anordnen¹⁰². Die Bildung einer hexagonalen Flüssigphase (P_F) setzt Massenkonzentrationen oberhalb 20 % voraus^{99,103}. Die unterschiedlichen Phasen implizieren verschiedene Abläufe zur Bildung der MCM 41 Strukturen in Abhängigkeit der CTAB-Konzentration. Das Modell von Monnier et al. beschreibt die Bildung von MCM 41 Strukturen auf Basis des kooperativen Ladungsdichte-Ausgleichs in Anwesenheit von CTAB-Mizellen ($CMC_1 < [CTAB] < CMC_2$)¹⁰⁴. Die mittels starker, ionischer Wechselwirkungen stabilisierten Mesophasen aus kationischen Tensiden und der Silica-Quelle präzipitieren und kondensieren zu lamellaren Mesophasen. Die Tenside lagern sich dabei horizontal an die lamellare Mesophase an. Die graduelle Kondensation der Silica-Quelle verringert die Ladungsdichte der Silica-Polyanionen. Um die Ladungsdichtekompensation mit den kationischen Tensiden weiter aufrechtzuerhalten, wandeln sich die lamellaren Schichten in eine hexagonale Struktur um¹⁰⁴. Das Modell von Chen et al. setzt anisometrische Aggregate ($[P_F] > [CTAB] > CMC_2$) voraus. Aufgrund starker ionischer Wechselwirkungen zwischen den kationischen, anisometrischen Stäbchen und der Silica-Quelle werden die anisometrischen Stäbchen mit 2-3 Monolagen der Silica-Quelle umhüllt⁹⁵. Die spontane Entstehung der hexagonalen Strukturen basiert auf der Kondensation der Silica-Quelle unterschiedlicher anisometrischer Aggregate⁹⁵. Das Modell von Steel et al. basiert auf der Anwesenheit von Flüssigkeitskristallen in Lösung ($[CTAB] > [P_F]$)⁸⁸.

Die Auflösung der Silica-Quellen in der wässrigen Lösung fördert die Organisation als hexagonale Mesophase. Die Silica-Quelle ordnet sich in Schichten an, zwischen denen die Mesophasen interkalieren. Die Alterung der Schichten führt zu einer Kräuselung und zu hexagonalen Strukturen⁸⁸.

Mittels des templatbasierten „Etching-Prozesses“ werden aus sphärischen Silicapartikeln mesoporöse Kern-Schale Silicapartikel mit einer Porengröße von ca. 2,5 nm¹⁰⁵ erzeugt. Die Anwendung von *n*-Tridecan als Quellmittel erhöht die Porengröße auf ca. 5 nm¹⁰⁶.

Eine wässrige CTAB Lösung ($CMC1 < [CTAB] < CMC2$) wird dazu bei 90 °C mit Silicapartikeln, *n*-Tridecan und Ammoniak versetzt. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird der „Etching-Prozess“ induziert^{105–108}. Niedermolekulare Silica-Oligomere werden von der Partikeloberfläche gelöst und bilden eine innere Schale mit wurmlochähnlichen Poren. Der Auflösungsprozess wird durch die Fähigkeit der kationischen CTAB-Moleküle, an der negativ geladenen Partikeloberfläche in Form von Mizellen zu adsorbieren, beschleunigt¹⁰⁵. Ferner verlangsamt die Adsorption der Mizellen wahrscheinlich den sukzessiven Schrumpfungsprozess¹⁰⁶. Die gelösten, niedermolekularen Silica-Oligomere kondensieren templatunterstützt mittels der CTAB-Mizellen auf der Partikeloberfläche nahe der Auflösungsseite und bilden eine Schale aus hexagonalen und radial orientierten Poren des Typs MCM 41. *n*-Tridecan akkumuliert in den CTAB-Mizellen und vergrößert folglich die Porengröße. Die Kinetik des Auflösungs- und Wiederausfällungsprozesses wird durch die Konzentrationen aller beteiligten Inhaltsstoffe sowie durch zugesetzte Quellmittel und Salze gesteuert^{105,109}. Durch die Reaktionszeit wird das Kern-Schale Verhältnis beeinflusst¹⁰⁶.

Die präzise Einstellung der Rührgeschwindigkeit resultiert in der Ausbildung von anisotropen dumbbell KS Partikeln aus dem isotropen, sphärischen Pendant³. Während der Synthese wird simultan zur Ausbildung des Kern-Schale Partikels auf der Oberfläche des Partikels eine zweite Hemisphäre aus Silica mittels des Sol-Gel-Prozesses aufgebaut³. Die zweite Hemisphäre besitzt eine hohle Kavität, in welche Moleküle diffundieren und akkumulieren³.

2.7. Statistische Versuchsplanung

Studien werden typischerweise mit der „one-variable-at-a-time“ (OVAT) Methode durchgeführt. Prozessparameter werden einzeln konsekutiv variiert, bis vermeintlich optimale Ergebnisse erzielt werden^{110–112}. Die Anwendung der OVAT-Methode besitzt zahlreiche Nachteile. Das gesuchte Optimum wird lediglich zufällig erreicht, weiterhin setzt es eine hohe Versuchsanzahl voraus (Abbildung 6a). Ferner führt, unter identischem Versuchsdesign und geringfügigen Änderungen der Prozessparameter bei ansonsten konstanten Versuchsbedingungen, die Nichtbeachtung der Wechselwirkungen häufig zu ambivalenten Ergebnissen^{113–115}. Die statistische Versuchsplanung (DoE, Design of Experiments) stellt eine universelle Methode zur systematischen Ermittlung von Evidenzen zwischen Prozessparametern und Zielvariablen dar. Für jeden Prozessparameter wird eine niedrige (-1) und eine hohe (+1) Einstellgröße äquidistant festgelegt und diese systematisch variiert, bis jede Einstellkombination durchgeführt wurde^{113–115}. Die Angabe der Prozessparametereinstellungen mittels „+1“ respektive „-1“ entspricht dabei der kodierten Einheitenschreibweise. Die kodierten Einheiten sind dimensionslos und erleichtern die Diskussion der Ergebnisse. Die Varianzanalyse (ANOVA, analysis of variance) ermittelt mathematisch ein Modell, welches die Zielvariable als Funktion der Prozessparameter darstellt. Dazu wird unter anderem eine kodierte Gleichung erstellt, mit welcher innerhalb des Versuchsraums der gewünschte Wert der Zielvariable ermittelt werden kann. Statistisch signifikante Prozessparameter und potenzielle Wechselwirkungen werden in das Modell integriert. Wechselwirkungen treten auf, wenn der Einfluss eines Prozessparameters auf die Zielvariable signifikant von der Einstellgröße eines weiteren Prozessparameters abhängt. Zur Verifizierung linearer Kausalitäten werden sogenannte Zentralpunkt (CP, center point) –Versuche durchgeführt. In Abbildung 6b wird schematisch ein 2^3 vollfaktorieller Versuchsplan inklusive Zentralpunktversuch abgebildet.

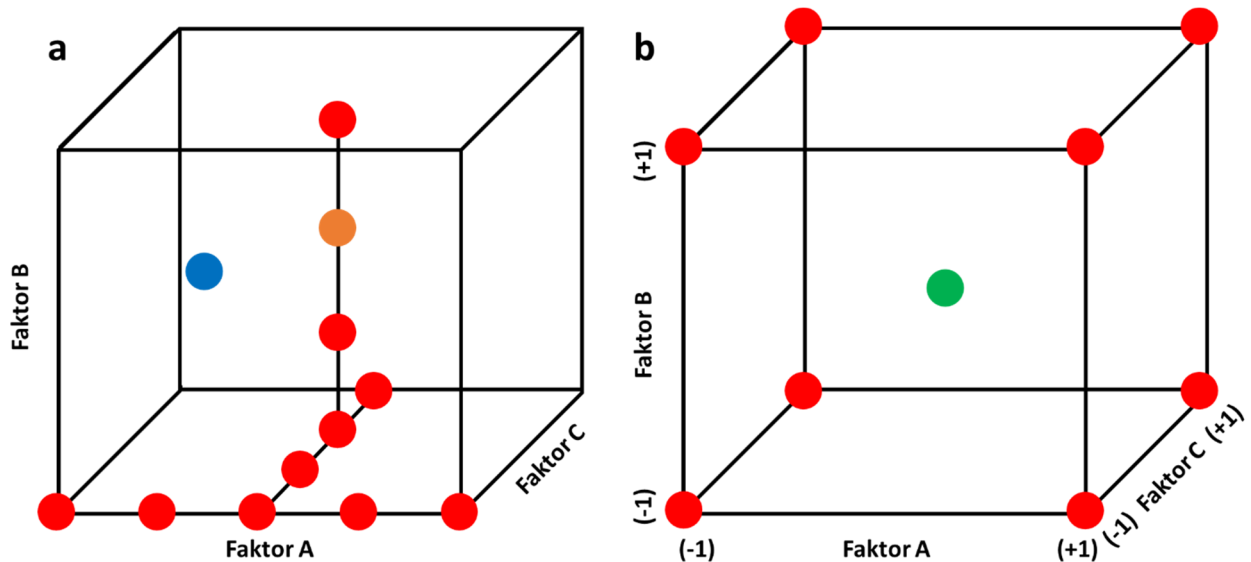


Abbildung 6: (a) Vorgehensweise der OVAT-Methode mit drei Faktoren, dem vermeintlichen Optimum (orangener Kreis) und dem tatsächlichen Optimum (blauer Kreis) und (b) 2³-vollfaktorieller Versuchsplan inklusive Zentralpunktversuch (grüner Kreis)

Ein Nachteil der statistischen Versuchsplanung ist der steigende Versuchsumfang mit zunehmender Anzahl an Prozessparametern. In der Praxis werden deshalb häufig teilfaktorielle Versuchspläne durchgeführt, um die Versuchsanzahl erheblich zu reduzieren. Die verringerte Auflösung führt zu Vermengungen von Effekten, die die Aussagekraft des Modells reduzieren¹¹⁵.

Häufig liegt zwischen den Prozessparametern und Zielvariablen ein linearer Zusammenhang zugrunde. Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen der Zentralpunktversuche und der statistischen Vorhersage des Modells bezüglich den Zentralpunkteinstellungen legen quadratische Zusammenhänge nahe. Der statistische Versuchsplan wird dafür auf ein „central composite design“ (CCD) erweitert. Grundlage des CCD ist ein zweistufiger Versuchsplan¹¹⁶, bei dem ausgehend von den Zentralpunktversuchen die einzelnen Prozessparameter jeweils diametral variiert werden. Dabei gehen die resultierenden Einstellungen der Prozessparameter um den Wert des Faktors α über die niedrige und hohe Einstellgrößen (+1/-1) hinaus¹¹⁵.

Das CCD ermöglicht die Ermittlung von quadratischen Kausalitäten zwischen den Prozessparametern und den Zielvariablen. Die Benennung der Experimente in dieser Arbeit erfolgt mittels der Yates-Nomenklatur. Für ein Beispiel wird auf die Bezugsquelle¹¹⁷ verwiesen. Eine detaillierte Erläuterung der Yates-Nomenklatur befindet sich in Kapitel 6.3 (Tabelle 11).

Der Einfluss von Prozessparametern auf die Partikelgröße von Silicapartikeln mittels des Stöber Prozesses wurde bereits mit der statistischen Versuchsplanung (Tabelle 1) untersucht^{37,38,41,49,118–125}. Die eckigen Klammern implizieren die Ermittlung des Einflusses der jeweiligen Prozessparameterkonzentration auf die Partikelgröße. Die bereits durchgeführten Versuchspläne konzentrieren sich bevorzugt auf die Synthese von Silicapartikeln mit möglichst geringer Partikelgröße. Die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Partikelgröße, wie zum Beispiel die Ammoniak-, TEOS- oder Wasserkonzentration, waren in der Regel Gegenstand der statistischen Versuchspläne. Für detaillierte Informationen zu den durchgeführten Versuchsplänen wird auf die jeweiligen Referenzen verwiesen.

Die durchgeführten statistischen Versuchspläne wurden häufig reduziert, um die Versuchsanzahl zu minimieren. Der direkte Vergleich der Versuchspläne ist ferner aufgrund der Nichtdetektion von Wechselwirkungen, unbekannter Partikelgrößen, unterschiedlicher Konzentrationsbereiche und falscher statistischer Auswertung nicht möglich. Die Trends der wichtigsten Reaktionsparameter ($[\text{NH}_3]$, $[\text{TEOS}]$ und $[\text{H}_2\text{O}]$) sind im Allgemeinen jedoch bis auf wenige Ausnahmen^{118,120} untereinander konform. Die Erhöhung der Ammoniak-, TEOS- und Wasserkonzentration vergrößert die finale Partikelgröße.

2 Theoretische Grundlagen

Tabelle 1: Übersicht zu den Versuchsplänen für des Stöber Prozesses^{37,38,41,49,118-125}

Versuchsdesign	Prozessparameter		Partikelgröße [nm]	Referenz
2 ³	[NH ₃] [TEOS] [H ₂ O]		17 - 356	37
2 ⁵⁻²	[Ethanol] [NH ₃] [TEOS] Temperatur [Dichlordimethylsilan]		65 - 128	38
2 ⁵⁻¹	[TEOS] [NH ₃] [H ₂ O] Temperatur [MeOH/ <i>n</i> -Propanol]		25 - 866	118
2 ⁴⁻¹	[NH ₃] Dosierrate	[H ₂ O]/[TEOS] Temperatur	10 - 236	49
2 ⁶⁻²	[TEOS] [H ₂ O] [NH ₃]	Temperatur [NaCl] Reaktionszeit	200 - 1730	41
Box-Behnken	[NH ₃] [H ₂ O] Temperatur		24 - 249	119
2 ⁴⁻¹	[TEOS] [NaOH]	[H ₂ O] Temperatur	unbekannt	120
2 ⁴	Temperatur Reaktionszeit	[H ₂ O]/[TEOS] [NH ₃]/[TEOS]	26 - 223	121
2 ⁴	[Ethanol] [TEOS]	[H ₂ O] [NH ₃]	9,0 - 83,6	122
CCD	[TEOS] [NH ₃]		unbekannt	123
CCD	[H ₂ O] [TEOS] [NH ₃]		4 – 392	124
2 ⁶⁻²	[TEOS] Reaktionszeit [3-Cyanopropyltriethoxysilan] [H ₂ O] [NH ₃] Rührzeit		unbekannt	125

3. Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

Zielsetzung:

Die Synthese von Silicapartikeln mittels des Stöber Prozesses ist mittlerweile sehr gut erforscht. Dennoch existieren in der Literatur unterschiedliche Ansichten zum Partikelwachstumsprozess und den Einflüssen von Reaktionsparametern auf die resultierende Partikelgröße. Eine direkte Vergleichbarkeit der Daten unterschiedlicher Arbeiten ist aufgrund divergierender Konzentrationsbereiche eingesetzter Edukte nicht möglich.

Ziel des ersten Teils dieses Kapitels ist die Anwendung geeigneter analytischer *in-situ* Methoden (Leitfähigkeit, pH-Wert, ζ -Potential und REM) zur Untersuchung des Wachstumsprozesses.

Ferner soll nachfolgend die statistische Versuchsplanung auf die Synthese von Silicapartikeln mittels des Stöber Prozesses zur Detektion signifikanter Prozessparameter und Wechselwirkungen angewandt werden. Die Synthese von Silicapartikeln in einem möglichst großen Partikelgrößenbereich und minimaler Partikelgrößenverteilung steht dabei im Vordergrund. Die Reaktionsbedingungen werden dabei so gewählt, um vorrangig Partikel im Mikrometerbereich zu erhalten.

3.1. *In-situ* Analyse des Stöber Prozesses

Für die *in-situ* Analyse der Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln mittels des Stöber Prozesses wurde TEOS als Prekursor in einem *n*-Butanol/Isopropanol Lösemittelgemisch mit Ammoniak als Katalysator als Reaktionssystem ausgewählt, um Partikelgrößen im Mikrometerbereich zu erhalten. Die Zugabe von TEOS basiert stets auf dem semibatch-Prozess. Dieses Verfahren ermöglicht größere Partikelgrößen mit einer geringeren Partikelgrößenverteilung im Vergleich zum batch-Prozess (Abbildung 3).

TEOS hydrolysiert und kondensiert initial basenkatalysiert zu niedermolekularen Silica-Oligomeren und nachfolgend zu Silicapartikeln. Die nicht einheitliche Definition von „Monomer“ bzw. „Silica-Spezies“ in der Literatur führt schnell zu Verwirrungen. In basischen Silikat-haltigen Lösungen wurden mittels NMR Experimenten Silica-Oligomere mit unterschiedlichen niedrigen Molekulargewichten ermittelt^{126–128}.

3 Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

Zahlreiche Autoren vertreten deshalb die Meinung, dass auch niedermolekulare Silica-Oligomere und nicht ausschließlich hydrolysierte TEOS-Moleküle Partikelwachstum generieren^{50,129–131}. Deshalb wird nachfolgend für die Addition von „Monomeren“ an Keimen respektive Partikeln ausschließlich der Begriff „niedermolekulare Silica-Oligomere“ verwendet.

Die Synthesen **(1)** bis **abc** (Anhang Tabelle 13) wurden *in-situ* mittels der Leitfähigkeit verfolgt (Abbildung 7). Dabei wurde systematisch die Ammoniak- und TEOS-Menge sowie die Dosierzeit variiert.

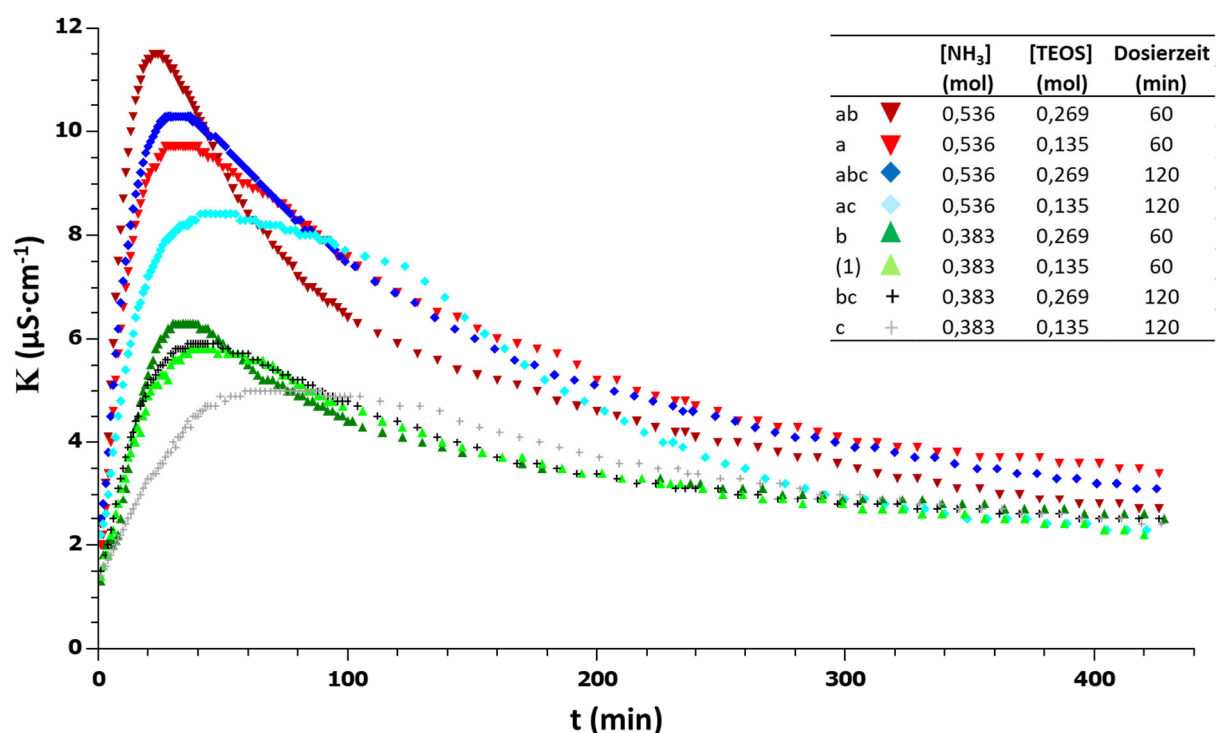


Abbildung 7: Leitfähigkeitsverlauf während der Silicapartikel Synthese von **Experiment (1)** bis **abc** aus dem statistischen Versuchsplan in Kapitel 3.3.1 (Tabelle 13); **a** steht für [NH₃], **b** für [TEOS] und **c** für die Dosierzeit, in dem Versuch **(1)** besitzen sämtliche Faktoren die kodierte Einstellgröße (-1)

Zu Beginn der Reaktion stellt sich stets eine Grundleitfähigkeit zwischen $1,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und $2,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ aufgrund der Hydrolyse von Ammoniak in Ammonium- und Hydroxid-Ionen ein. Der Dosierstart führt unverzüglich zu einem transienten Anstieg der Leitfähigkeit, wobei die Maximalleitfähigkeit (LF_M) stets vor dem Dosierende erreicht wird. Nach dem Erreichen der Maximalleitfähigkeit bildet sich temporär ein Plateau, bevor die Leitfähigkeit abnimmt. Ca. 12 h nach Reaktionsstart wird die Anfangsleitfähigkeit erreicht.

Mit steigender Ammoniak- bzw. TEOS-Konzentration (jeweils +1) erhöht sich die Maximalleitfähigkeit. Lange Dosierzeiten (120 min) führen allerdings zu geringeren Maximalleitfähigkeiten als kurze Dosierzeiten (60 min). Ferner wird der Leitfähigkeitsabfall systematisch verzögert. Die Maximalleitfähigkeit wird bei hohen Dosierraten ($0,269 \text{ mol TEOS}\cdot\text{h}^{-1}$, **Experiment ab**) im Vergleich zu niedrigen Dosierraten ($0,0675 \text{ mol TEOS}\cdot\text{h}^{-1}$, **Experiment ac**) schneller erreicht. Mittels der statistischen Versuchsplanung wurden die Maximalleitfähigkeit sowie die korrespondierende Steigung des Leitfähigkeitsanstiegs tangens (tan) LF systematisch untersucht. Die komplette Auswertung des statistischen Versuchsplans wird im Anhang detailliert (Abbildung 53-56, Tabelle 21, Tabelle 22) erläutert. Nachfolgend wird der Einfluss der Prozessparameter mittels der kodierten Gleichungen aus der ANOVA diskutiert.

Die Maximalleitfähigkeit ist statistisch signifikant von der Ammoniak- und TEOS-Stoffmenge sowie der Dosierzeit abhängig. Ferner existiert eine Ammoniak-Dosierzeit-Wechselwirkung und eine Ammoniak-TEOS-Wechselwirkung. Die Ammoniak- und TEOS-Stoffmenge sowie die Ammoniak-TEOS- Wechselwirkung führen zu höheren Maximalleitfähigkeiten, während die Dosierdauer und Ammoniak-Dosierdauer Wechselwirkung zu systematisch niedrigeren Maximalleitfähigkeiten führt. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) beträgt 0,9848. Die nachfolgende kodierte Gleichung aus der ANOVA quantifiziert den Einfluss des jeweiligen Effektes auf die LF_M :

$$LF_M = 8,15 + 2,14\cdot\text{NH}_3 - 0,529\cdot\text{Dosierzeit} + 0,547\cdot\text{TEOS} - 0,2244\cdot\text{NH}_3\text{-Dosierzeit} + 0,2506\cdot\text{NH}_3\text{-TEOS}$$

Der tan LF wird signifikant von der Ammoniak- und TEOS-Stoffmenge sowie der Dosierzeit beeinflusst. Die Ammoniak- und TEOS-Stoffmenge steigern tan LF, die Dosierzeit reduziert tan LF. Nachfolgende kodierte Relation bei einem R^2 von 0,8862 aus der ANOVA existiert:

$$\text{tan LF} = -0,573 + 0,175\cdot\text{NH}_3 - 0,0789\cdot\text{Dosierzeit} + 0,088\cdot\text{TEOS}$$

3 Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

Die optische Visualisierung von $\tan \text{LF}$ wird in Abbildung 8 gezeigt. Der hohe Einfluss von Ammoniak auf die Leitfähigkeitssteigerung ist insbesondere bei niedrigen Dosierzeiten evident.

Ammoniak katalysiert die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von TEOS, was zu einem signifikanten Anstieg leitfähiger Spezies in der Reaktionslösung führt. Je höher die Ammoniakkonzentration, desto höher ist die Maximalleitfähigkeit und die Steigung der Leitfähigkeit. TEOS generiert in einer Kaskade von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen temporär leitfähige Spezies. Je höher die TEOS Konzentration eingestellt wird, desto höher ist die Maximalleitfähigkeit und die Steigung der Leitfähigkeit. Lange Dosierzeiten reduzieren die Dosierrate von TEOS. Folglich werden mit steigender Dosierrate die Maximalleitfähigkeit und die Steigung der Leitfähigkeit erhöht.

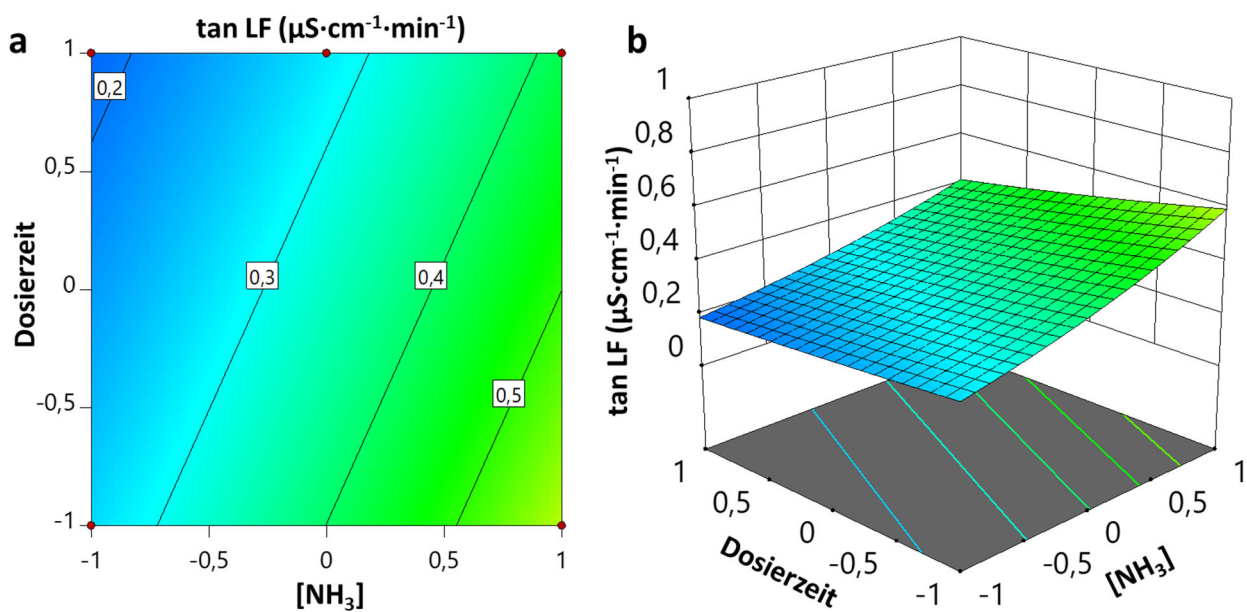


Abbildung 8: Einfluss der Ammoniak-Stoffmenge und der Dosierzeit auf die Leitfähigkeitssteigerung bei hoher Einstellgröße für n (TEOS) (+1) mittels eines (a) Konturdiagramm und (b) 3D-Plots; Angaben in kodierter Schreibweise

Die simultane Darstellung des Partikelwachstums mittels eines Box-Whisker-Plots und die korrespondierende Leitfähigkeit wird in Abbildung 9 gezeigt. Ausgewählte REM-Aufnahmen und die entsprechenden Partikelgrößen sowie $d_{90/10}$ Werte visualisieren das Partikelwachstum und die über den gesamten Synthesezeitraum konstant geringe Partikelgrößenverteilung (Abbildung 10 und Tabelle 2). Die Synthesebedingungen von

Experiment a generieren ein hohes Partikelwachstum. Die Partikelgröße beträgt nach 15 min bereits 240 nm.

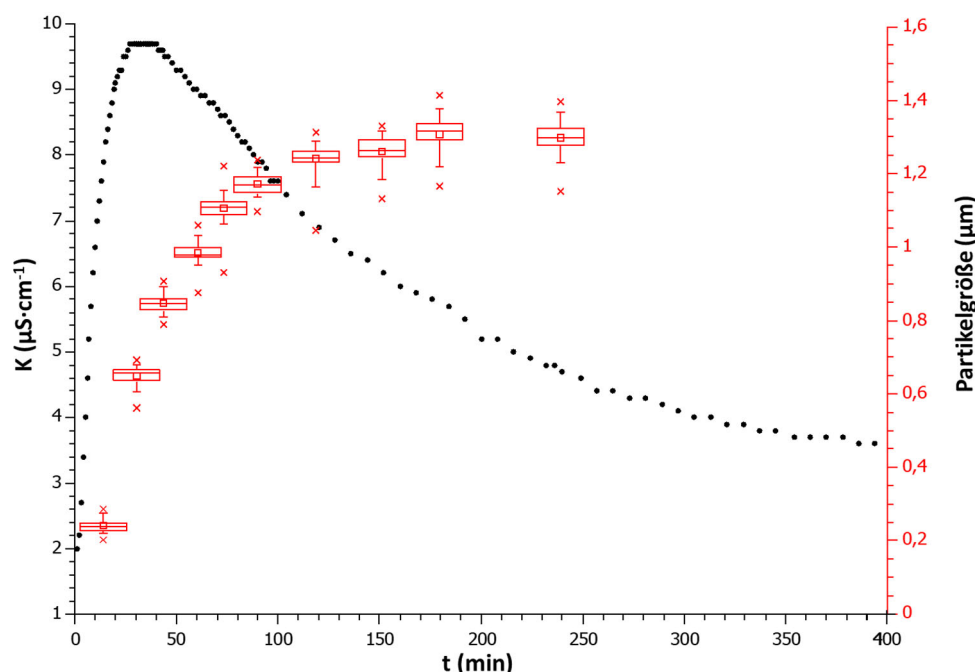
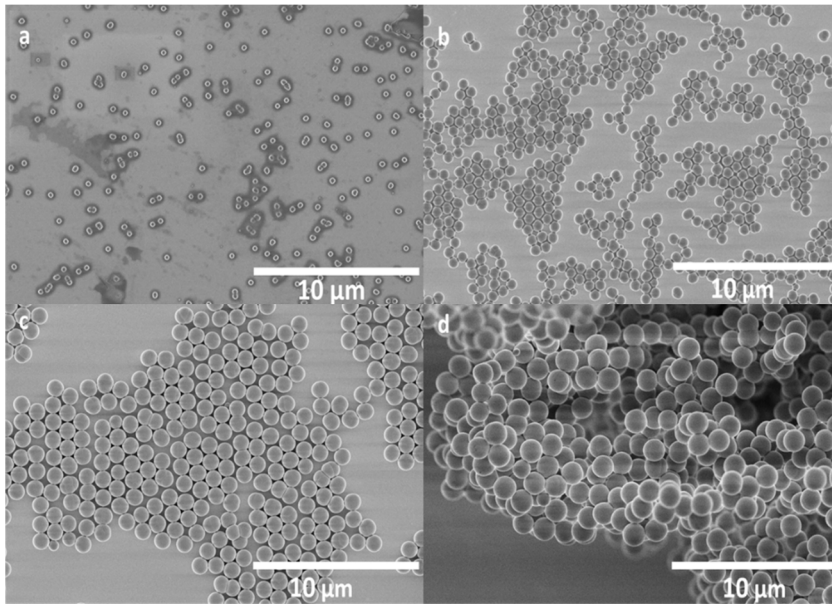


Abbildung 9: Verlauf der Leitfähigkeit (schwarz) und des Partikelwachstums als Box-Whisker-Plot (rot) während der Silicapartikel-Synthese von **Experiment a** (Anhang Tabelle 13 und Tabelle 14)

Das hohe Partikelwachstum nimmt nach dem Dosierende von 60 min ab. Nach ca. 150 min wird die finale Partikelgröße erreicht. Die geringe Partikelgrößenverteilung wird mittels des $d_{90/10}$ Werts demonstriert. Abbildung 11 visualisiert die simultane *in-situ* Ermittlung des pH-Werts und der Leitfähigkeit. **Experiment a** und **abc** starten jeweils bei einem pH-Wert von 12,9 aufgrund derselben Ammoniakkonzentration. Unmittelbar nach dem Dosierstart nimmt der pH-Wert ab. Mit progressiver Dosierzeit wird der pH-Abfall stark verlangsamt. Das pH-Minimum wird ca. 10 min nach Dosierende erreicht und steigt danach wieder graduell an. Bei **Experiment a** wird ein pH-Wert Minimum von 11,82 ermittelt, während bei einer Dosierzeit von 120 min von **Experiment abc** der pH-Wert auf 11,63 absinkt. Der initiale pH-Wert nach dem Dosierende wird jedoch nicht mehr erreicht. Das ist vermutlich auf einen geringen Ammoniakschwund während der Synthese zurückzuführen. Nagao et al. ermittelten für batch- und semibatch-Verfahren vergleichbare pH-Tendenzen¹³². Nagao et al. detektierte für das semibatch-Verfahren einen pH-Abfall von ca. 11,5 auf pH 10,8.

3 Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

Tabelle 2: Korrespondierende Partikelgrößen und $d_{90/10}$ Werte von **Experiment a** aus Abbildung 10



t (min)	Partikelgröße (µm)	$d_{90/10}$
15	0,24	1,08
30	0,65	1,09
45	0,85	1,08
240	1,30	1,06

Abbildung 10: REM Aufnahmen während der Synthese von **Experiment a** nach (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min und (d) 240 min aus Abbildung 9

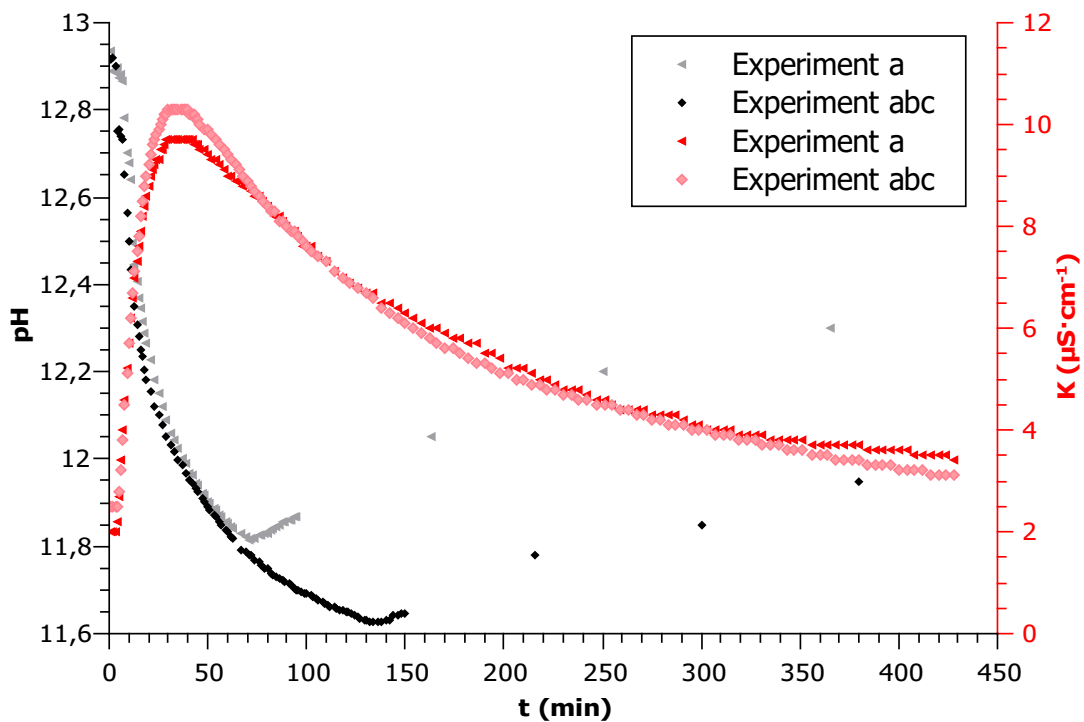


Abbildung 11: Simultane *in-situ* Verfolgung des pH-Werts (graue und schwarze Punkte) sowie der Leitfähigkeit (rote Punkte) von **Experiment a** und **abc** aus Tabelle 13

Ammoniak zählt zu den schwachen Basen und hydrolysiert partiell zu Ammonium- und Hydroxid-Ionen¹³³ in der vorgelegten Reaktionslösung. Folglich überrascht die niedrige Startleitfähigkeit im Bereich von $1,45 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ - $2,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nicht.

Mit dem Dosierstart wird der Reaktionslösung TEOS hinzugefügt, welches umgehend hydrolysiert wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt stellt hierbei die Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ zu $\text{Si}(\text{OEt}_3)\text{O}^-$ Ionen dar¹³⁴.

Die einsetzende initiale Keimbildung ist in den mittels der *in-situ* REM, pH-Wert bzw. Leitfähigkeit verfolgten Reaktionen nicht zu ermitteln. Grund hierfür sind die hohen Katalysatorkonzentrationen, welche hohe Reaktionsraten der Hydrolyse und Kondensation von **Experiment a** nahelegen. Interessanterweise kann in **Experiment ac** und **c** ebenfalls keine Keimbildungszeit ermittelt werden, obwohl die Dosierate nur 50 % so hoch wie in **Experiment a** ist ($0,135 \text{ mol TEOS}\cdot\text{h}^{-1}$ vs. $0,0675 \text{ mol TEOS}\cdot\text{h}^{-1}$). Die signifikante Zunahme der Leitfähigkeit ist auf die Bildung von Ammonium-Ionen und Silanolen zurückzuführen. Das basische Milieu verschiebt das Gleichgewicht der Reaktion von Silanolen mit Basen in Richtung Deprotonierung, weshalb die Silanole geladen vorliegen. Die Reaktionsgleichung, auf welcher die Zunahme der Leitfähigkeit basiert, kann wie folgt definiert werden⁴⁸:



Die sukzessiv steigende Anzahl an ionisierten Molekülen (Silanol und Ammonium Ionen) korreliert mit der signifikanten Zunahme der Leitfähigkeit. Die Approximation der Leitfähigkeit zum Zeitpunkt t ($\kappa(t)$) kann mit nachfolgender Gleichung erfolgen⁴⁸:

$$(\kappa(t) - \kappa(0)) \propto (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \quad (3.1)$$

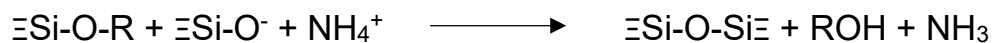
$\kappa(0)$ stellt die Grundleitfähigkeit dar, k_1 und k_2 entsprechen in Hinblick auf die Reversibilität der Reaktionen der Hydrolyse bzw. Kondensationsgeschwindigkeitskonstante.

Der transiente pH-Abfall ist auf den temporären Verbrauch an Hydroxid-Ionen zur Hydrolyse von TEOS und der Bildung von Ammonium-Ionen zurückzuführen.

Ferner verbrauchen Silanol-Gruppen niedermolekularer Silica-Oligomere für konsekutive Kondensationsreaktionen ebenfalls Hydroxid-Ionen¹³².

Die Keimbildungsphase in **Experiment a** wird zügig beendet, da die Partikel bereits nach 15 min eine durchschnittliche Partikelgröße von 240 nm aufweisen. Nach der Keimbildungsphase findet keine erneute Keimbildung statt, da die Konzentration an gelösten hydrolysierten TEOS-Molekülen in der Partikelwachstumsphase aufgrund der zu geringen TEOS-Zudosierung nicht erneut die kritische Keimbildungskonzentration überschreitet. Durch die Kondensation an den Primärpartikeln werden leitfähige, niedermolekulare Silica-Oligomere schneller aus der Lösung entfernt als durch die Hydrolyse der zudosierten TEOS-Moleküle gebildet. Die Leitfähigkeit steigt in diesem Stadium jedoch weiter an, da mit steigendem Hydrolysegrad die Hydrolysegeschwindigkeit der restlichen Ethoxygruppen zunimmt²⁵.

Innerhalb von 25 min wird die Maximalleitfähigkeit von $9,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei **Experiment a** erreicht, welche für 15 min konstant bleibt. Während des Plateaus stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Verbrauch von leitfähigen Spezies und der Bildung von leitfähigen Spezies durch die TEOS-Dosierung ein. Zu diesem Zeitpunkt enthält die Lösung eine maximale Konzentration an leitfähigen, niedermolekularen Silica-Oligomeren und Ammonium-Ionen. In dieser Phase ist bereits 65 % der Endpartikelgröße erreicht, was $0,85 \mu\text{m}$ entspricht. Die Kondensationsreaktionen zur Abnahme der Leitfähigkeit kann allgemein wie folgt aufgestellt werden⁴⁸:



Die Ausbildung der Siloxan-Bindung verringert die Nettoanzahl an leitfähigen Spezies wie Ammonium-Ionen und niedermolekularen Silica-Oligomeren, was zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führt.

Die Leitfähigkeit nimmt bereits vor Dosierende ab. Ab diesem Stadium verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Kondensationsreaktionen niedermolekularer Silica-Oligomere an den Partikeln. Der Reaktionslösung wird nun mehr leitfähige Spezies entfernt als mittels der Dosierung gebildet. Die Partikelgröße beträgt nach 60 min $1,0 \mu\text{m}$, was eine hohe Rest-Prekursor Konzentration von ca. 33 % in Lösung impliziert. Lange Dosierzeiten (120 min) verzögern den Leitfähigkeitsabfall. Ferner reduziert sich das Partikelwachstum mit steigendem Partikeldurchmesser aufgrund der graduell zunehmenden Menge an TEOS, welche zum weiteren Partikelwachstum benötigt wird.

Während die Leitfähigkeit ein Maximum durchläuft und danach stetig sinkt, fällt der pH-Wert bis ca. 10 min nach Dosierende stufenweise ab. Der persistente pH-Abfall ist primär auf den permanenten Verbrauch der Hydroxid-Ionen durch die Hydrolyse von TEOS und der Deprotonierung der Si-OH Gruppen zur Katalyse der Kondensation sowie der Bildung von Ammonium-Ionen zurückzuführen. Nach dem Dosierende finden Hydrolysereaktionen ausschließlich an den gelösten TEOS-Molekülen, niedermolekularen Silica-Oligomeren oder den Silicapartikeln statt. Folglich regeneriert der Katalysator Ammoniak partiell, was zeitverzögert zu einem Anstieg des pH-Werts führt.

Lange Dosierzeiten reduzieren generell sowohl die Maximalleitfähigkeit sowie $\tan \delta$. Die hinzugefügte Menge an TEOS pro Zeit ist entscheidend für die Generierung an leitfähigen Molekülen in Lösung. Die Anwesenheit von monovalenten Kalium-Ionen resultiert in einem simplen, systematischen Leitfähigkeitsanstieg (Anhang Abbildung 57). Die elektrische Leitfähigkeit zu Beginn sowie das Leitfähigkeitsmaximum wird sukzessive erhöht. Auf den grundsätzlichen Leitfähigkeitsverlauf besitzt der Elektrolyt keinen Einfluss.

Chen et al. zeigten in sogenannten „seeded growth“ Experimenten, dass die Leitfähigkeit verschiedener Ansätze unter konstanten Reaktionsbedingungen, welche allerdings mit einer unterschiedlichen Anzahl an Silicapartikeln geimpft wurden, stets vergleichbare Verläufe aufweisen¹³⁵. TEOS wird folglich über die Kieselsäure als Intermediat hydrolysiert und kondensiert zu niedermolekularen $\text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ Spezies, welche auf der Silicapartikeloberfläche abgeschieden werden¹³⁵. Die Kieselsäure selbst ist somit nicht direkt am Partikelwachstum involviert. Diese Theorie wird durch diverse NMR Experimente gestützt, welche belegen, dass in basischen Silikat-Lösungen primär niedermolekulare Silica-Oligomere vorliegen^{126,127}.

Dies wird durch die Analyse des DRIFT-Spektrums von **Experiment a** unterstützt, da keine vollständige Hydrolyse aufgrund der Anwesenheit von CH_x Valenzschwingungen bei 2950 cm^{-1} ^{37,44,136,137} stattfindet und auf im Partikel vorhandene Ethoxygruppen schließen lassen (Abbildung 12).

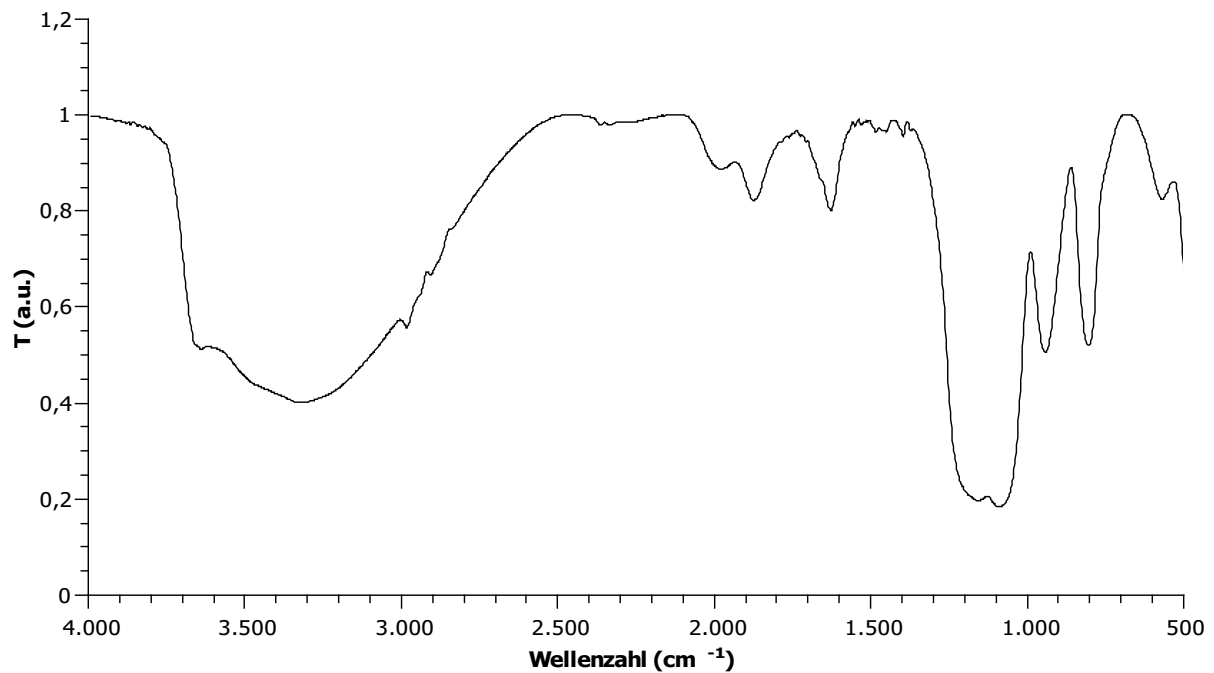


Abbildung 12: DRIFT-Spektrum von **Experiment a**

Die für Silica spezifischen Schwingungen treten bei 1230-980 cm⁻¹ ($\nu(\text{SiOSi})$), 950 cm⁻¹ ($\nu(\text{SiOH})$) und 790 cm⁻¹ ($\delta(\text{SiOSi})$) auf^{37,44,136,137}. Im Bereich von 3700 cm⁻¹ ist die OH Streckenschwingungen sichtbar. Es erfolgt keine vollständige Kondensation von Si-OEt bzw. Si-OH zu SiOSi Bindungen. Vermutlich liegt der Grund in der im basischen Milieu zügiger ablaufenden Kondensation. Mit zunehmendem Kondensationsgrad steigt die sterische Hinderung von nicht vollständig kondensierten Silicium-Atomen in dem Partikelnetzwerk, weshalb die Endpartikel stets Ethoxygruppen beinhalten.

Die Ergebnisse der *in-situ* Verfolgung der Leitfähigkeit, des pH-Werts und der Partikelgröße stimmen mit der Vorstellung überein, dass zu Reaktionsbeginn eine Aggregation von Keimen zu Primärpartikeln stattfindet und danach die Keimbildungsphase zügig beendet wird. In der Wachstumsphase ist die Addition von niedermolekularen Silica-Oligomeren an den Primärpartikeln wahrscheinlich.

Han et al. untersuchten die Kinetik der Hydrolyse und Kondensation von TEOS in ammoniakalischem Ethanol in batch-Prozessen, indem sie die Leitfähigkeit und die verbleibende TEOS-Konzentration *in-situ* ermittelten¹³⁴. Die Leitfähigkeitsverläufe der batch-Versuchsreihen und den in dieser Arbeit vorgestellten semibatch-Versuche sind vergleichbar. Die initiale Bereitstellung sämtlichen TEOS zu Beginn der Reaktion führt

bei Han et al. zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeit¹³⁴. TEOS liegt beim Erreichen der Maximalleitfähigkeit noch zu ca. 85 % als Monomer in Lösung vor¹³⁴. Die Leitfähigkeitsabnahme verläuft in den batch-Prozessen schneller aufgrund der fehlenden temporären Zudosierung von TEOS. Han et al. schlossen auf zwei unterschiedliche Reaktionspfade¹³⁴. In Reaktionspfad I dominiert die Hydrolyse von TEOS, die konsekutive Kondensation zu niedermolekularen Siloxanen findet nur begrenzt statt. Nach der sogenannten Induktionsperiode (T_i) wird im Reaktionspfad II das Partikelwachstum mittels Kondensationsreaktionen generiert.

3.1.1. *In-situ* DLS und ζ -Potential

Mittels eines Wyatt Möbiu ζ^{TM} DLS (Dynamische Lichtstreuung) und ζ -Potential Messgeräts wurde während des Stöber Prozesses *in-situ* mit Hilfe eines CCD-Versuchsplans systematisch das Partikelwachstum und das ζ -Potential verfolgt. Dazu wurde in einem stop-flow-Verfahren die Reaktionslösung durch die Durchflusszelle gepumpt und die Messung vorgenommen. Tabelle 12 (Anhang) bildet die experimentellen Versuchsbedingungen des CCD mit den Zielvariablen ab. In Abbildung 13 und Abbildung 14 werden die schematischen Verläufe des Partikelgrößenwachstums und ζ -Potentials zu jedem Versuchspunkt des Designs abgebildet.

Das Wyatt Messgerät detektiert aufgrund von Gerätelimitierungen einen hydrodynamischen Durchmesser von maximal 500 nm. Um das Partikelwachstum zu reduzieren und die potentielle Messzeit zu verlängern, wurde Ethanol als Lösemittel verwendet. Der hydrodynamische Durchmesser und das ζ -Potential der Silicapartikel ist aufgrund von Geräteeinschränkungen und zu geringen Konzentrationen an messfähigen Spezies nicht bereits zu Beginn der Reaktion messbar.

Im Verlauf der Reaktion bilden sich messfähige Silicapartikel, die mittels des hydrodynamischen Durchmessers und des ζ -Potentials charakterisiert werden. Das ζ -Potential nimmt ab und erreicht ein Plateau, nachdem sich eine stabile kolloidale Suspension gebildet hat.

3 Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

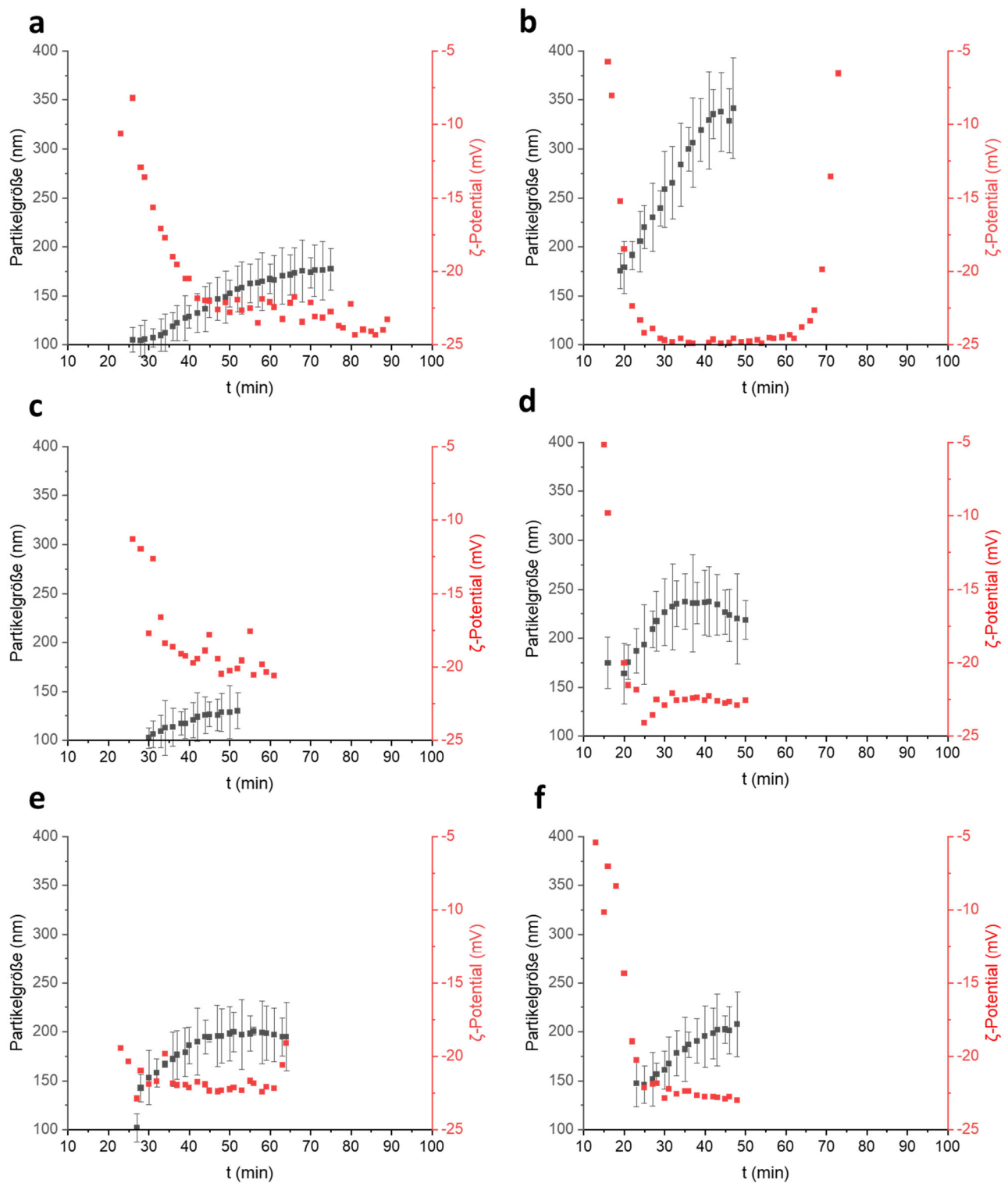


Abbildung 13: Schematischer Verlauf des Partikelwachstums (schwarz) und des ζ -Potentials (rot) von (a) **Experiment (1)**, (b) **Experiment a**, (c) **Experiment b**, (d) **Experiment ab**, (e) **Experiment CP1** und (f) **Experiment CP2**

3 Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

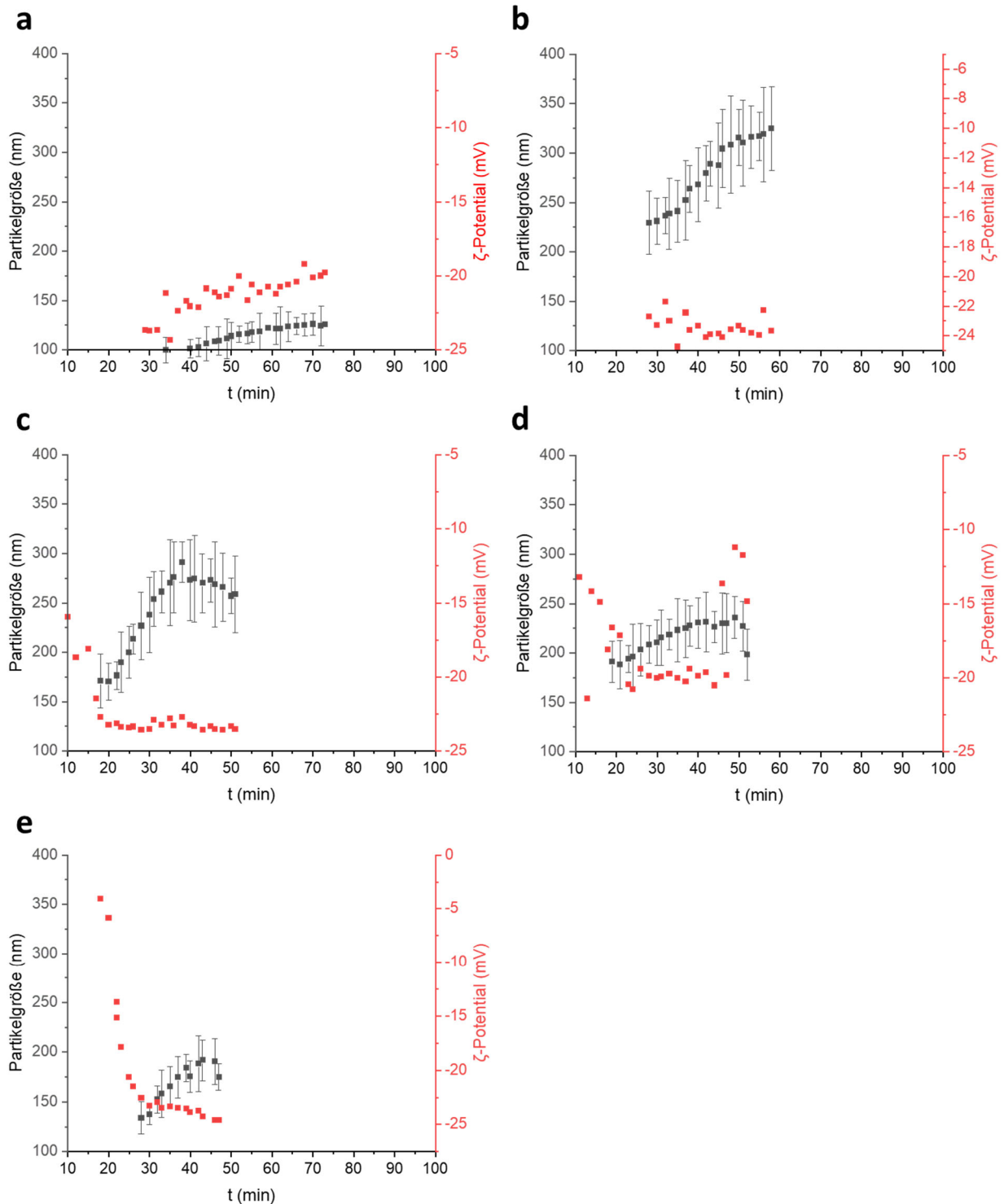


Abbildung 14: Schematischer Verlauf des Partikelwachstums (schwarz) und des ζ -Potentials (rot) von (a) **Experiment CCD1**, (b) **Experiment CCD2**, (c) **Experiment CCD3**, (d) **Experiment CCD4** und (e) **Experiment CP3**

Der Einfluss der Ammoniak-Stoffmenge und der Dosierate wurde systematisch auf die Zielvariablen Partikelwachstum (tan PG), Plateau des ζ -Potentials und den Zeitpunkt sowie Partikelgröße am Knick des ζ -Potentials untersucht. Der „Knick“ definiert den Zeitpunkt vor Erreichen eines konstanten ζ -Potentials. Nachfolgend

werden die Zielvariablen mittels der kodierten Gleichung näher erläutert, die detaillierten Ergebnisse der ANOVA befinden sich im Anhang (Tabelle 23, Tabelle 24, Tabelle 25 und Tabelle 26).

Partikelwachstum (tan PG)

Die Ammoniak-Stoffmenge und Dosierrate gehen als statistisch signifikante Prozessparameter hervor, dessen kausaler Bezug zum Partikelwachstum in folgender kodierten Gleichung beschrieben wird (Anhang Tabelle 23, Abbildung 58):

$$\text{Sqrt}(\tan(\text{Partikelgröße})) = 1,78 + 0,6019 \cdot \text{NH}_3 - 0,1415 \cdot \text{Dosierrate}$$

Die Erhöhung der Ammoniak-Stoffmenge von der Einstellgröße (-1) auf (+1) führt zu einem höheren Partikelwachstum aufgrund seiner katalytischen Wirkung auf die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von TEOS^{27,28}.

Die Erhöhung der Dosierrate von der Einstellgröße (-1) auf (+1) verringert das Partikelwachstum. Niedrige Dosierraten führen zu einer langsamen Keimbildung. Die nachfolgende Addition niedermolekularer Silica-Oligomeren an der geringen Anzahl an Keimen generiert ein größeres Partikelwachstum. Hohe Dosierraten führen zu einer zügigen Keimbildung und einer höheren Anzahl an Keimen im Vergleich zu geringen Dosierraten. Das Partikelwachstum ist folglich geringer.

Nach Bogush et al kann die Kinetik des Partikelwachstums von batch-Verfahren wie folgt ermittelt werden⁴⁸:

$$D(t)^3 = D_\infty^3(1-\exp[-kt]) \quad (3.2)$$

Die Kinetik folgt einer Reaktion erster Ordnung als Funktion der TEOS-Konzentration⁴⁸. D_∞ steht für die finale Partikelgröße, k beschreibt die Reaktionskonstante, t die Reaktionszeit und D die Partikelgröße zum Zeitpunkt t . Aufgrund der langsameren Keimbildung und der nachfolgenden Kondensation von niedermolekularen Silica-Oligomeren an den Keimen kann für das semibatch-Verfahren folgende Gleichung approximiert werden:

$$D(t)^2 = D_{\infty}^2 (1 - \exp[-kt^2]) \quad (3.3)$$

Die modifizierte Gleichung beschreibt das Partikelwachstum des semibatch-Verfahrens (Abbildung 15) gut.

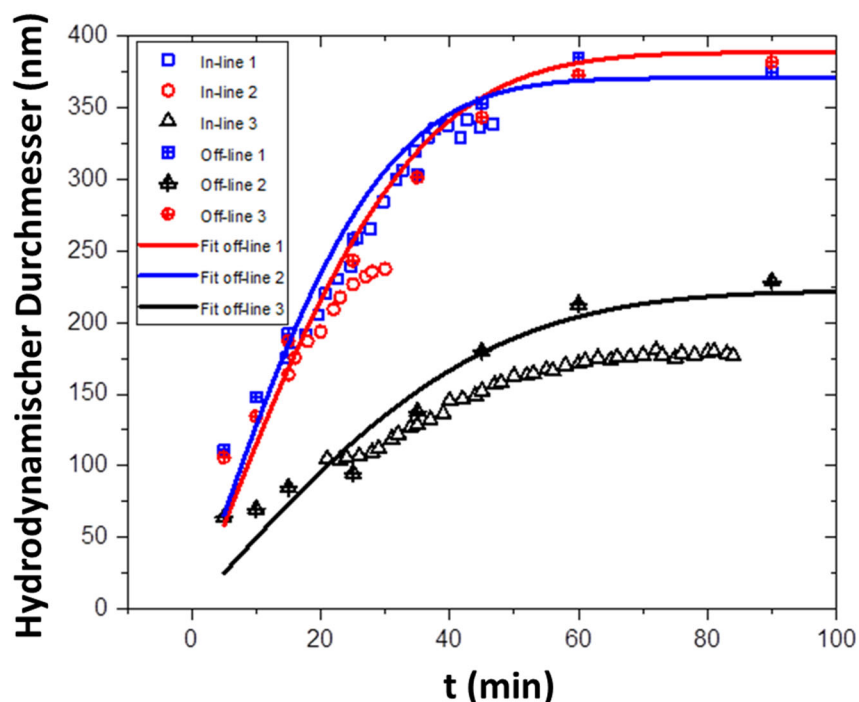


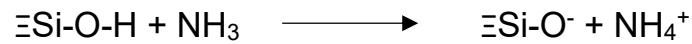
Abbildung 15: On-line und off-line Daten zu folgenden Stöber Reaktionen: 1 entspricht **Experiment a**, 2 entspricht **Experiment ab** und 3 entspricht **Experiment (1)**; Die gefitteten Linien sind gemäß Gleichung (3.3) angepasst

Plateau ζ -Potential

Die Ammoniak-Stoffmenge und Dosierate besitzen einen signifikanten Einfluss auf das Plateau des ζ -Potentials, die nachfolgende kodierte Gleichung quantifiziert den Zusammenhang (Anhang Tabelle 24, Abbildung 59):

$$\text{Plateau } \zeta\text{-Potential} = -22,35 - 0,884 \cdot \text{NH}_3 + 1,26 \cdot \text{Dosierate}$$

Eine Erhöhung der Ammoniak-Stoffmenge von der Einstellgröße (-1) auf (+1) führt zu einer generellen Reduzierung des Plateaus des ζ -Potentials. Ammoniak deprotoniert die Silanol-Gruppen der Silicapartikel an der Partikeloberfläche, welche dessen negative Oberflächenladung der Silicapartikel schrittweise steigert:



Folglich nimmt das ζ -Potential der Silicapartikel ab. Im Vergleich zum Einfluss von Ammoniak besitzt die Dosierrate einen antonymen Einfluss auf das Plateau des ζ -Potentials. Die Erhöhung der Dosierrate von der Einstellgröße (-1) auf (+1) erhöht das ζ -Potential. Bei niedrigen Dosierraten (-1) findet nur eine langsame graduelle Erhöhung der TEOS Konzentration in Lösung statt, wohingegen die TEOS Konzentration bei hohen Dosierraten (+1) stärker ansteigt. Die begrenzte Menge an Ammoniak in Lösung führt bei einer niedrigen Dosierrate tendenziell zu einer vollständigeren Hydrolyse. Ferner wird Ammoniak vermutlich bei hohen Dosierraten vermehrt im Hydrolyseprozess der TEOS-Moleküle verbraucht und steht nicht für die Deprotonierung der Silanol-Gruppen an der Partikeloberfläche zur Verfügung.

t (Knick ζ -Potential)

Der Zeitpunkt des Knicks des ζ -Potentials wird ausschließlich von der Ammoniak-Stoffmenge signifikant beeinflusst (Anhang Tabelle 25, Abbildung 60). Dabei wird der Zeitpunkt systematisch zügiger erreicht, wenn die Einstellgröße von Ammoniak von (-1) auf (+1) erhöht wird.

$$t (\text{Knick } \zeta\text{-Potential}) = 23,31 - 6,4 \cdot \text{NH}_3$$

Aufgrund des schnelleren Partikelwachstums bei höheren Ammoniakkonzentrationen erreichen die Silicapartikel schneller eine kolloidale Stabilität. Ab diesem Zeitpunkt verhält sich das ζ -Potential konstant.

Partikelgröße am Knick des ζ -Potentials

Die Partikelgröße zum Zeitpunkt t des Knicks des ζ -Potentials ist signifikant von der Ammoniak-Stoffmenge und der Dosierrate abhängig (Anhang Tabelle 26, Abbildung 61). Folgende kodierte Relation besteht:

$$\text{Partikelgröße (Knick } \zeta\text{-Potential)} = 125,05 + 26,29 \cdot \text{NH}_3 - 4,87 \cdot \text{Dosierrate} + 31,56 \cdot \text{Dosierrate}^2$$

Die Erhöhung der Ammoniak-Stoffmenge von der Einstellgröße (-1) auf (+1) führt zu einer steigenden Partikelgröße am Knick des ζ -Potentials. Der Grund ist die Katalyse der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen^{27,28}. Der lineare Effekt der Dosierrate ist statistisch insignifikant, wird aufgrund der Hierarchie allerdings in das Modell integriert. Der quadratische Effekt der Dosierrate reduziert von der niedrigen Einstellgröße (-1) zum Zentralpunkt (0) die Partikelgröße am Knick des ζ -Potentials. Die weitere Steigerung der Dosierrate von der Einstellgröße (0) auf (+1) führt zu einer sukzessiven Zunahme der Partikelgröße am Knick des ζ -Potentials. Der Einfluss der Dosierrate auf das Partikelwachstum und der resultierenden Partikelgröße wurde bereits zuvor erläutert. Weshalb die Partikelgröße am Knick des ζ -Potentials durch den quadratischen Effekt der Dosierrate im Bereich der Zentralpunkteinstellgröße (0) und der hohen Einstellgröße (+1) zunimmt, ist nicht bekannt.

Abbildung 16 vergleicht die Zielvariablen des statistischen Versuchsplans. Aufgrund der durch die statistische Versuchsplanung festgelegte Variation der Versuchseinstellungen zeigen die nachfolgenden Grafiken eine gewisse Streuung und keine wie in OVAT Versuchen üblichen direkten Korrelationen.

Abbildung 16a impliziert ein mit steigendem Partikelwachstum sinkender Zeitpunkt kolloidaler Stabilität und ζ -Potential der Silicapartikel. Insbesondere bei hohen Ammoniakkonzentrationen führt die hohe Reaktionsrate zügig zu stabilen, suspendierten Partikeln.

Ferner steigt das ζ -Potential signifikant mit abnehmenden Partikelwachstum an (Abbildung 16b). Der für ein schnelles Partikelwachstum übliche hohe pH-Wert führt zu einem hohen Anteil an deprotonierten Silanol-Gruppen auf der Partikeloberfläche. Das ζ -Potential von Partikeln kolloidaler Stabilität steigt folglich an. Des Weiteren ist die Partikelgröße stabiler, suspendierter Partikel umso größer, je höher $\tan(\text{PG})$ ausfällt (Abbildung 16c). Diese Korrelation ist kohärent zu Abbildung 16d, in der mit zunehmender Partikelgröße der Zeitpunkt des Knicks stets zu niedrigeren Zeiten verschoben wird. Die Graphiken unterstreichen den hohen Einfluss von Ammoniak auf das Partikelwachstum.

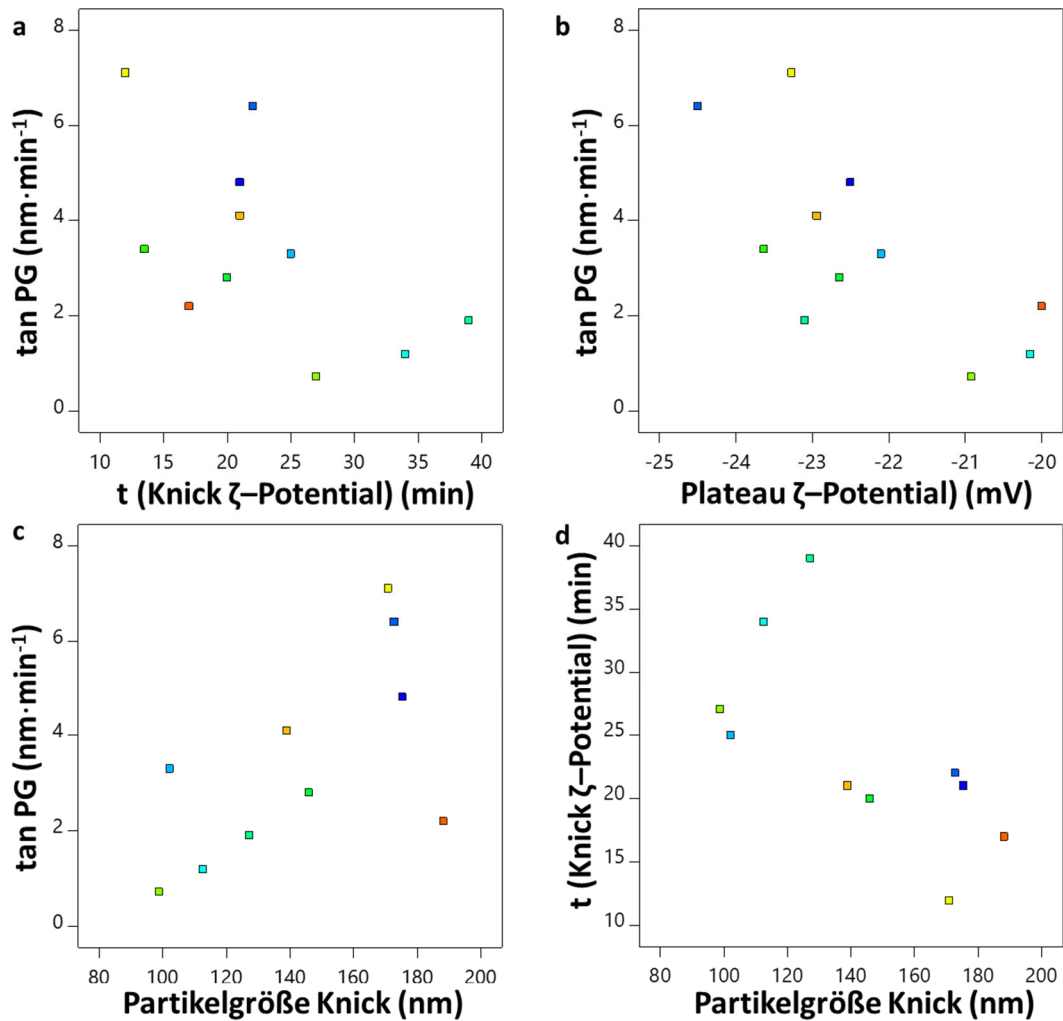


Abbildung 16: (a) Knick des ζ -Potentials in Abhängigkeit von \tan (Partikelgröße); (b) Plateau des ζ -Potentials in Abhängigkeit von \tan (Partikelgröße); (c) Partikelgröße am Knick des ζ -Potentials in Abhängigkeit von \tan (Partikelgröße) und (d) Partikelgröße am Knick in Abhängigkeit des dazugehörigen Zeitpunktes

3.2. Fazit

Die ermittelten Verläufe der *in-situ* Verfolgung des pH-Werts, der Leitfähigkeit und der Partikelgröße unterstützen den von LaMer et al.⁴⁵ diskutierten Reaktionsverlauf. Zu Beginn der Reaktionen sind die Keimbildungsphasen aufgrund des hohen Partikelwachstums nicht identifizierbar. Die zügige Beendigung der Keimbildungsphasen wird vermutlich durch die Aggregation von niedermolekularen Silica-Oligomeren unterstützt. Die während der Synthese von **Experiment a** *in-situ* ermittelte Partikelgröße ist stets monodispers und beweist keine weitere Keimbildungsphase nach der initialen Überschreitung der kritischen Übersättigungskonzentration (Abbildung 3). Folglich wird das Partikelwachstum

ausschließlich durch die Addition von niedermolekularen Silica-Oligomeren an die Partikel generiert. Die Variation der Versuchseinstellungen und die daraus folgende unterschiedliche Wachstumskinetiken der *in-situ* DLS- und ζ -Potential-Messungen heben dabei den hohen Einfluss von Ammoniak auf das Partikelwachstum hervor. Stabile, sich in Suspension befindliche Partikel liegen bereits nach 13,5 min bzw. spätestens nach 39 min vor.

3.3. Einfluss von Reaktionsparametern auf die Partikelgröße und – verteilung des Stöber Prozesses

3.3.1. Partikelgröße

Ziel der konsekutiven Versuche war die Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln mit einer möglichst großen Partikelgröße und einer geringen Partikelgrößenverteilung.

Die nachfolgenden Versuche wurden folglich stets mittels des semibatch-Verfahrens durchgeführt, da dieser Prozess größere Partikelgrößen mit geringer Partikelgrößenverteilung generiert (Abbildung 17). Mittels des batch-Verfahrens werden systematisch geringere Partikelgrößen synthetisiert. Der Vergleich mit der Literatur stimmt mit diesen Trends überein^{49,132}.

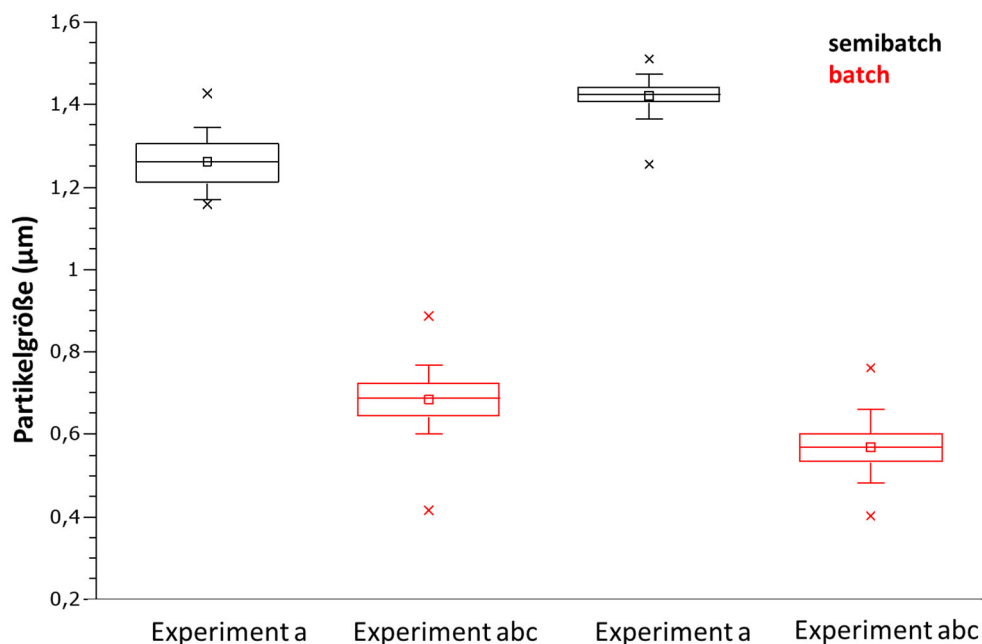


Abbildung 17: Vergleich der resultierenden Partikelgröße als Box-Whisker-Plot von **Experiment a** und **abc** mittels batch (rot)- und semibatch (schwarz)-Verfahren

Box-Whisker-Plots stellen dabei eine universelle, explorative Methode dar¹³⁸, um die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung in einer Graphik effizient zu visualisieren (detaillierte Erläuterung siehe Kapitel 6.3).

Ferner wurde ein *n*-Butanol/Isopropanol Gemisch verwendet, da die Partikelgröße mit steigendem Alkylrest am Alkohol steigt^{43,49}. Die Versuchseinstellungen des statistischen Versuchsplans basieren auf dem *in-situ* REM-Versuch (**Experiment a**, Abbildung 9), welches monodisperse Silicapartikel im Mikrometerbereich generiert.

Die Versuchsparemetereinstellungen sowie die resultierenden Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen (Standardabweichung *s* und *d*_{90/10} Wert) sind in Tabelle 13 (Anhang) abgebildet. Der *d*_{90/10}-Wert gibt die Verteilungsbreite der synthetisierten Partikel an. Der Idealwert liegt bei 1,1 und impliziert eine monodisperse Partikelprobe. Je größer die Diskrepanz zu dem Idealwert von 1,1 ausfällt, desto polydispenser ist die Partikelprobe.

Innerhalb der Grenzen des statistischen Versuchsplans wurden Silicapartikel mit einer Partikelgröße zwischen 0,8 µm und 2,0 µm synthetisiert (Abbildung 18).

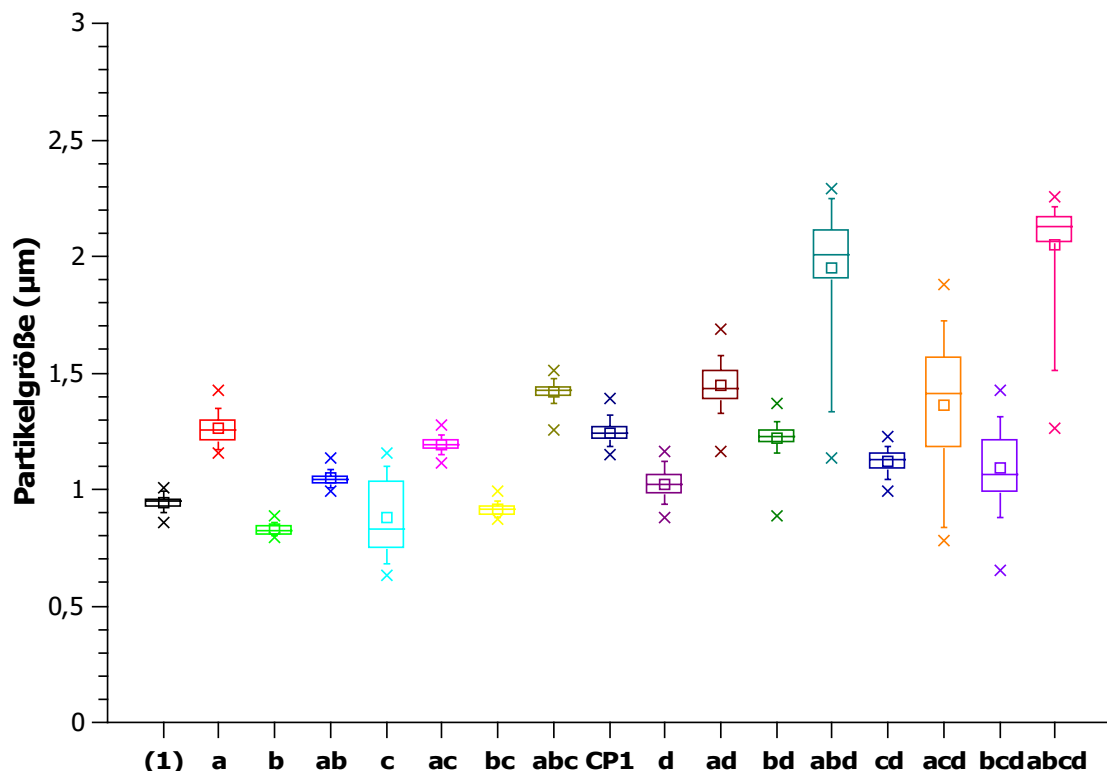


Abbildung 18: Box-Whisker-Plots für **Experiment (1)** bis **abcd** und **CP1**

Ausgewählte REM Aufnahmen der sphärischen Silicapartikel sind in Abbildung 19 abgebildet. Mit der Ausnahme von **Experiment c**, **abd**, **acd** und **bcd** entstehen stets

monodisperse Partikel. Polydisperse Partikel sind insbesondere auf hohe Wasserstoffmengen zurückzuführen.

Die Zentralpunktversuche (**CP1-CP5**) sind stets monodispers und zeigen keine hohe Variation in der Partikelgröße. Die Auswertung der ANOVA ergibt folgende in ihrer Bedeutung abnehmende statistisch signifikante Prozessparameter und Wechselwirkungen bezüglich der Partikelgröße (Tabelle 3): $[\text{NH}_3]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{TEOS}]$ - $[\text{H}_2\text{O}]$ Wechselwirkung, $[\text{TEOS}]$, $[\text{NH}_3]$ - $[\text{TEOS}]$ Wechselwirkung und $[\text{NH}_3]$ - $[\text{H}_2\text{O}]$ Wechselwirkung. Die Dosierzeit und die damit verbundenen Wechselwirkungen sind statistisch nicht signifikant (p -Wert $> 0,05$).

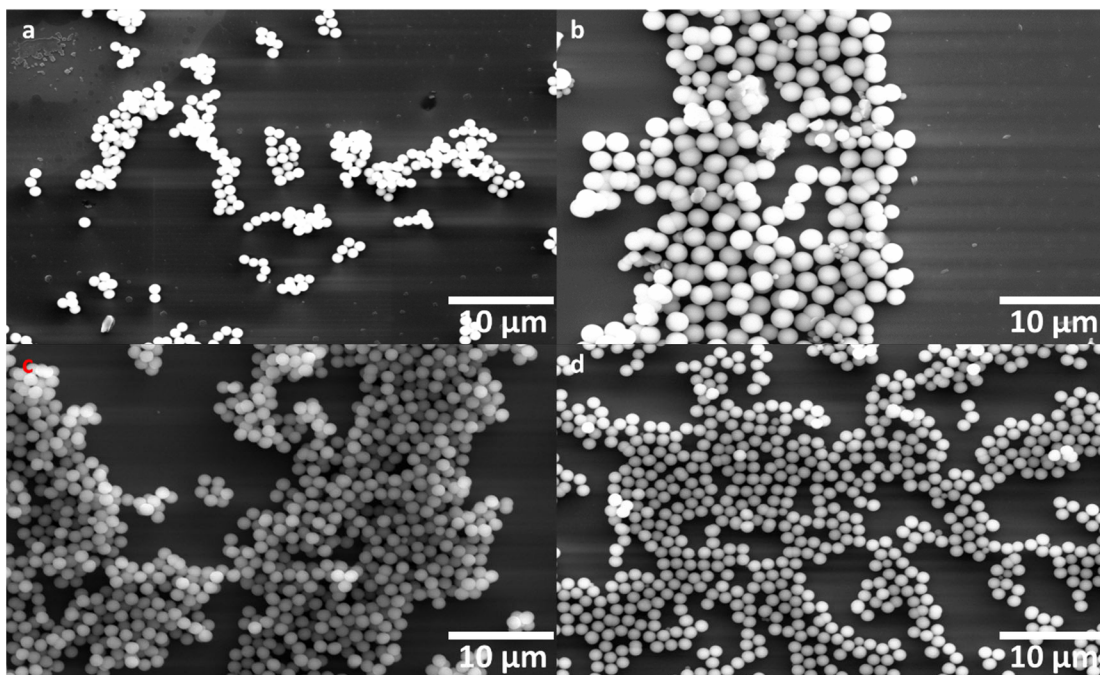


Abbildung 19: REM Aufnahmen der sphärischen Silicapartikel aus (a) Experiment cd, (b) Experiment abcd, (c) Experiment acd und (d) Experiment CP1

Das Bestimmtheitsmaß (R^2) beschreibt die Diskrepanz zwischen den experimentellen Daten und dem Modell. Je geringer die Diskrepanz zu dem Idealwert 1,0, desto kleiner fallen die Residuen aus. Werden dem Modell unbedeutende Hauptfaktoren respektive Wechselwirkungen hinzugefügt, nimmt das „Adjusted R^2 “ ab. Damit das „Adjusted R^2 “ den größtmöglichen Wert annimmt, sollten nur signifikante Terme in das Modell integriert werden. Das „Predicted R^2 “ beschreibt die Fähigkeit, die Zielvariablen bei Variation der Prozessparameter zu prognostizieren. Je höher der Wert des „Predicted R^2 “, desto größer ist die Validität der Prognose. Die Divergenz zwischen „Adjusted R^2 “ und „Predicted R^2 “ sollte kleiner 0,2 sein. Die „Adeq Precision“ stellt das Signal/Rausch

3 Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

Verhältnis dar. Das Verhältnis sollte mindestens 4 betragen. Der „Lack of Fit“ Test beurteilt, inwiefern die Daten und das statistische Modell zueinanderpassen. Ein signifikanter „Lack of Fit“ (p-Wert < 0,05) impliziert eine schlechte Beschreibung der Daten bezüglich des Modells. Das R^2 von 0,9155 impliziert keine hohe Diskrepanz zwischen dem Modell und den experimentellen Werten. Die Werte sind normalverteilt (Anhang Abbildung 62a). Zwischen den experimentellen Werten Partikelgrößen und den modellierten Partikelgrößen existieren nur geringe Abweichungen (Anhang Abbildung 62b). Die Zentralpunktversuche korrelieren gut mit dem statistischen Versuchsdesign und verifizieren das lineare Modell.

Tabelle 3: Ergebnisse der ANOVA bzgl. der Partikelgröße von Silicapartikeln

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	1,71	6	0,2854	25,29	<0,0001	signifikant
A-[NH ₃]	0,8566	1	0,8566	75,92	<0,0001	
B-[TEOS]	0,1043	1	0,1043	9,25	0,0088	
D-[H ₂ O]	0,4816	1	0,4816	42,69	<0,0001	
AB	0,0792	1	0,0792	7,02	0,019	
AD	0,0623	1	0,0623	5,52	0,034	
BD	0,1282	1	0,1282	11,36	0,0046	
Residual	0,1579	14	0,0113			
Lack of Fit	0,1565	10	0,0156	42,29	0,013	signifikant
Pure Error	0,0015	4	0,0004			
Cor Total	1,87	20				
Std. Dev	0,1062		R²	0,9155		
Mean	1,24		Adjusted R²	0,8793		
C.V.%	8,56		Predicted R²	0,7498		
			Adeq Precision	18,4188		

Die kodierte Gleichung ergibt sich wie folgt aus der ANOVA:

$$\text{Partikelgröße} = 1,24 + 0,2314 \cdot \text{NH}_3 + 0,0808 \cdot \text{TEOS} + 0,1735 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,0704 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{TEOS} + 0,0624 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,0895 \cdot \text{TEOS} \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Die Zahl vor dem jeweiligen Effekt beschreibt die separate Stärke des Einflusses auf die Partikelgröße. Folglich ist der Einfluss des Katalysators Ammoniak auf die Partikelgröße am höchsten und der Einfluss der Ammoniak-Wasser Wechselwirkung

auf die Partikelgröße am geringsten. Im Folgenden werden die Einflüsse der signifikanten Effekte auf die Partikelgröße näher erläutert:

Ammoniak: Ammoniak hydrolysiert in Gegenwart von Wasser partiell zu Ammonium- und Hydroxid-Ionen, welche die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von TEOS signifikant katalysieren^{27,28}, wobei im basischen Milieu die Kondensation schneller abläuft³⁵. Die Zunahme der jeweiligen Kinetik resultiert in einem schnelleren Partikelwachstum und größeren Partikeln, falls Ammoniak von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) verändert wird (z. Bsp.: **Experiment (1)** vs. **a** bzw. **bcd** vs. **abcd**, Abbildung 18).

TEOS: TEOS hydrolysiert und kondensiert in einer komplexen Reaktionskaskade zu sphärischen Silicapartikeln. Die Erhöhung der TEOS-Stoffmenge von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) resultiert in einer Zunahme der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Die erhöhte Nukleierung und Wachstumsraten führen zu größeren Partikeln³⁸ (z. Bsp.: **Experiment acd** vs. **abcd** bzw. **d** vs. **bd**, Abbildung 18). Dabei darf die TEOS-Konzentration während des Dosierprozesses nicht zu stark steigen, um eine zweite Keimbildung aufgrund der Überschreitung der kritischen Übersättigungskonzentration zu vermeiden.

Wasser: Die Erhöhung der Wasser-Stoffmenge von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) resultiert in einer signifikanten Zunahme der Partikelgröße (z. Bsp.: **Experiment abc** vs. **abcd** bzw. **ab** vs. **abd**, Abbildung 18). Zusätzliche Wasser-Moleküle erhöhen die Hydrolysegeschwindigkeit von TEOS, welche in größeren Partikeln resultiert^{42,49,139}. Park et al.⁴⁹ schlossen auf folgenden Grund: Der höhere Wasseranteil in der Reaktionslösung erhöht die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silicapartikeln und den Wasser-Molekülen. Der folglich dezimierte Abstand zwischen den Silicapartikeln in der Wachstumsphase fördert dessen Agglomeration und erhöht die Partikelgröße.

Es existiert für die jeweiligen Versuchseinstellungen eine separate maximale Wasserkonzentration, ab der die Partikelgröße sinkt, da das Gleichgewicht der Kondensationsreaktion mit steigender Wasserkonzentration zunehmend auf der Seite der hydrolysierten Prekursoren (Edukte) liegt^{24,42,50}. Der Grund liegt in der Bildung von zusätzlichen Wasser-Molekülen durch die Kondensationsreaktion (Abbildung 1). Die in den statistischen Versuchsplan verwendeten Wasserkonzentrationen liegen unter der maximalen Wasserkonzentration, ab der die finale Partikelgröße sinkt. Somit überwiegen die für den Partikelwachstumsprozess positiven Effekte wie die Erhöhung

der Ammoniaklöslichkeit und der Hydrolysegeschwindigkeit sowie die nachfolgend in den Wechselwirkungen beschriebenen Effekte.

Ammoniak-TEOS Wechselwirkung: Die Ammoniak-TEOS Wechselwirkung erhöht zusätzlich die Partikelgröße, falls beide Prozessparameter simultan von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) verändert werden (Abbildung 20a).

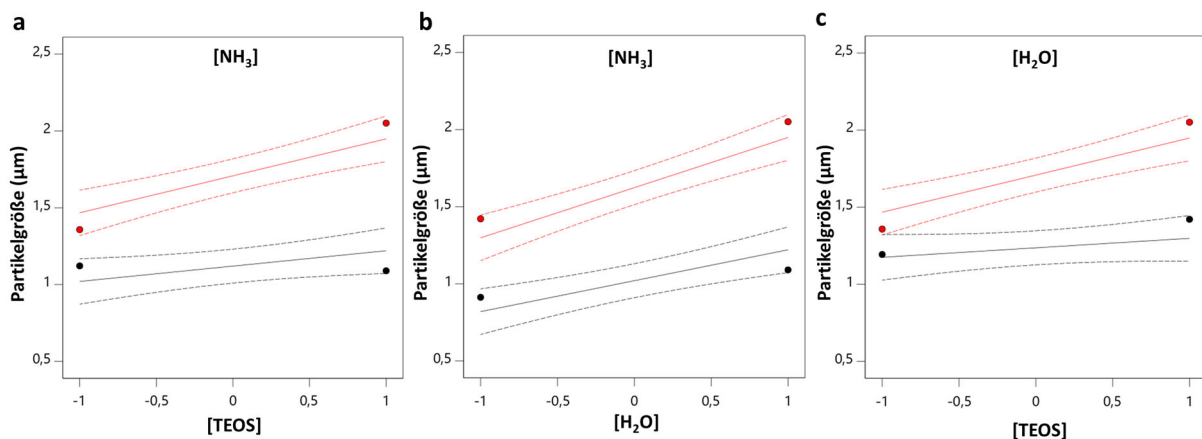


Abbildung 20: Interaktionsdiagramme der (a) Ammoniak-TEOS-Wechselwirkung, (b) Ammoniak-Wasser-Wechselwirkung und (c) der TEOS-Wasser-Wechselwirkung; Angabe in kodierten Einheiten; die Einstellgrößen der verbleibenden Prozessparameter sind stets (+1)

Die Interaktionsdiagramme (Abbildung 20) visualisieren die Wechselwirkungen graphisch. Die schwarze Linie entspricht dem Einfluss des Prozessparameters auf der x-Achse und der niedrigen Einstellgröße (-1) des korrespondierenden Prozessparameters. Die rote Linie erläutert den Einfluss auf die Partikelgröße bei jeweils hohen Einstellgrößen (jeweils +1). Ein Anstieg der Ammoniak-Stoffmenge von -1 auf +1 bei konstant niedriger TEOS-Stoffmenge (-1) (**Experiment cd** und **acd**) führt zu einem Anstieg der Partikelgröße von 1,12 µm auf 1,36 µm. Wird zusätzlich die TEOS-Stoffmenge als hohe Einstellgröße (+1) gewählt, steigt die Partikelgröße auf 2,05 µm (**Experiment abcd**), während die Partikelgröße bei niedriger Ammoniak-Stoffmenge (-1) auf 1,09 µm sinkt (**Experiment bcd**).

Ammoniak erhöht signifikant das Partikelwachstum, die zusätzliche Erhöhung der TEOS Konzentration stellt simultan mehr TEOS-Moleküle zur Verfügung. Die Keimbildungsphase wird zügiger erreicht, was aufgrund der schnell ablaufenden Kondensation zu größeren Partikeln führt. Die Erhöhung der Ammoniak/TEOS-Rate führt generell zu größeren Partikelgrößen²⁴.

Ammoniak-Wasser Wechselwirkung: Die Ammoniak-Wasser Wechselwirkung erhöht zusätzlich die Partikelgröße, falls beide Prozessparameter simultan von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) verändert werden (Abbildung 20b). Ein Anstieg der Ammoniak-Stoffmenge von -1 auf +1 bei konstant niedriger Wasser-Stoffmenge (-1) (**Experiment (1) und a**) führt zu einem Anstieg der Partikelgröße von 0,94 μm auf 1,26 μm . Wird zusätzlich die Wasser-Stoffmenge als hohe Einstellgröße (+1) gewählt, erhöht sich die Partikelgröße auf 1,45 μm (**Experiment ad**), während bei einer niedrigen Ammoniak-Stoffmenge (-1) die Partikelgröße 1,03 μm beträgt (**Experiment d**).

Der parallele Anstieg der Hydroxid- und Wasserkonzentration in der Reaktionslösung führt zu einer Zunahme an Nukleophilen. Die konsekutive Erhöhung der Hydrolyse- und Kondensationsrate von TEOS führt zu einem höheren Partikelwachstum.

TEOS-Wasser Wechselwirkung: Die TEOS-Wasser Wechselwirkung erhöht zusätzlich die Partikelgröße, falls beide Prozessparameter simultan von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) verändert werden (Abbildung 20c). Ein Anstieg der Wasser-Stoffmenge von -1 auf +1 mit konstant niedriger TEOS-Stoffmenge (-1) (**Experiment (1) und d**) führt zu einem Anstieg der Partikelgröße von 0,94 μm auf 1,03 μm . Wird die TEOS-Stoffmenge zusätzlich als hohe Einstellgröße (+1) gewählt, steigt die Partikelgröße auf 1,22 μm (**Experiment bd**), während bei einer niedrigen Ammoniakkonzentration (-1) die Partikelgröße 0,83 μm ergibt (**Experiment b**). Eine simultane Erhöhung der Wasser- und TEOS-Stoffmenge führt zu einem sukzessiven Anstieg an Nukleophilen und TEOS-Molekülen in der Reaktionslösung. TEOS-Moleküle werden zügiger hydrolysiert und wachsen mittels der Kondensation zu größeren Partikeln. Niedrigere Wasser-TEOS Raten führen prinzipiell zu geringeren Partikelgrößen⁴⁹.

Die Dosierzeit besitzt keinen statistisch signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße. Als mögliche Ursache kommt ein zu geringer Unterschied in den resultierenden Dosierraten unter Berücksichtigung der restlichen Reaktionsbedingungen infrage. Variierende Dosierraten generieren grundsätzlich aufgrund unterschiedlicher Keimbildungszeiten verschiedene Partikelwachstumskinetiken.

In den Konturendiagrammen wird mittels der Prädiktoren Ammoniak- und Wasser-Stoffmenge die Beziehung zur Partikelgröße zweidimensional visualisiert (Abbildung

21a-c). In den Konturdiagrammen ist eine Zunahme der Partikelgröße von der blauen Fläche zur orangenen und roten Fläche dargestellt. Die roten Punkte entsprechen den Prozessparametereinstellungen bzw. den Zentralkunkteinstellungen.

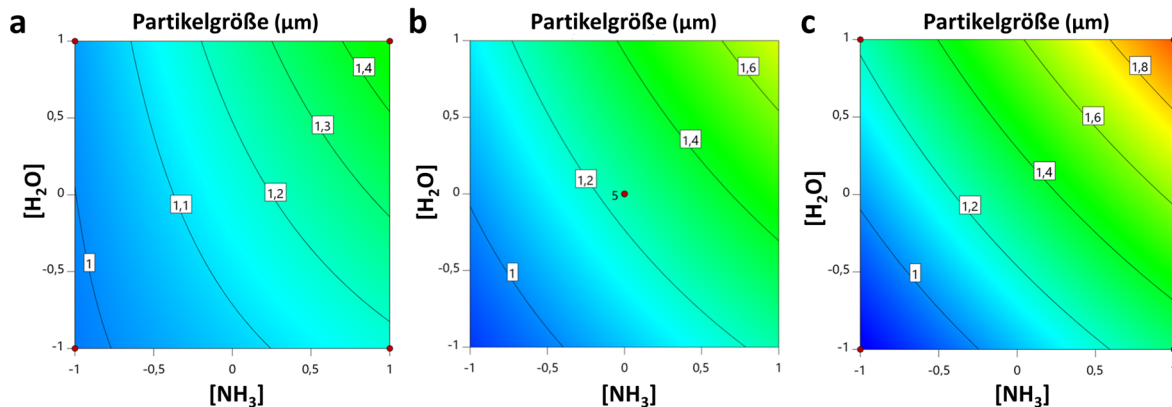


Abbildung 21: Partikelgrößenkonturdiagramme (a) für niedrige Einstellgrößen der TEOS-Stoffmenge und der Dosierzeit (jeweils -1), (b) der Zentralkunkteinstellungen (jeweils 0) und (c) für hohe Einstellgrößen der TEOS-Stoffmenge und der Dosierzeit (jeweils +1)

Von Abbildung 21a-c ist der Anstieg der Partikelgröße aufgrund der Erhöhung der Einstellgrößen der Prozessparameter von -1 auf +1 evident. Maximale Partikelgrößen werden nur bei maximalen Einstellgrößen (jeweils +1) der Prozessparameter erreicht. Die Konturen krümmen sich relativ schwach, da die Wechselwirkungen nicht hochsignifikant sind ($p\text{-Wert} > 0,0001$).

3.3.2. Partikelgrößenverteilung

Als Maß für die Partikelgrößenverteilung wurde die Standardabweichung (s) und der $d_{90/10}$ Wert gewählt. Da vorrangig monodisperse Partikel synthetisiert wurden (Abbildung 18), ergibt die Analyse des $d_{90/10}$ Werts mittels der statistischen Versuchsplanung kein auswertbares Modell. Der Einfluss der gewählten Prozessparameter auf den $d_{90/10}$ Wert ist zu gering.

Die Auswertung der ANOVA detektiert folgende in der Signifikanz abnehmende statistisch signifikante Prozessparameter und Wechselwirkungen bezüglich der Standardabweichung (Tabelle 4): $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{NH}_3]$ - $[\text{H}_2\text{O}]$ Wechselwirkung und $[\text{NH}_3]$. Die Ammoniak-Stoffmenge ist statistisch nicht signifikant ($p\text{-Wert} 0,0509$). Der Prozessparameter wird allerdings aufgrund der Hierarchie in das Modell integriert, da die Ammoniak-Wasser Wechselwirkung statistisch signifikant ist.

Es wird ein signifikantes Modell mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,6004 generiert. Das niedrige Bestimmtheitsmaß impliziert eine geringe Korrelation zwischen den experimentellen Daten und dem erstellten Modell.

Tabelle 4: Ergebnisse der ANOVA bzgl. der Partikelgrößenverteilung von Silicapartikeln

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	0,0749	3	0,0250	8,5146	0,0011	signifikant
A-[NH ₃]	0,0129	1	0,0129	4,4115	0,0509	
D-[H ₂ O]	0,0391	1	0,0391	13,3326	0,0020	
AD	0,0229	1	0,0229	7,7996	0,0125	
Residual	0,0499	17	0,0029			
Lack of Fit	0,0494	13	0,0038	36,3256	0,0017	signifikant
Pure Error	0,0004	4	0,0001			
Cor Total	0,1248	20				
Std. Dev.	0,0542		R²	0,6004		
Mean	0,0837		Adjusted R²	0,5299		
C.V. %	64,6933		Predicted R²	0,3470		
			Adeq Precision	7,3827		

Die meisten synthetisierten Partikel sind monodispers. Konsequenterweise werden nur geringfügige statistisch signifikante Zusammenhänge zwischen der Standardabweichung und der Variation der Prozessparameter ermittelt. Nachfolgend werden deshalb lediglich die Trends der signifikanten Effekte diskutiert. Die kodierte Gleichung ergibt sich wie folgt aus der ANOVA:

$$\text{Partikelgrößenverteilung} = 0.0837 + 0.0284 \cdot \text{NH}_3 + 0.0494 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.0378 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Die Erhöhung der Wasser- und Ammoniak-Stoffmengen von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) führt zu einer steigenden Partikelgrößenverteilung. Der Grund für die steigende Partikelgrößenverteilung liegt voraussichtlich in der Katalyse der Hydrolyse von TEOS und der Abnahme der Kondensationsgeschwindigkeit mit zunehmender Wasserkonzentration. Die kritische Übersättigungskonzentration von TEOS wird während der Partikelsynthese deshalb wahrscheinlich mehrfach überschritten, welches eine erneute Keimbildung induziert. Ammoniak wird stets als wässrige Lösung vorgelegt. Folglich erhöht sich mit steigender Ammoniakkonzentration auch die Wasserkonzentration in der Reaktionslösung. Dieser Effekt wird wahrscheinlich von der katalytischen Wirkung von

Ammoniak auf den Wachstumsprozess der Silicapartikel überdeckt, weshalb ausschließlich Ammoniak als Faktor statistisch nicht signifikant ist (Tabelle 4).

Die Auswirkung der Ammoniak-Wasser Wechselwirkung ist insbesondere in dem dreidimensionalen Response Surface Plot (Abbildung 22b) ausgeprägt. Im Konturdiagramm ist die Wechselwirkung in Form der gebogenen Linien markant (Abbildung 22a).

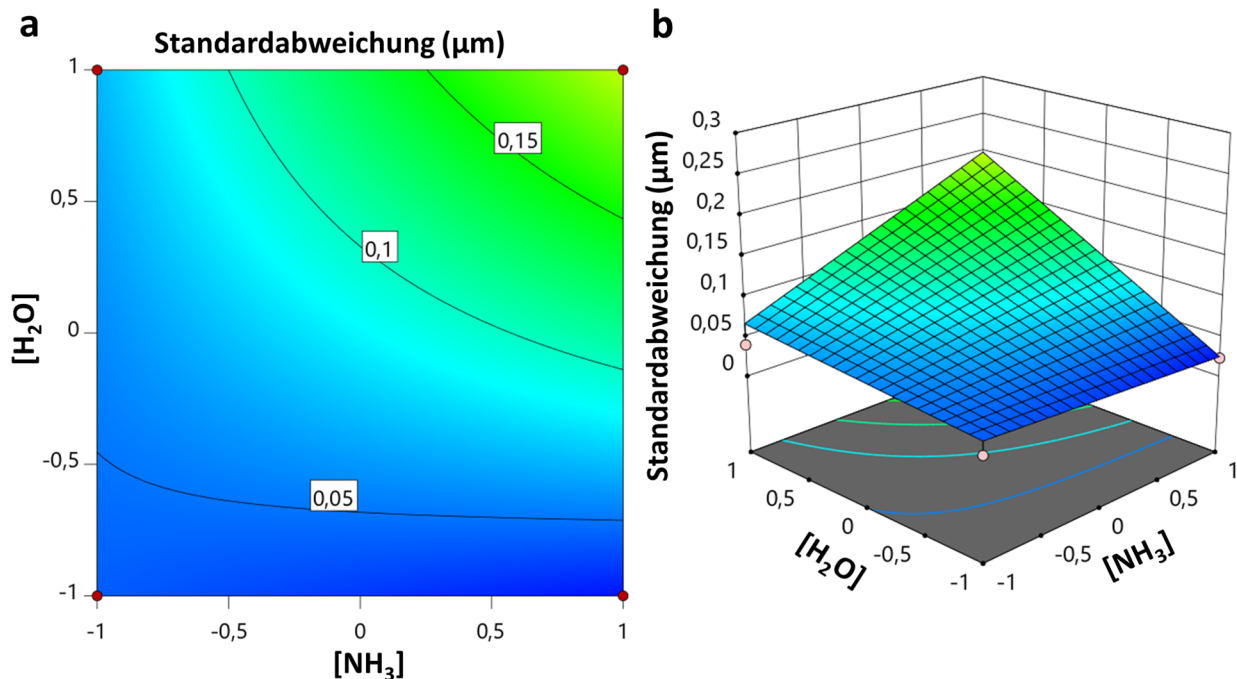


Abbildung 22: Konturdiagramm (a) und Response Surface Plot (b) zwischen der Ammoniak- und Wasser-Stoffmenge mit hoher Einstellgröße (+1) für die TEOS-Stoffmenge und die Dosierzeit; Angabe in kodierter Einheitenschiebweise

Die Partikelgrößenverteilung wird durch hohe Einstellgrößen (+1) sämtlicher Prozessparameter maximiert.

3.3.3. Prozessoptimierung

Die Durchführung eines statistischen Versuchsplans mit mindestens zwei Zielvariablen (Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung) ermöglicht die Erstellung von Prozessfenstern. Diese visualisieren mögliche Einstellkombinationen der Prozessparameter zur Erhaltung des zuvor hinterlegten gewünschten Ergebnisses der Zielvariablen. Da das generierte Modell der Partikelgrößenverteilung keine hohe

Vorhersagekraft besitzt, wird dafür lediglich eine maximale Partikelgrößenverteilung definiert, welche nicht überschritten werden soll.

Abbildung 23 veranschaulicht die experimentell möglichen Einstellgrößen für die Synthese von Silicapartikeln in einem Partikelgrößenbereich von (a) 0,9 μm bis 1,1 μm mit einer Standardabweichung von weniger als 0,05 μm und (b) 1,4 μm bis 1,6 μm mit einer Standardabweichung von weniger als 0,1 μm .

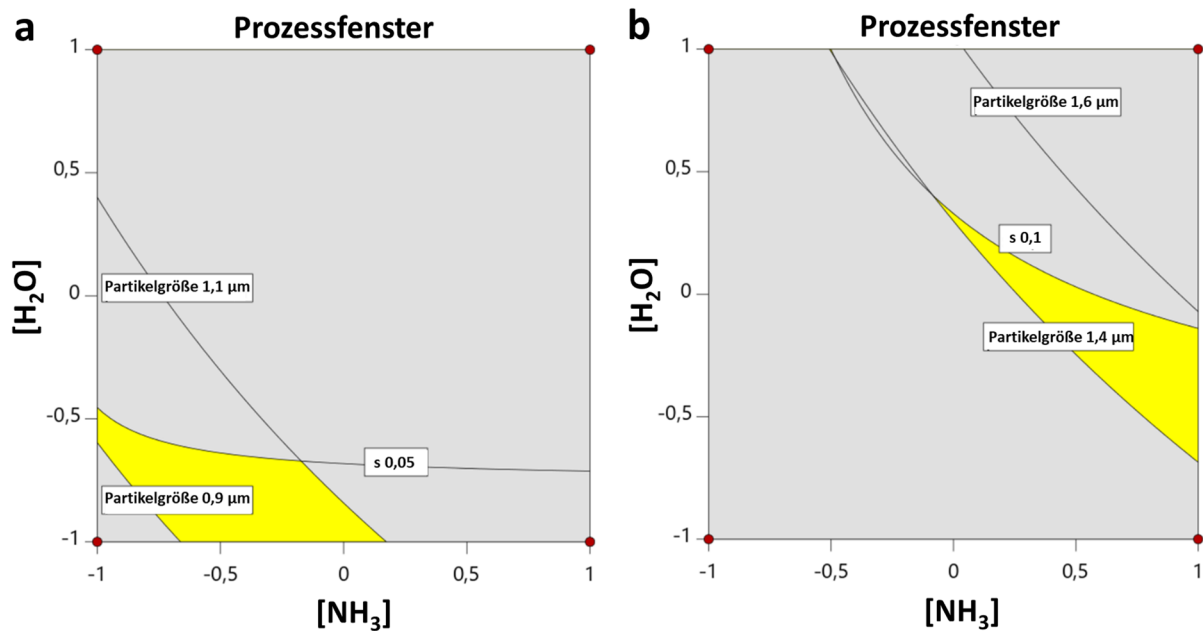


Abbildung 23: Prozessfenster für die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung mit dem Ziel Partikel in einem Bereich von (a) 0,9 μm bis 1,1 μm und einer Standardabweichung von weniger als 0,05 μm und (b) 1,4 μm bis 1,6 μm und einer Standardabweichung von weniger als 0,1 μm bei maximaler TEOS Konzentration und Dosierzeit (jeweils +1) zu synthetisieren; Angabe in kodierten Werten

Die gelbe Fläche definiert die möglichen Einstellgrößen der Prozessparameter, in der die gewünschte Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung erreicht werden. Aufgrund der starken Ammoniak-Wasser-Wechselwirkung ergibt sich für die Partikelgrößenverteilung ein kurvenförmiger Verlauf. Die TEOS-Stoffmenge und Dosierzeit wurden maximiert (jeweils +1).

Für die Validierung wurden die praktischen Versuchseinstellungen mittels des Modells zur Synthese von Silicapartikeln mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1,0 μm ermittelt (Tabelle 5)

3 Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

Tabelle 5: Praktische Versuchseinstellungen zur Synthese von 1,0 μm Silicapartikeln

Prozessparameter	Einheit	Einstellung
[NH ₃]	mol	0,442
Dosierzeit	min	60
[TEOS]	mol	0,225
[H ₂ O]	mol	0

Die praktische Durchführung des Validierungsversuchs ergab eine durchschnittliche Partikelgröße von 1,05 μm mit einem $d_{90/10}$ Wert von 1,15 (Abbildung 24). Die mittels der statistischen Versuchsplanung ermittelte Partikelgröße wird folglich sehr gut erreicht.

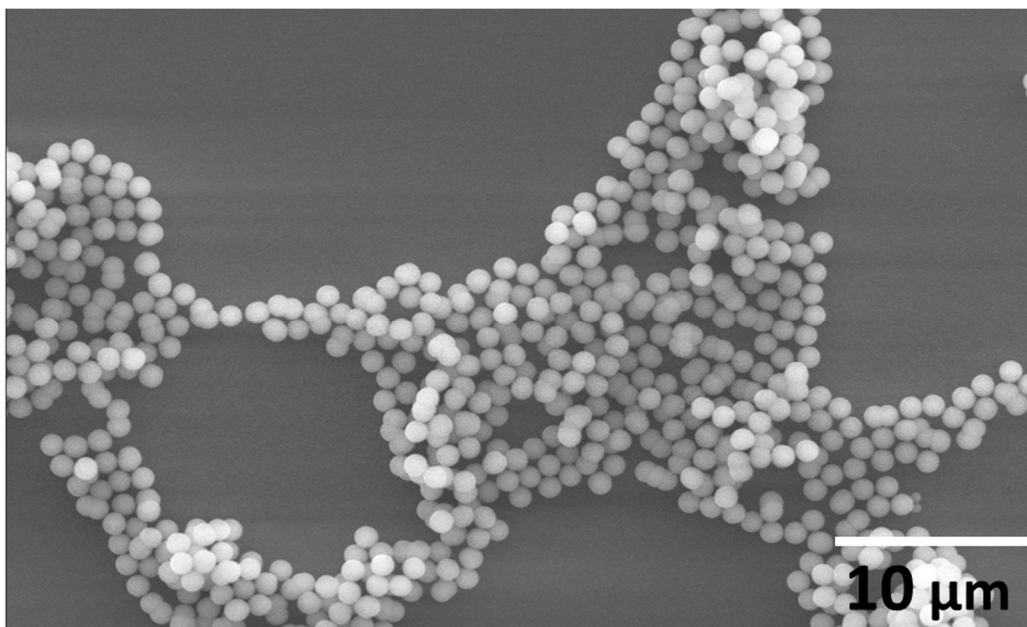


Abbildung 24: REM Aufnahme des Validierungsversuchs

3.4. Einfluss von Elektrolyten auf die Partikelgröße

In der Literatur wird die Zugabe von Elektrolyten (insbesondere Kalium-Ionen) mit der Vergrößerung der finalen Partikelgröße in Verbindung gebracht. Der Effekt tritt unabhängig in batch-^{134,140}, semibatch-^{42,141} und den sogenannten „seeded growth“¹⁴¹ Verfahren auf. Lindberg et al. untersuchte mittels eines 2^{6-2} Versuchsplans systematisch den Einfluss von unter anderem Natriumchlorid auf die resultierende Partikelgröße⁴¹. Aufgrund der reduzierten Auflösung sind jedoch die

Zweifachwechselwirkungen miteinander vermischt und nicht eindeutig voneinander identifizierbar¹¹⁵.

Eine systematische Untersuchung mittels der statistischen Versuchsplanung zur Detektion von potenziellen Wechselwirkungen und quadratischen Effekten ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Der Einfluss des Leitsalzes Kaliumchlorid wurde deshalb aufbauend auf einem zweistufigen Versuchsplan mittels eines central composite design (CCD) systematisch auf die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung untersucht. Dazu wurde das Grunddesign des Versuchsplans aus Kap 3.3.1 mit der niedrigen Einstellgröße des Prozessparameters [H₂O] (-1) als Grundlage verwendet (**Experiment (1)** bis **Experiment abc**). Die Partikelgrößen- und -verteilungen werden in Abbildung 25 abgebildet.

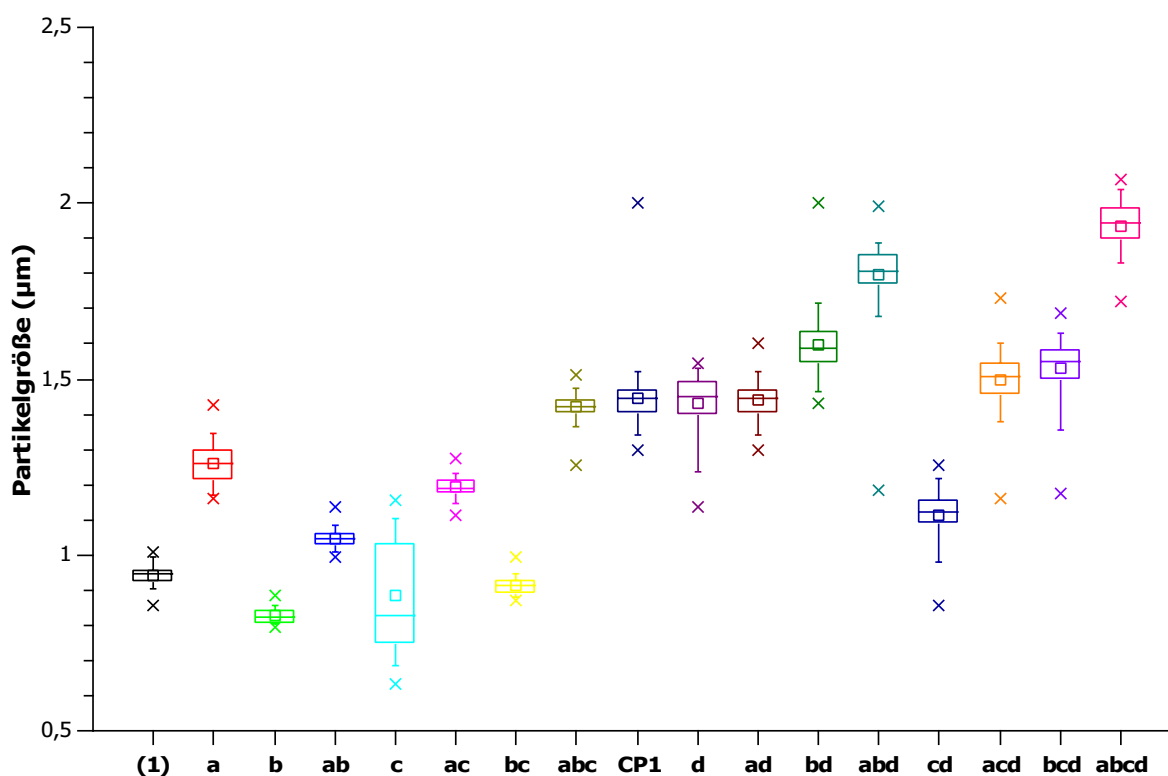


Abbildung 25: Box-Whisker-Plots für **Experiment (1)** bis **abcd** und **CP1**

Tabelle 15 (Anhang) stellt die Synthesebedingungen sowie die Partikelgrößen und Abbildung 64 (Anhang) ausgewählte REM Aufnahmen dar. Die Versuche ohne Leitsalz⁴ und ausgewählte Versuche mit Leitsalz wurden reproduziert. Mit Ausnahme von **Experiment a** wurden die zuvor ermittelten Partikelgrößen stets bestätigt. Innerhalb der Grenzen des statistischen Versuchsplans wurden Silicapartikel mit einer

3 Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

Partikelgröße zwischen 0,8 µm und 2,0 µm synthetisiert. Mit der Ausnahme von **Experiment c** entstehen stets monodisperse Partikel. Die Zentralpunktversuche (**CP1-CP3**) sind monodispers und zeigen keine hohe Variation in der Partikelgröße. Die Auswertung der ANOVA hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung (s und $d_{90/10}$) ergab kein diskutables Modell aufgrund der hohen Anzahl von Proben mit unimodalen Partikelgrößenverteilungen. Die geringe Anzahl an Proben mit einer multimodalen Partikelgrößenverteilung lässt keine signifikante Ermittlung von Korrelationen bezüglich der Partikelgrößenverteilung mittels DoE zu.

Tabelle 6 listet die signifikanten Effekte respektive Wechselwirkungen hinsichtlich der Partikelgröße auf. Die Integration von Kaliumchlorid als vierten Faktor führt zu quadratischen Effekten.

Tabelle 6: Ergebnisse der ANOVA bzgl. der Partikelgröße von Silicapartikeln

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	0,003	1	0,003			
Model	3,37	12	0,2806	33,75	< 0,0001	signifikant
A-[NH ₃]	0,4846	1	0,4846	58,28	< 0,0001	
B-Dosierzeit	0,382	1	0,382	45,94	< 0,0001	
C-[TEOS]	0,0064	1	0,0064	0,7649	0,3901	
D-[KCl]	1,56	1	1,56	188,05	< 0,0001	
AB	0,0506	1	0,0506	6,09	0,0208	
AC	0,0727	1	0,0727	8,74	0,0067	
BC	0,0354	1	0,0354	4,25	0,0498	
BD	0,0726	1	0,0726	8,73	0,0067	
A ²	0,0616	1	0,0616	7,4	0,0117	
B ²	0,1442	1	0,1442	17,34	0,0003	
C ²	0,0852	1	0,0852	10,25	0,0037	
D ²	0,0985	1	0,0985	11,85	0,002	
Residual	0,2079	25	0,0083			
Lack of Fit	0,1112	11	0,0101	1,47	0,2472	nicht signifikant
Pure Error	0,0966	14	0,0069			
Cor Total	3,58	38				
Std. Dev.	0,0912		R²	0,9419		
Mean	1,31		Adjusted R²	0,914		
C.V. %	6,98		Predicted R²	0,8442		
			Adeq Precision	20,0607		

Die jeweiligen quadratischen Effekte der Prozessparameter und, mit Ausnahme der TEOS Konzentration, die linearen Effekte sind statistisch signifikant. Ferner werden

folgende Wechselwirkungen als statistisch signifikant markiert: [NH₃]-Dosierzeit, [NH₃]-[TEOS], Dosierzeit-[KCl] und Dosierzeit-[KCl]. Die Daten sind normalverteilt (Anhang Abbildung 63a). Die kodierte Gleichung ergibt sich wie folgt aus der ANOVA:

$$\begin{aligned} \text{Partikelgröße} = & 1,62 + 0,2250 \cdot \text{KCl} + 0,1239 \cdot \text{NH}_3 - 0,1298 \cdot \text{Dosierdauer}^2 + \\ & 0,1112 \cdot \text{Dosierdauer} - 0,1073 \cdot \text{KCl}^2 - 0,0998 \cdot \text{TEOS}^2 - 0,0848 \cdot (\text{NH}_3)^2 + \\ & 0,0518 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{TEOS} + 0,0519 \cdot \text{Dosierdauer} \cdot \text{KCl} + 0,0361 \cdot \text{TEOS} \cdot \text{Dosierdauer} + \\ & 0,0428 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Dosierdauer} + 0,0143 \cdot \text{TEOS} \end{aligned}$$

Der lineare Effekt der TEOS Konzentration wird ungeachtet der Insignifikanz aufgrund der Hierarchie in das Modell integriert. Ferner ist die Dosierzeit-TEOS Wechselwirkung nur geringfügig statistisch signifikant (p-Wert 0,0498). Die Nichtintegration der Wechselwirkung verringert das „Adjusted R²“ und wird deshalb im Modell belassen.

Die quadratischen Einflüsse der Prozessparameter reduzieren die finale Partikelgröße, während sämtliche restlichen linearen Effekte der Prozessparameter sowie die signifikanten Wechselwirkungen die Partikelgröße erhöhen, falls die Parameter von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) verändert werden.

Der Einfluss von Ammoniak und TEOS auf die Partikelgröße wurde bereits in Kapitel 3.3.1 ausführlich diskutiert. Nachfolgend werden noch nicht diskutierte Effekte erläutert.

KCl: Silicapartikel besitzen an der Oberfläche ein negatives ζ-Potenzial^{142,143}. Kalium als einfach positiv geladenes Kation reduziert die negative Oberflächenladung und begünstigt die Diffusion und Kondensation von niedermolekularen Silica-Oligomeren an der Partikeloberfläche. Anionen haben einen vernachlässigbaren Effekt auf die Partikelgröße¹⁴¹. Die Erhöhung der Kaliumchloridkonzentration von der Einstellgröße (-1) auf (+1) erhöht folglich das Partikelwachstum und die finale Partikelgröße (z. Bsp.: **Experiment (1)** vs. **d** bzw. **abc** vs. **abcd**, Abbildung 25).

Dosierzeit: Im Vergleich zum statistischen Versuchsplan aus Kapitel 3.3.1 ist die Dosierzeit statistisch signifikant. Die Dosierzeit definiert den Zeitraum, in dem TEOS der Reaktionslösung zudosiert wird. Höhere Dosierzeiten (+1) führen zu einer niedrigeren Dosierate und größeren Partikelgrößen⁴⁹. Geringe Dosierzeiten (-1) erhöhen die Dosierate und verringern die finale Partikelgröße (z. Bsp.: **Experiment (1)** vs. **b** bzw. **a** vs. **ab**, Abbildung 25). Die Signifikanz des Effektes ist vermutlich auf

die Anwesenheit von Kalium-Ionen zurückzuführen, welche das Partikelwachstum zusätzlich steigern (siehe Wechselwirkung).

NH₃-Dosierzeit Wechselwirkung: Ein Anstieg der Ammoniak-Stoffmenge von (-1) auf (+1) bei konstant niedriger Dosierzeit (-1) (**Experiment (1) und a**) führt zu einem Anstieg der Partikelgröße von 0,94 µm auf 1,26 µm. Wird zusätzlich die Dosierzeit als hohe Einstellgröße (+1) gewählt, erhöht sich die Partikelgröße auf 1,80 µm (**Experiment abd**), während bei einer niedrigen Ammoniak-Stoffmenge (-1) die Partikelgröße 0,88 µm beträgt (**Experiment b**). Der Trend zu größeren Partikeln durch die Erhöhung der Dosierzeit wird durch hohe Ammoniakkonzentrationen aufgrund der signifikanten Steigerung der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionsraten von TEOS-Molekülen an wenigen Primärpartikeln verstärkt.

Dosierzeit-KCl Wechselwirkung: Ein Anstieg der Kaliumchlorid-Stoffmenge von (-1) auf (+1) bei konstant niedriger Dosierzeit (-1) (**Experiment (1) und d**) führt zu einem Anstieg der Partikelgröße von 0,94 µm auf 1,43 µm. Wird zusätzlich die Dosierzeit als hohe Einstellgröße (+1) gewählt, erhöht sich die Partikelgröße auf 1,59 µm (**Experiment ad**), während bei einer niedrigen Kaliumchlorid-Stoffmenge (-1) die Partikelgröße 0,88 µm beträgt (**Experiment d**). Der partikelvergrößernde Effekt ist auf die bei geringeren Dosierraten sukzessiv leichter stattfindende Kondensation aufgrund der Kalium-Ionen zurückzuführen.

TEOS-Dosierzeit Wechselwirkung: Der p-Wert (0,498) impliziert lediglich einen geringen Einfluss der Wechselwirkung auf die Partikelgröße. Deshalb führt die Wechselwirkung ausschließlich in folgender Einstellkombination zu einer Erhöhung der Partikelgröße. Ein Anstieg der Dosierzeit von (-1) bis (+1) bei konstant niedriger TEOS-Stoffmenge (-1) (**Experiment ad und abd**) führt zu einem Anstieg der Partikelgröße von 1,41 µm auf 1,8 µm. Wird zusätzlich die TEOS-Stoffmenge als hohe Einstellgröße (+1) gewählt, erhöht sich die Partikelgröße auf 1,94 µm (**Experiment abcd**), während bei einer niedrigen Dosierzeit (-1) die Partikelgröße 1,50 µm beträgt (**Experiment acd**). Der geringe Einfluss auf das Partikelwachstum liegt vermutlich in der sich nur geringfügig ändernden Dosierrate, falls die TEOS Konzentration und Dosierzeit simultan erhöht werden.

Die Substitution des Prozessparameters „Wasser“ aus Kap 3.3.1 durch Kaliumchlorid als vierter Faktor führt zu einer Änderung der signifikanten Prozessparameter und Wechselwirkungen, obwohl der Partikelgrößenbereich vergleichbar ist. Ferner ergibt

sich ein quadratisches Modell. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen Einflüssen auf den Reaktionsmechanismus während des Partikelwachstums. Kalium-Ionen erhöhen das Partikelwachstum aufgrund der Reduktion der negativen Oberflächenladung und der folglich begünstigten Kondensation niedermolekularer Silica-Oligomere an der Partikeloberfläche. Die Erhöhung der Wasserkonzentration steigert die Hydrolysegeschwindigkeit und reduziert die Kondensationsgeschwindigkeit. Zudem nimmt die Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zu. Konturdiagramme zur Visualisierung der Effekte auf die Partikelgröße befinden sich in Abbildung 65 (Anhang).

3.4.1. Vergleich der Salze

Nagao et al.¹⁴⁰ und Nakabayashi et al.¹⁴¹ untersuchten den Einfluss der monovalenten Kationen Li^+ , Na^+ und K^+ auf die Partikelgröße von Silicapartikeln und fanden eine Tendenz zu größeren Partikeln in der Reihenfolge $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

Der CCD Versuchsplan wurde auf die Alkalimetallchloride von Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ erweitert. Die durchgeführten Versuchspläne zeigen einen Trend zu größeren Partikeln in der Reihenfolge $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, Abbildung 26 zeigt beispielhaft die Abfolge für **Experiment acd**.

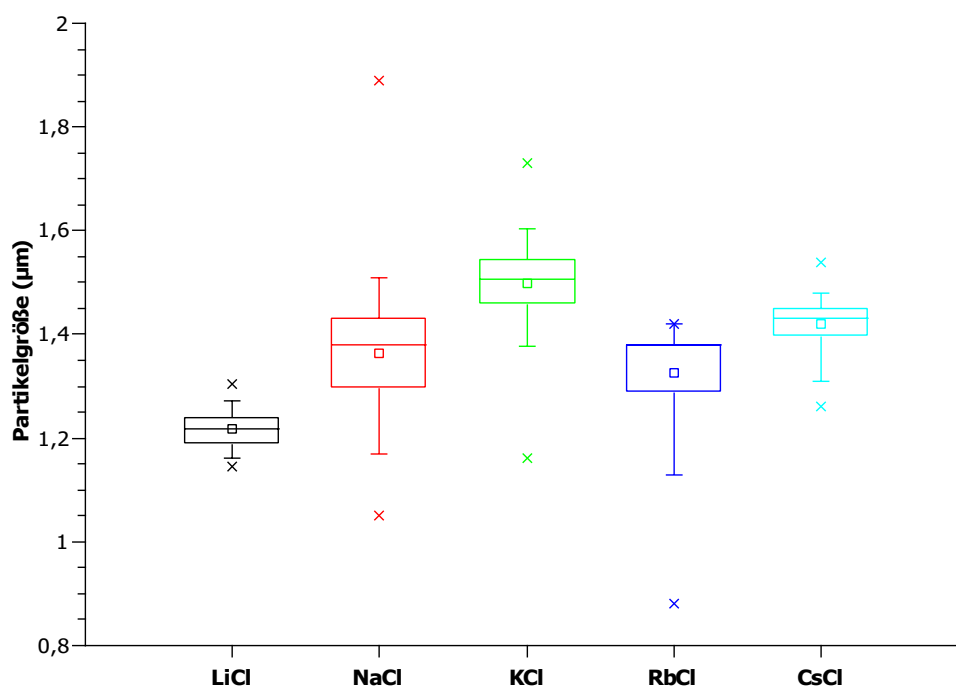


Abbildung 26: Vergleich der resultierenden Partikelgrößen für **Experiment acd**

3 Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

Die Fortführung der monovalenten Alkalimetalle Rb^+ und Cs^+ resultiert jedoch in vielen Versuchseinstellungen der Experimente in einer Abnahme der Partikelgrößen. Die jeweilige statistische Auswertung befindet sich im Anhang (Tabelle 27, Tabelle 28, Tabelle 29 und Tabelle 30). In den Versuchseinstellungen, in welchen die Zugabe der Alkalimetalle zu keinem signifikanten Anstieg der Partikelgröße führt, wird der Effekt des Kations vermutlich von anderen Prozessparametern (Ammoniakkonzentration, Dosierrate, etc.) überschattet.

Die Hofmeister Serie¹⁴⁴ beschreibt in der Biochemie für Kationen und Anionen die Reihenfolge zur Aussalzung und Einsalzung von Proteinen in Lösung¹⁴⁵ (Abbildung 27). Der Aussalzeffekt tritt während des Lösevorgangs von kosmotropen (antichaotropen, „Wasserstruktur-bildenden“)¹⁴⁶ Ionen ein. Die Ausfällung ist auf die Steigerung von hydrophoben Wechselwirkungen zurückzuführen¹⁴⁵. Der Einsalzeffekt wird von chaotropen (Wasserstruktur-brechenden)¹⁴⁶ Ionen aufgrund der Abnahme von hydrophoben Wechselwirkungen verursacht¹⁴⁵. Auf molekularer Ebene ist der Aussalzeffekt auf die Konkurrenzsituation um das Hydratwasser zwischen den Salzen und der Proteine zurückzuführen¹⁴⁷.

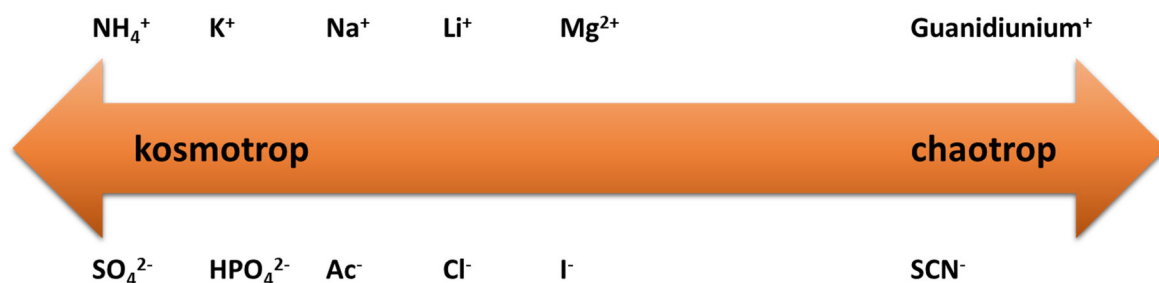


Abbildung 27: Hofmeister Serie ausgewählter Kationen und Anionen^{144,145}

Eine ausführliche Hofmeister Serie mit Berücksichtigung von Rb^+ und Cs^+ befindet sich hier¹⁴⁸. Tadros et al. untersuchten die Oberflächenladung von Silicapartikeln, um Rückschlüsse auf adsorbierte Hydroxid Ionen und Kationen zu ziehen¹⁴⁹. Hohe pH-Werte führen generell zu einer hohen negativen Oberflächenladung, was auf die Deprotonierung der Silanol-Gruppen zurückzuführen ist. Folglich wird eine große Menge an Hydroxid Ionen an der Oberfläche adsorbiert. Die negative Ladung wird durch Kationen zu einem Großteil neutralisiert, die sich zu diesem Zweck auch in der Partikelmatrix befinden. Der Einfluss in der Reihenfolge $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ auf die

Partikelgröße ist auf die unterschiedlichen Hydrathüllen zurückzuführen. Li^+ weist den geringsten Ionenradius¹⁵⁰ auf und bildet deshalb eine konträre Reihenfolge bezüglich der Hydrathüllen-Radien. Die Ladungsdichte des hydratisierten Li^+ Kations ist folglich geringer im Vergleich zu den restlichen Alkalimetallen. Somit sollte die Partikelgröße in der Reihenfolge $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ steigen.

Dass die Partikelgrößen für Rb^+ und Cs^+ niedriger ausfallen, ist möglicherweise auf den kosmotropen Effekt von Lithium, Natrium und Kalium zurückzuführen. In der Hofmeisterserie werden Rubidium und Cäsium prinzipiell ähnliche kosmotrope Effekte zugesprochen¹⁴⁸. Bei hohen pH-Werten tritt allerdings eine Reversion auf¹⁵¹. Die Wasserstoffbrückenbindungen von Wasser-Molekülen mit protonierten Silanol-Gruppen bei niedrigen pH-Werten ist signifikant schwächer im Vergleich mit deprotonierten Silanol-Gruppen bei hohen pH-Werten¹⁵¹. Die schwache Hydrathülle von Rb^+ und Cs^+ führt folglich zu schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Ergebnisse dieser Messreihe der Alkalimetallchloride stehen im Einklang mit den Ergebnissen einer umfangreichen Versuchsreihe sämtlicher Alkalimetallchloride in ethanolischer Lösung¹⁵².

3.5. Schlussfolgerung

Die *in-situ* Charakterisierung des Stöber Prozesses erfolgte mittels der Leitfähigkeit, pH-Wert, REM und einem DLS/ ζ -Potential-Messgerät. Die Verläufe der *in-situ* Analysen unterstützen dabei den von LaMer et al.⁴⁵ vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. Die Keimbildung wird durch die Aggregation niedermolekularer Silica-Oligomere unterstützt. Das Partikelwachstum wird durch die Monomeraddition generiert. Die Ammoniakkonzentration besitzt dabei einen sehr hohen Einfluss auf das Partikelwachstum.

Mittels der statistischen Versuchsplanung wurde der Einfluss der Ammoniak-, TEOS-, Wasser-, und KCl-Stoffmenge sowie der Dosierzeit auf die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung untersucht. Aufgrund der hohen Auflösung des Versuchsplans konnten erstmals sämtliche lineare bzw. quadratische Effekte sowie Wechselwirkungen statistisch erfasst und diskutiert werden.

Der Einsatz der Alkalimetallchloride zur Vergrößerung der Partikelgröße ergibt folgende Tendenz zu größeren Partikeln: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Die Weiterführung der Reihe mit

Cäsium und Rubidium reduzieren allerdings die Partikelgröße im Vergleich zu den Kalium-Ionen entgegen der schrittweise steigenden Ionenradien der Alkalimetalle. Das Verhalten der Alkalimetalle auf die Partikelgröße ist abhängig von den Versuchseinstellungen, da nicht jede Versuchseinstellung diesen Trend zeigt. In diesem Fall besitzen andere Reaktionsparameter einen größeren Einfluss auf die Partikelgröße.

4. Vinyl-funktionalisierte Silicapartikel

Zielsetzung:

Die direkte Synthese organisch-funktionalisierter Silicapartikel gelingt mittels der Substitution von Alkoxysilanen durch organisch modifizierte Alkoxysilane oder der simultanen Nutzung von Alkoxysilanen und organisch modifizierten Alkoxysilanen. Die verfahrenstechnische Grundlage stammt aus der Masterarbeit von Max Koch¹.

Die Einflüsse von Reaktionsparametern auf Zielvariablen, wie zum Beispiel die resultierende Partikelgröße oder Partikelgrößenverteilung, sind noch nicht hinreichend bekannt.

Für eine effiziente Syntheseführung ist die Evidenz der Einflüsse von Prozessparametern auf Zielvariablen jedoch elementar. Deshalb wird die Synthese der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel systematisch mittels der statistischen Versuchplanung untersucht. Ziel ist die Ermittlung statistisch signifikanter Prozessparameter und Wechselwirkungen auf die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelmorphologie. Ferner soll ein Verständnis für den Wachstumsprozess und ein Reaktionsmechanismus für das semibatch-Verfahren erarbeitet werden.

4.1. Einfluss der Prozessparameter auf die Partikelgröße

In diesem Kapitel reagieren TEOS und VTMS in einer wässrigen, ammoniakalischen Lösung zu Vinyl-funktionalisierten Silicapartikeln. Mittels des semibatch-Verfahrens werden TEOS und VTMS temporär zudosiert, aus denen in einer Kaskade an Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen Partikel entstehen. TEOS^{153,154} und VTMS⁶⁵ sind praktisch mit Wasser nicht mischbar. Im Stöber Prozess wird deshalb Ethanol als Lösemittel verwendet, um TEOS und Wasser in dem ternären System¹⁵⁵ miteinander zu mischen. Die Zudosierung von VTMS und TEOS bildet in der wässrigen Lösung kleine Öltröpfchen aus. Es bildet sich folglich eine Öl-in-Wasser (O/W) Emulsion¹⁵⁶. Während der Synthese wird auf den Einsatz von Emulgatoren verzichtet, da die Öltröpfchen unter diesen Reaktionsbedingungen stabil sind und nur gering in ihrer Größe variieren. Die für die Hydrolyse und Kondensation benötigten Hydroxid-Ionen befinden sich in der wässrigen Phase. Im ersten Schritt der Synthese finden die

Hydrolysereaktionen ausschließlich an der Emulsionsgrenzfläche der Öltröpfchen und der wässrigen, ammoniakalischen Lösung statt. Im weiteren Verlauf der Reaktion reagieren im Öltröpfchen TEOS und VTMS von außen nach innen und bilden Vinyl-funktionalisierte Silicapartikel. Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von TEOS während des Stöber Prozesses finden stattdessen in einer homogenen Lösung statt und resultieren in der Ausbildung von Keimen, aus denen im weiteren Verlauf der Reaktion sphärische Silicapartikel im Mikrometerbereich entstehen.

Der Einfluss der Ammoniakkonzentration, Rührgeschwindigkeit, Dosierrate und Toluolkonzentration wurde mittels eines vollfaktoriellen 2^4 Versuchsplans inklusive Zentralpunktversuche auf die Partikelgröße untersucht. Detaillierte Informationen zu den Reaktionsbedingungen und den resultierenden Partikelgrößen sowie $d_{90/10}$ Werten können Tabelle 20 (Anhang) entnommen werden.

Die Synthese innerhalb des Versuchsraums generiert Partikel in einem Partikelgrößenbereich von 1,08 μm bis 3,17 μm . Abbildung 28 visualisiert die resultierende Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit der Versuchseinstellungen mittels der Yates-Nomenklatur.

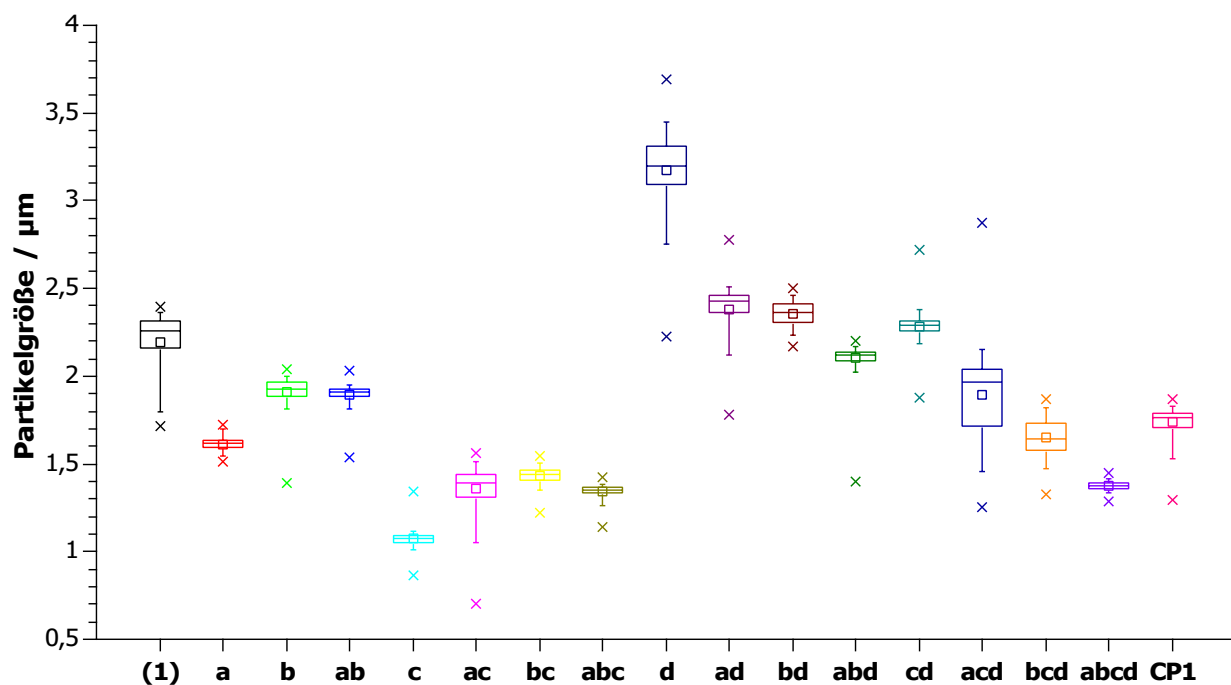


Abbildung 28: Box-Whisker-Plots für **Experiment (1)** bis **abcd** und **CP1**

Die Partikel sind mit Ausnahme von **Experiment ac** und **acd** stets monodispers.

Der Grund für die Polydispersität liegt vermutlich in der starken Agglomeration von **Experiment ac** und **acd**, welche die Ermittlung der Partikelgröße erschwerte (Abbildung 30 und Abbildung 31).

Sämtliche Hauptfaktoren sowie die Dosierate-Toluol Wechselwirkung besitzen einen statistisch signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße (Tabelle 7).

Tabelle 7: Ergebnisse der ANOVA bezüglich der Partikelgröße der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	4,52	5	0,9037	30,14	< 0,0001	signifikant
A-[Ammoniak]	0,3022	1	0,3022	10,08	0,0059	
B-Dosierate	0,2088	1	0,2088	6,96	0,0179	
C-Rührgeschwindigkeit	1,84	1	1,84	61,33	< 0,0001	
D-[Toluol]	1,43	1	1,43	47,6	< 0,0001	
BD	0,5095	1	0,5095	16,99	0,0008	
Residual	0,4798	16	0,03			
Lack of Fit	0,3256	11	0,0296	0,9603	0,559	nicht signifikant
Pure Error	0,1541	5	0,0308			
Cor Total	5	21				
Std. Dev.	0,1732		R²	0,9040		
Mean	1,83		Adjusted R²	0,8740		
C.V. %	9,48		Predicted R²	0,8077		
			Adeq Precision	20,0916		

Ausschließlich die Toluol-Stoffmenge erhöht die Partikelgröße. Die Ammoniak-Stoffmenge, Dosierate, Rührgeschwindigkeit und die Toluol-Dosierate Wechselwirkung reduzieren die Partikelgröße.

Das Bestimmtheitsmaß des Modells liegt bei 0,9040, das „Adjusted R²“ bei 0,8740 und das „Predicted R²“ bei 0,8077. Das Bestimmtheitsmaß ist ausreichend hoch für valide Aussagen. Das „Adjusted R²“ impliziert kein „Overfitting“ des Modells und das „Predicted R²“ suggeriert ein ausreichend hohes Maß für die Vorhersage der Partikelgrößen. Der „Lack of Fit“ Test ist nicht signifikant, folglich treten die Varianzen zwischen den Messwerten lediglich zufällig auf.

Der Test auf Normalverteilung identifiziert keine Ausreißer und impliziert normalverteilte Werte (Anhang Abbildung 70). Die kodierte Gleichung ergibt sich wie folgt aus der ANOVA:

Partikelgröße = $1,86 - 0,32 \cdot \text{Rührgeschwindigkeit} + 0,29 \cdot \text{Toluol} - 0,17 \cdot \text{Dosierrate-Toluol} - 0,13 \cdot \text{Ammoniak} - 0,11 \cdot \text{Dosierrate}$

Nachfolgend werden die statistisch signifikanten Effekte und dessen Einfluss auf die Partikelgröße diskutiert.

Ammoniak: Die Erhöhung der Ammoniak-Stoffmenge von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) reduziert signifikant die Partikelgröße (z. Bsp. **Experiment (1)** und **a** bzw. **d** und **ad**, Abbildung 28).

Ammoniak hydrolysiert in Wasser partiell zu NH_4^+ und OH^- Ionen. OH^- Ionen katalysieren die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Alkoxysilanen, wobei im Basischem die Kondensation grundsätzlich schneller abläuft³⁵.

Aufgrund der Nichtmischbarkeit von TEOS und VTMS mit Wasser verlaufen die Hydrolyse- und Kondensationsprozesse im ersten Schritt der Reaktion ausschließlich an der Emulsionsgrenzfläche ab. Wird Ammoniak in der niedrigen Einstellgröße (-1) hinzugefügt, entstehen durch die Hydrolyse und Kondensation von VTMS und TEOS geringe Mengen an Ethanol, Methanol und Wasser. Die disperse Phase, bestehend aus den Öltröpfen und der viskosen Schicht um die Öltröpfen, weist folglich eine hohe Viskosität während des sich bildenden Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerks auf. Die Erhöhung der Ammoniak-Stoffmenge steigert die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von VTMS und TEOS. Die hohe Einstellgröße (+1) für Ammoniak generiert eine disperse Phase mit geringerer Viskosität aufgrund der Steigerung der entstehenden Menge an Ethanol, Methanol und Wasser. Je höher die Viskosität, desto weniger schrumpft das Vinyl-funktionalisierte Silicanetzwerk bei der Entstehung des Unterdrucks. Der Einfluss von Ammoniak auf den Wachstumsprozess wird später in Kapitel 4.5 detailliert erläutert.

Dosierrate: Die Erhöhung der Dosierrate von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) führt geringfügig zu einer Reduzierung der Partikelgröße (z. Bsp. **Experiment (1)** und **b** bzw. **d** und **bd**, Abbildung 28). Niedrige Dosierraten erhöhen langsamer die Prekursorkonzentration in der wässrigen Lösung im Vergleich zu hohen Dosierraten. Das Silica-Netzwerk weist folglich einen höheren Kondensationsgrad auf. Die Resistenz gegenüber dem Unterdruck ist bei niedrigen Dosierraten höher und der entstehende Vinyl-funktionalisierte Silicapartikel schrumpft schwächer. Bei hohen Dosierraten schrumpfen die Partikel stärker aufgrund des geringeren Kondensationsgrades. Im Vergleich zu den restlichen statistisch

signifikanten Effekten ist der Einfluss der Dosierrate auf die Partikelgröße allerdings am geringsten (siehe kodierte Gleichung).

Rührgeschwindigkeit: Die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) reduziert die finale Partikelgröße (z. Bsp. **Experiment (1)** und **c** bzw. **d** und **cd**, Abbildung 28). Geringe Rührgeschwindigkeiten führen zu einer unzureichenden Verteilung der Öltropfen in der Reaktionslösung. Folglich werden in der Reaktionslösung größere Öltropfen gebildet^{157,158}. Mittels hoher Rührgeschwindigkeiten entstehen kleine, fein verteilte Öltropfen in wässriger Lösung. Der Durchmesser des Öltropfens stellt während des Wachstumsprozesses des Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerks ein limitierender Faktor aufgrund der begrenzten Anzahl an TEOS- und VTMS-Molekülen dar. Folglich steigt die Partikelgröße mit sinkender Rührgeschwindigkeit signifikant an.

Toluol: Die Erhöhung der Toluol-Stoffmenge von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) führt zu einer Vergrößerung der Partikel (z. Bsp. **Experiment (1)** und **d** bzw. **ac** und **acd**, Abbildung 28). Toluol akkumuliert aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit in den Öltropfen. Die Akkumulation vergrößert den Durchmesser der Öltropfen und folglich die Partikelgröße.

Dosierrate-Toluol-Wechselwirkung: Die Dosierrate-Toluol Wechselwirkung führt mit simultan zunehmender Dosierrate und Toluol-Stoffmenge zu einer abnehmenden Partikelgröße. Die Erhöhung der Dosierrate von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) bei konstant niedriger Toluol-Stoffmenge (-1) (**Experiment (1)** und **b**) führt zu einer Abnahme der Partikelgröße von 2,15 µm auf 1,91 µm. Werden die Einstellgrößen der Dosierrate und Toluol-Stoffmenge maximiert (jeweils +1), beträgt die Partikelgröße 2,36 µm (**Experiment bd**), während die Partikelgröße bei der Reduktion der Dosierrate (-1) auf 3,17 µm ansteigt (**Experiment d**). Grundsätzlich erhöht sich die Partikelgröße in Gegenwart von Toluol aufgrund des höheren Öltropfendurchmessers. Mittels der simultanen Erhöhung der Dosierrate sinkt allerdings der Vernetzungsgrad in dem Silica-Netzwerk, welcher während des Schrumpfungsprozesses die Partikelgröße reduziert.

Der Einfluss der Toluol-Dosierrate Wechselwirkung auf die Partikelgröße wird in Abbildung 29a visualisiert. Die schwarze Linie beschreibt den Einfluss der Dosierrate auf die Partikelgröße bei niedriger Toluol-Stoffmenge (-1), die rote Linie bei hoher Toluol-Stoffmenge (+1). In Abbildung 29b und 29c sind die Konturdiagramme bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen dargestellt. Die Konturen verdeutlichen

graphisch die diskutierten Effekte auf die Partikelgröße. Der Einfluss der Toluol-Dosierrate Wechselwirkung auf die Konturen ist insbesondere im Bereich von 2,0 μm - 2,4 μm (Abbildung 29b) und 1,2 μm - 1,4 μm (Abbildung 29c) evident.

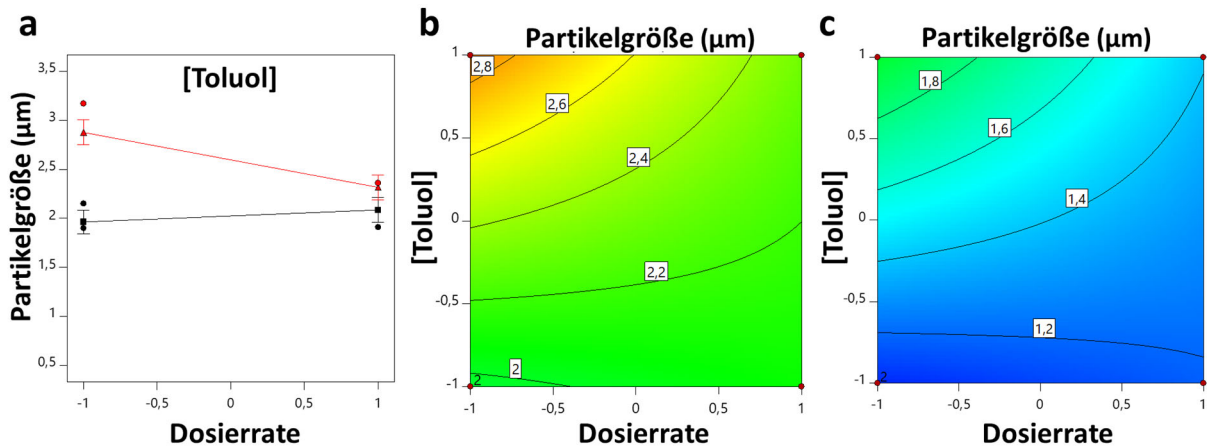


Abbildung 29: (a) Wechselwirkungsdiagramm zwischen der Dosierrate und der Toluol-Stoffmenge; Konturdiagramm zwischen Dosierrate und Toluol-Stoffmenge bei (b) niedriger Ammoniak-Stoffmenge und Rührgeschwindigkeit (jeweils -1) und (c) hoher Ammoniak-Stoffmenge und Rührgeschwindigkeit (jeweils +1); alle Werte sind in kodierter Schreibweise angegeben

4.2. Einfluss der Prozessparameter auf die Partikelgrößenverteilung

Die Auswertung der Partikelgrößenverteilung mittels DoE wurde mit der Standardabweichung s und den $d_{90/10}$ Werten durchgeführt. Die Partikel sind mit Ausnahme von **Experiment ac** und **acd** stets monodispers. Folglich existiert ein geringer Einfluss der Prozessparameter auf die Partikelgrößenverteilung. Abbildung 28 demonstriert graphisch die geringe Partikelgrößenverteilung.

Die Auswertung der ANOVA wird in Tabelle 31 (Anhang) dargestellt. Die ABC-Dreifachwechselwirkung wird als statistisch signifikant detektiert. Dreifachwechselwirkungen sollten allerdings generell nicht in das Modell integriert werden. Für die Auswertung wurde die ABC-Dreifachwechselwirkung dennoch in das Modell integriert, um statistisch signifikante Effekte zu ermitteln. Aufgrund der Hierarchie werden zudem die nicht signifikanten, der ABC-Dreifachwechselwirkung immanenten Effekte in das Modell integriert (Tabelle 31). Prinzipiell steigt mit zunehmender Toluolkonzentration die Standardabweichung s an. Dieser Effekt ist jedoch auf die höheren Partikelgrößen zurückzuführen (Abbildung 28). Die

Auswertung der $d_{90/10}$ Werte mittels DoE detektiert keine statistisch signifikanten Faktoren.

Es existiert folglich kein systematischer Zusammenhang zwischen der Partikelgrößenverteilung und der Variation der Prozessparameter aufgrund der vorrangig monodispersen Partikeln.

4.3. Einfluss der Prozessparameter auf die Partikelmorphologie

Abbildung 30 stellt den Einfluss der Ammoniak-Stoffmenge, Dosierrate und Rührgeschwindigkeit bei hoher Toluol-Stoffmenge (+1) auf die Partikelmorphologie dar. Bei hohen Ammoniak-Stoffmengen werden ausschließlich sphärische Partikel gebildet. Die sukzessive Erhöhung der Ammoniakkonzentration von der niedrigen Einstellgröße (-1) auf die hohe Einstellgröße (+1) führt aufgrund der hohen Kondensationsrate zu einem hohen Kondensationsgrad im Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerk.

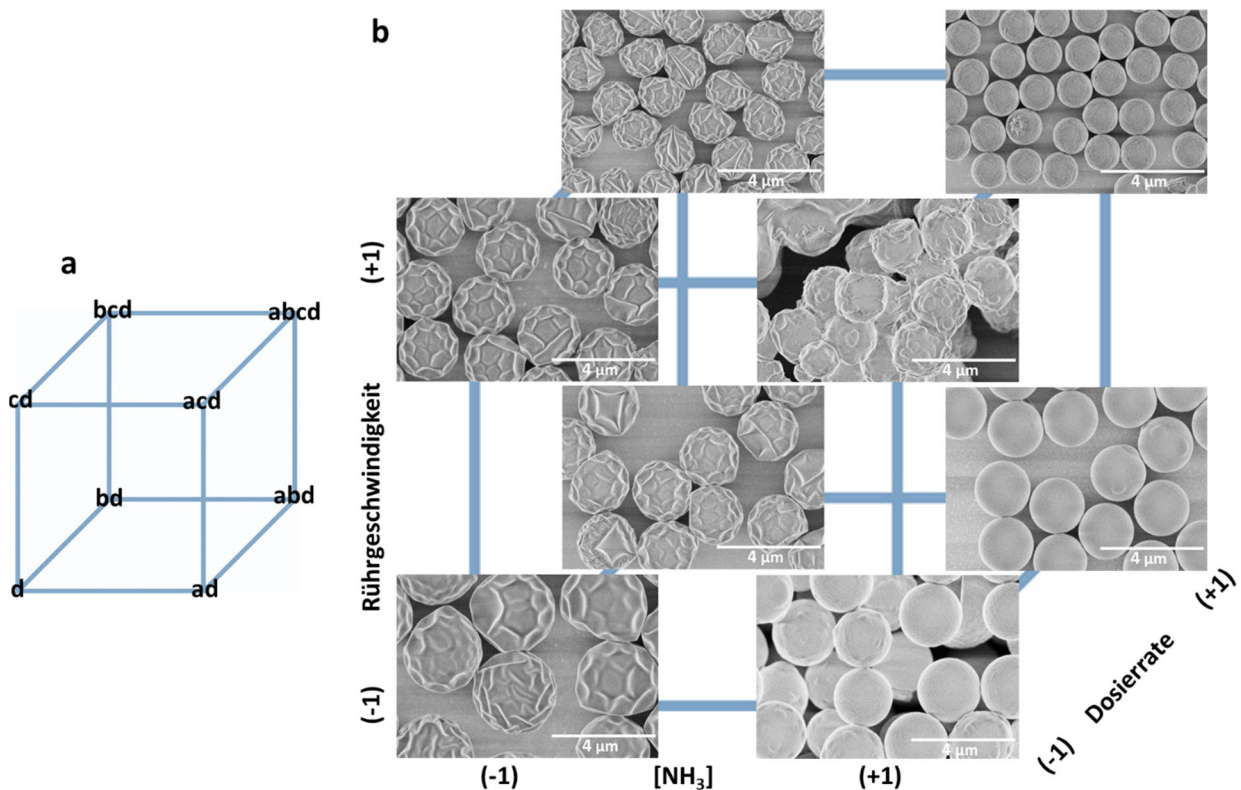


Abbildung 30: (a) Anordnung der Experimente bei hoher Toluol-Stoffmenge (+1) und (b) Einfluss der Reaktionsparameter auf die Partikelmorphologie bei hoher Toluol-Stoffmenge (+1) basierend auf (a); alle Angaben in kodierter Schreibweise; die REM Skala beträgt stets $4\ \mu m$

4 Vinyl-funktionalisierte Silicapartikel

Das Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerk ist folglich gegen den bei der Diffusion von Methanol, Ethanol und Wasser aus dem Öltropfen in die wässrige Phase entstehenden Unterdruck resistent und untergeht keiner Morphologieänderung.

Niedrige Ammoniakkonzentrationen (-1) reduzieren den Kondensationsgrad. Folglich schrumpft das Vinyl-funktionalisierte Silicanetzwerk und ändert dabei simultan die Morphologie aufgrund des entstehenden Unterdrucks. Abbildung 31 stellt den Einfluss der Ammoniak-Stoffmenge, Dosierrate und Rührgeschwindigkeit bei niedriger Toluol-Stoffmenge (-1) auf die Partikelmorphologie dar.

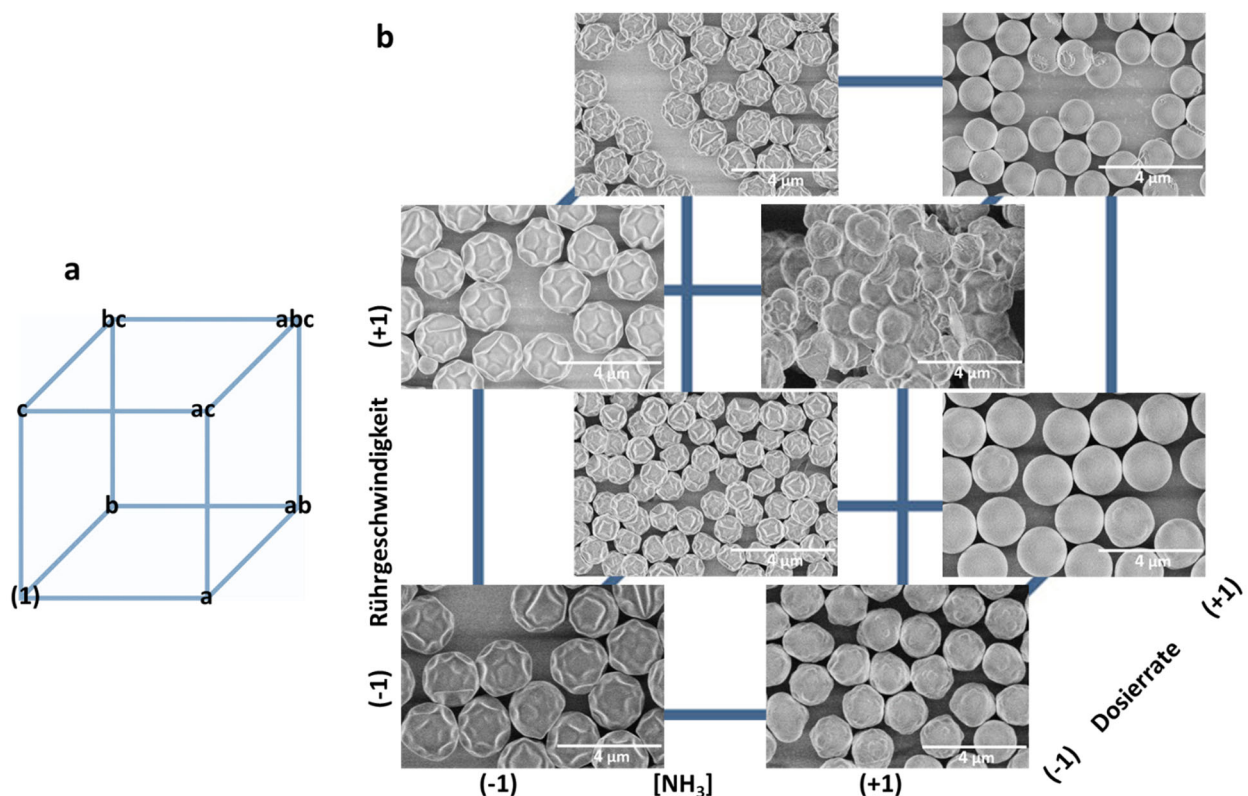


Abbildung 31: (a) Anordnung der Experimente bei niedriger Toluol-Stoffmenge (-1) (b) und Einfluss der Reaktionsparameter auf die Partikelmorphologie bei niedriger Toluol-Stoffmenge (-1) basierend auf (a); alle Angaben in kodierter Schreibweise; die REM Skala beträgt stets 4 µm

Die Rührgeschwindigkeit, Dosierrate und Toluol-Stoffmenge besitzen keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelmorphologie. Die Variation der Toluol-Stoffmenge führt zu einer signifikanten Änderung der Partikelgröße unter Erhaltung der Partikelmorphologie (Abbildung 30 und Abbildung 31). Die Auswertung mittels statistischer Versuchsplanung bestätigen die Vermutungen aus der graphischen Auswertung. Lediglich Ammoniak wird als statistisch signifikanter Faktor detektiert.

Sämtliche restlichen Prozessparameter und Wechselwirkungen sind statistisch insignifikant (Anhang Tabelle 32).

4.4. Charakterisierung der Partikel

Zur Ermittlung der Partikelstruktur wurden die Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel mittels DRIFT- und Raman-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 32).

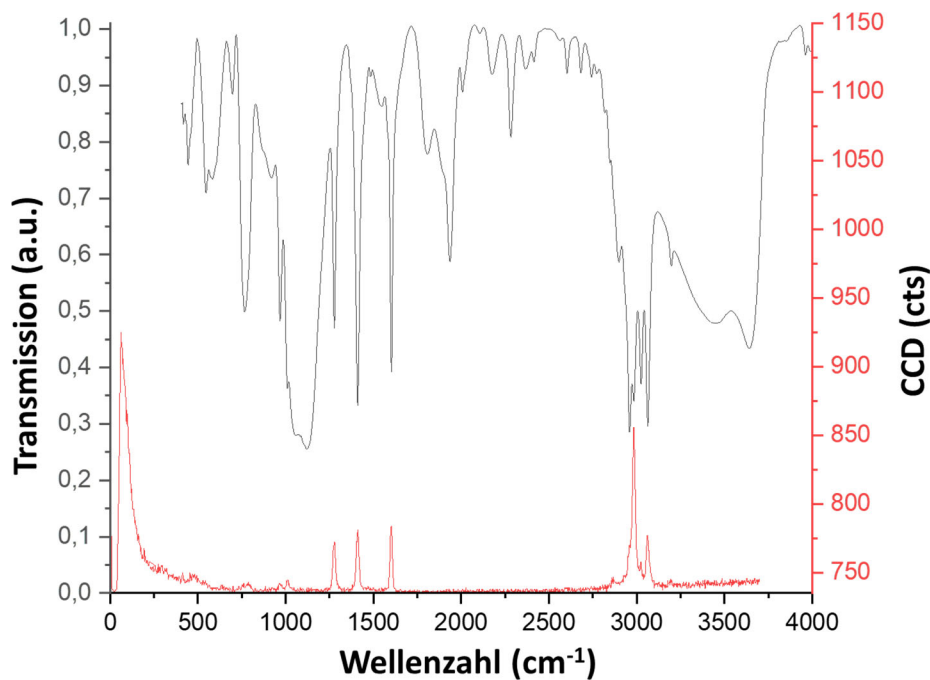


Abbildung 32: DRIFT-Spektrum (oben) und Raman-Spektrum der Partikeloberfläche (unten) von Experiment d

Im Raman-Spektrum erscheinen bei 2980 cm^{-1} (ν_{CH}), 1400 cm^{-1} ($\delta_{\text{anti}}(\text{CH})$) und 1270 cm^{-1} ($\delta_{\text{sym}}(\text{CH})$) die Alkylgruppenbanden^{159,160}. Die Schwingungen der Vinylgruppen treten bei 3060 cm^{-1} ($\nu(=\text{CH}_2)$) und 1600 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{CH})$) auf^{160–164}. Die Banden bei 69 cm^{-1} lassen sich dem als Objektträger verwendeten Saphirglas zuordnen. Das DRIFT-Spektrum impliziert durch die OH-Valenzschwingung bei 3600 cm^{-1} die Anwesenheit freier OH-Gruppen im Partikel¹⁵⁹. Die Valenzschwingungen der Methyl/Methylen-Gruppen bei $3100\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ und die C-H-Deformationsschwingung bei 1290 cm^{-1} ^{37,44,136,137} lassen einen hohen Alkylgruppenanteil im Partikel vermuten. Die Banden bei 1600 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} entsprechen den C=C-Valenz- und C=C-Deformationsschwingungen^{165,166}. Die für

Silica spezifischen Schwingungen treten bei $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{SiOSi})$), 950 cm^{-1} ($\nu(\text{SiOH})$) und 790 cm^{-1} ($\delta(\text{SiOSi})$) auf^{37,44,136,137}. Die mittels der DRIFT- und Raman-Spektroskopie ermittelten Banden sind kohärent und belegen die Anwesenheit von Vinylgruppen am Partikel und der Partikeloberfläche. Dies wird durch die ^{13}C CP/MAS-NMR-Spektroskopie bestätigt ($\delta_{\text{Vinyl}} = 130\text{ ppm}$ und 136 ppm ^{167,168}, Anhang Abbildung 73).

Zur Ermittlung der Bindungsverhältnisse im Partikelinneren wurden mittels der Raman-Spektroskopie sogenannte „image scans“ durchgeführt. Dazu wurde die Eindringtiefe des Fokus des Lasers ausgehend von der Partikeloberfläche für jeden weiteren Scan um 500 nm Richtung Objektträger verschoben. Der Vergleich der jeweiligen Raman-Spektren lässt Aussagen zu einem homogen/inhomogenen chemischen Aufbau des Partikels zu. Zur übersichtlicheren Darstellung werden die Scans in $1,0\text{ }\mu\text{m}$ Schritten dargestellt (Abbildung 33). Diskrepanzen in den Raman-Spektren werden in den „image scans“ mittels unterschiedlicher Farben visualisiert. Die „image scans“ aus Abbildung 33 implizieren einen chemisch homogenen Aufbau. Die Vinyl- und Alkylgruppen sind gleichmäßig in den Partikeln verteilt. Die relative Intensität der Raman-Spektren nimmt aufgrund der Behinderung der rückstreuenden Signale des Lasers durch die Silicapartikel mit zunehmender Eindringtiefe ab.

Abbildung 34 zeigt das Festkörper- ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum. Die chemische Verschiebung bei -71 ppm entspricht den T^2 -Gruppen, T^3 -Gruppen treten bei -81 ppm auf^{65,160}. Der Shift der chemischen Verschiebung von T-Gruppen zu niedrigeren Werten führen Li et al. auf die direkte kovalente Anbindung der Ethenyl-Gruppe am Siliciumatom zurück¹⁶⁰.

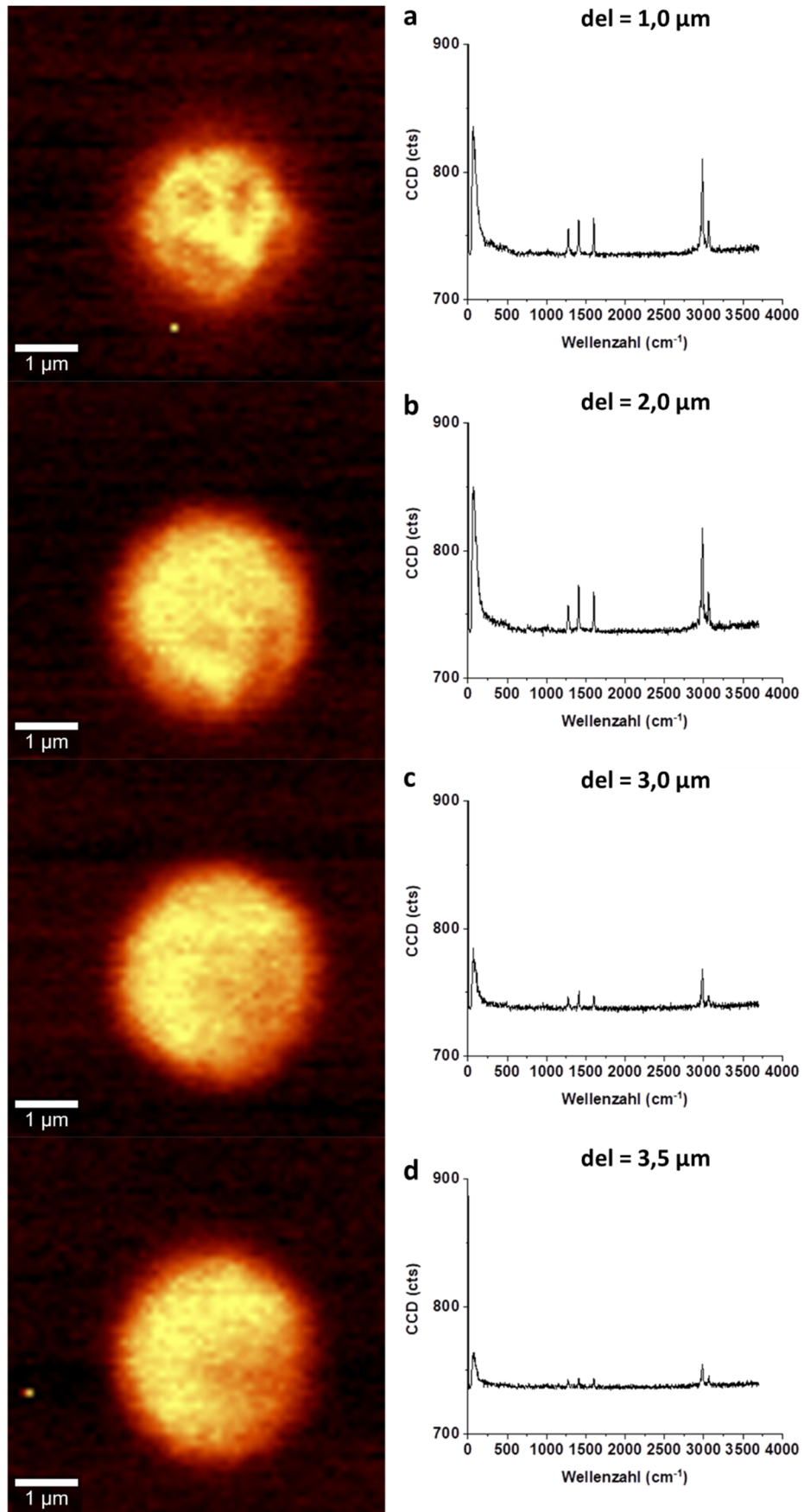


Abbildung 33: image scans (links) und das korrespondierende Raman-Spektrum (rechts) von **Experiment d** bei einer Eindringtiefe von (a) del = 1,0 μm , (b) del = 2,0 μm , (c) del = 3,0 μm und (d) del = 3,5 μm

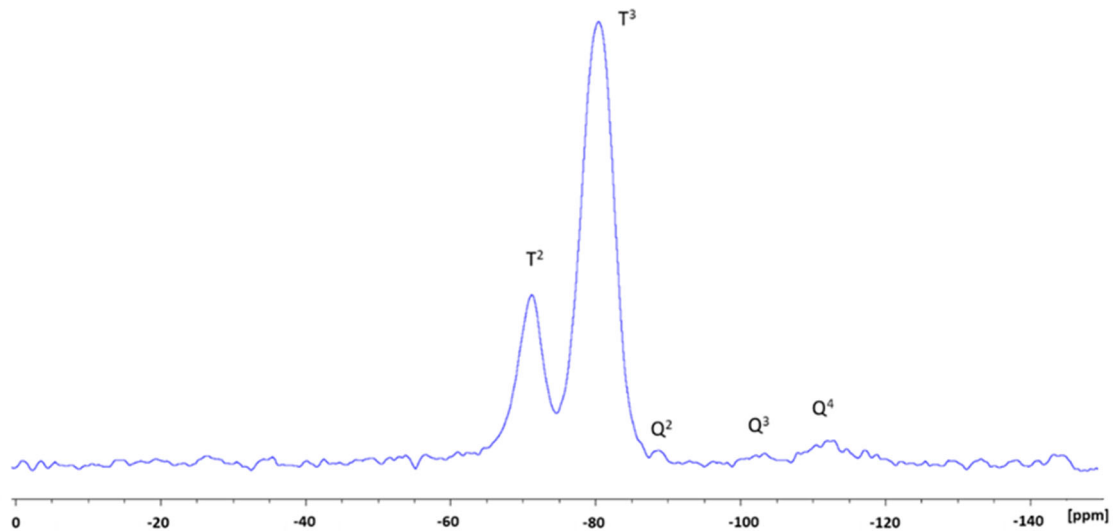


Abbildung 34: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren (HPDEC) von **Experiment d**

Der Peak bei -88 ppm wird mit der Q^2 -Gruppe, der Peak bei -102 ppm mit der Q^3 -Gruppe und der Peak bei -112 ppm mit der Q^4 -Gruppe assoziiert^{51,52}. Das VTMS zu TEOS Molverhältnis von 4:1 führt zu einer höheren Intensität der T-Gruppen im Vergleich zu den Q-Gruppen. Aus dem HPDEC ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum (Abbildung 34) ist es ersichtlich, dass das molare VTMS zu TEOS Verhältnis von 4:1 kein 4:1 Intensitätsverhältnis durch die Integration der jeweiligen Peaks ergibt. Vermutlich wird TEOS nicht vollständig in die Partikel eingebaut.

Das NMR-Spektrum impliziert ferner keinen vollständigen Kondensationsgrad von VTMS und TEOS durch das semibatch-Verfahren. Die batch-Verfahren generieren ebenfalls keinen vollständigen Kondensationsgrad^{64,65}.

Da die Kondensationsreaktionen im basischen Milieu schneller als die Hydrolyse der Alkoxysilane verläuft, bildet sich ein Vinyl-funktionalisiertes Silicanezwerk mit restlichen Si-OR Gruppen im Partikelinneren. Die steigende sterische Hinderung der Alkoxygruppen bei progressiver Reaktionszeit führt vermutlich zu dem fragmentären Kondensationsgrad. Die Kalzinierung der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel bei 600 °C für 24 h entfernt die organischen Bestandteile (Abbildung 35) fast vollständig.

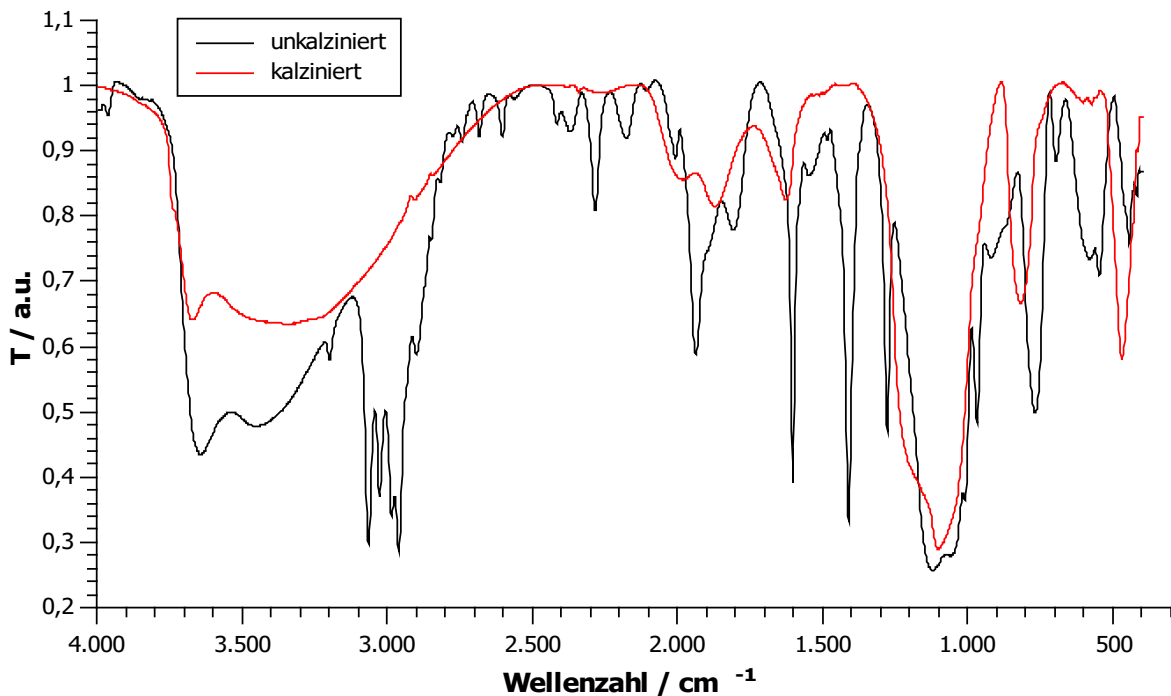


Abbildung 35: DRIFT-Spektrum von **Experiment d** vor der Kalzinierung (schwarze Linie) und nach der Kalzinierung bei 600 °C für 24 h (rote Linie)

Die für Alkyl- und Vinylgruppen charakteristische Banden werden fast vollständig entfernt. Das Verschwinden der Si-OH Valenzschwingungsbande bei 950 cm^{-1} impliziert einen höheren Kondensationsgrad der Silicapartikel nach der Kalzinierung.

4.5. Wachstumsprozess und Bildungsmechanismus der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel

Zum besseren Verständnis des Wachstumsprozesses der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel und der Ausbildung der golfball-artigen Morphologie wurde von **Experiment b** nach dem Dosierende zu definierten Zeitintervallen direkt aus der Reaktionslösung Proben entnommen und diese mittels REM charakterisiert (Abbildung 36). Dazu wurden zwei Tropfen der Reaktionslösung direkt auf einen Silicium-Wafer getropft und getrocknet. Unmittelbar nach dem Ende des Dosierprozesses (Abbildung 36a) weisen die entstehenden Partikel eine sphärische Morphologie auf. Die Partikel liegen zu diesem Zeitpunkt noch nicht in Suspension vor, sondern werden von einer hochviskosen Schicht umhüllt. 10 min nach dem

Dosierende hat sich die golfball-artige Morphologie insbesondere an einzelnen Partikeln bereits ausgebildet (Abbildung 36b).

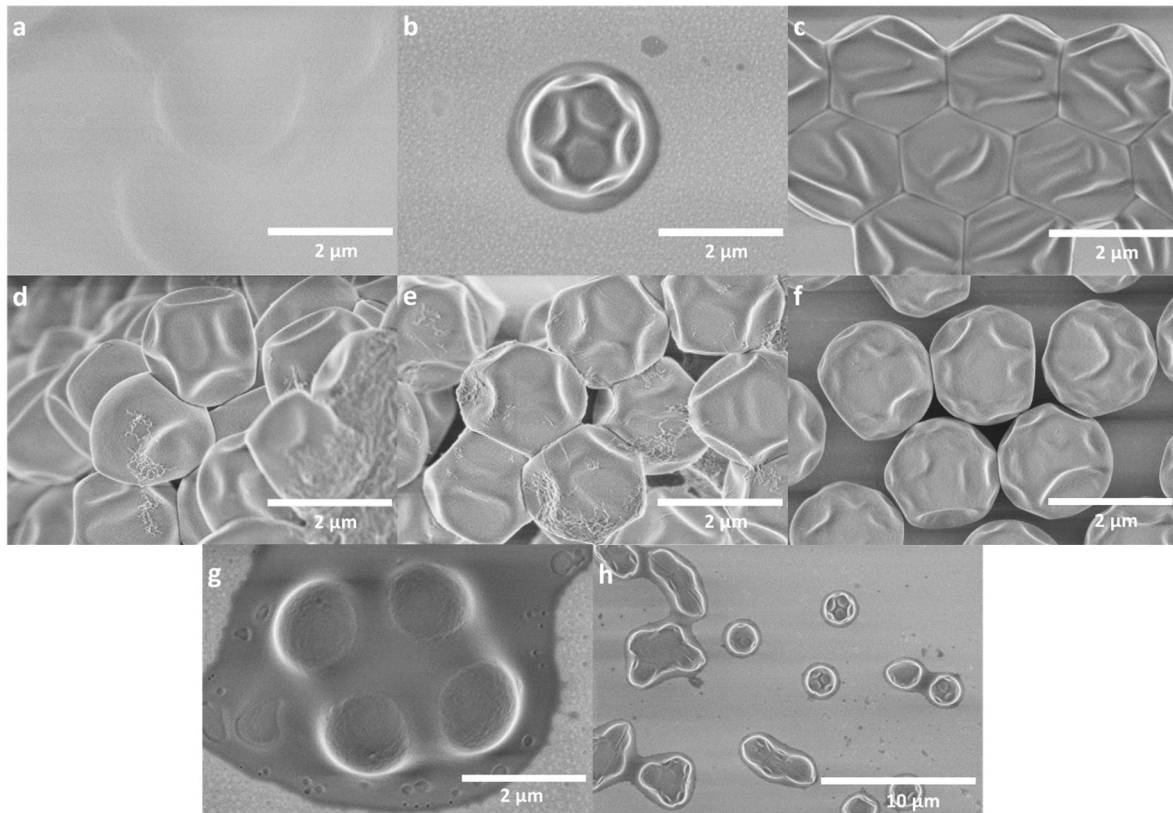


Abbildung 36: REM-Aufnahmen von **Experiment b** zu verschiedenen Zeiten nach dem Dosierende: (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 50 min, (f) 24 h; (g) und (h) sind weitere REM Aufnahmen von (b)

Partikel, welche sich noch nicht Suspension befinden und stark agglomerieren, besitzen eine sphärische Morphologie (Abbildung 36g). Abbildung 36h bildet Partikel mit einer graduellen golfball-artigen Morphologie ab. Die sphärischen Partikel sind ca. $2,1 \mu\text{m}$ groß und schrumpfen während der Entstehung der golfball-artigen Morphologie auf ca. $1,9 \mu\text{m}$. 20 min nach dem Dosierende sind die Partikel vollständig suspendiert (Abbildung 36c). Die starke Agglomeration ist auf die REM Vorbereitung zurückzuführen, bei der das Lösemittel zügig mittels des „spin-coatings“ entfernt wird. Die golfball-artige Morphologie ist allerdings auf jedem Partikel ausgebildet.

Abbildung 36d und e illustrieren die Partikel 30 min respektive 50 min nach dem Ende der Dosierung. Die Partikel weisen zu diesem Zeitpunkt bereits die finale Partikelmorphologie auf (vgl. mit Abbildung 36f).

Die zügig erreichte finale Partikelmorphologie und -größe impliziert eine geringe Restkonzentration an gelösten Prekursoren in der Reaktionslösung bzw. Öltropfen

nach dem Dosierende und eine von zu Beginn an hohe Wachstumsrate der Partikel. Die im basischen Milieu zügig ablaufende Kondensationsreaktion von hydrolysierten Alkoxysilanen führen zu einem hohen Verbrauch an VTMS und TEOS. Zur Ermittlung des pH-Wert-Verlaufs über die Zeit wurde dieser in einem separaten Experiment *in-situ* verfolgt (Abbildung 37).

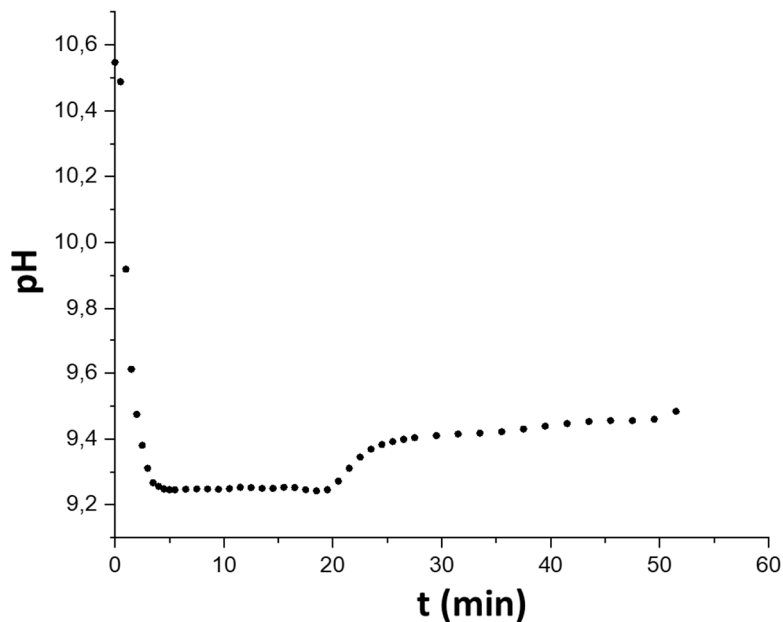


Abbildung 37: Verlauf des *in-situ* ermittelten pH-Werts während der Dosierung von VTMS und TEOS bei 4,0 mmol NH_3 , 600 rpm, $54 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ (automatische Temperaturkompensation auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die partielle Hydrolyse von Ammoniak in wässrigen Lösungen zu Ammonium- und Hydroxid-Ionen führt zu einem basischen pH-Wert von 10,6 zu Reaktionsbeginn. Der pH-Wert fällt nach dem Dosierstart von VTMS und TEOS innerhalb von 5 min auf pH 9,3 ab und bleibt bis zum Dosierende konstant (18 min). Nach dem Dosierende steigt der pH-Wert kurzzeitig stark an, danach graduell auf pH 9,5 bis zur Reduktion der Rührgeschwindigkeit auf 0 Umdrehungen pro Minute (rpm). Der starke Abfall des pH-Werts umgehend nach Dosierstart ist auf den Verbrauch des Katalysators Ammoniak zur Hydrolyse von VTMS und TEOS und der Zunahme der NH_4^+ Konzentration zurückzuführen. Der starke pH-Wert Abfall bestätigt die Vermutung der hohen Wachstumsrate aus dem REM Experiment (Abbildung 36). In der Reaktionslösung entwickelt sich nach dem Dosierstart eine Emulsion aus der kontinuierlichen, wässrigen ammoniakalischen Phase und den Öltröpfen aus VTMS und TEOS als disperse Phase. Wenige Minuten nach dem Dosierstart wird die Reaktionslösung weiß und opak. In dieser Phase findet insbesondere die Hydrolyse von TEOS und VTMS

4 Vinyl-funktionalisierte Silicapartikel

statt. Hydrolysierte VTMS- und TEOS-Moleküle kondensieren zügig zu niedermolekularen Vinyl-funktionalisierten Silica-Oligomeren. Die niedermolekularen Vinyl-funktionalisierten Silica-Oligomere reagieren weiter zu einem Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerk. Die gebildeten Vinyl-funktionalisierten Silicanetze trüben die Reaktionslösung. In der Wachstumsphase verhält sich der pH-Wert konstant. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Verbrauch der NH_4^+ Ionen während der Kondensation und der Generierung der NH_4^+ Ionen aus der Hydrolyse von VTMS und TEOS ein. Nach dem Dosierende steigt der pH-Wert aufgrund der Regeneration des Katalysators bis zum Ende der *in-situ* pH-Wert Messung graduell an.

Nachfolgend wird ein Mechanismus für die Bildung der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel mit unterschiedlicher Morphologie mittels des semibatch-Verfahrens vorgeschlagen (Abbildung 38).

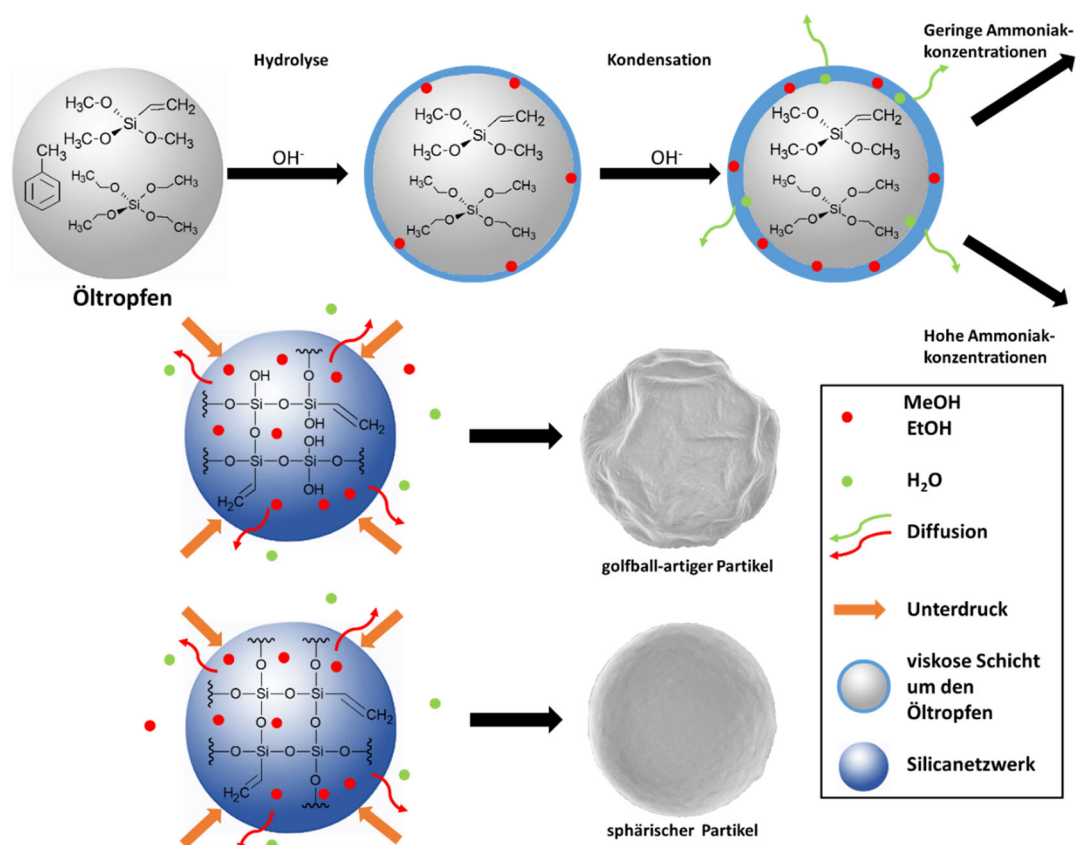


Abbildung 38: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung Vinyl-funktionalisierter Silicapartikel mit sphärischer und golbball-artiger Morphologie mittels des semibatch-Verfahrens; die viskose Schicht um den Öltröpfchen besteht nach der Hydrolyse aus hydrolysierten Prekursoren, MeOH sowie EtOH und nach Start der Kondensation aus hydrolysierten Prekursoren, MeOH, EtOH, Wasser, niedermolekularen Silica-Oligomeren und dem sich bildenden Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerk

Das semibatch-Verfahren basiert auf einer temporären Zudosierung von VTMS, TEOS und Toluol, die zu einer sukzessiv ansteigenden VTMS-, TEOS- und Toluol-Konzentration in der Reaktionslösung führt. VTMS, TEOS und Toluol sind mit Wasser nicht mischbar und bilden eine Öl-in-Wasser (O/W) Emulsion. Die Hydrolyse von VTMS und TEOS findet aufgrund des ionischen Charakters der Hydroxid-Ionen nur an der Emulsionsgrenzfläche statt. Die Öltröpfen werden folglich von einer niedrigviskosen Schicht umhüllt, die aus den hydrolysierten Prekursoren, Methanol und Ethanol besteht. Die polare Silanol-Gruppe orientiert sich dabei in Richtung Wasser⁶⁵, während der hydrophobe Teil sich zu dem Öltröpfen ausrichtet. TEOS wird im basischen Milieu grundsätzlich zügig hydrolysiert. Der Vergleich der Hydrolysegeschwindigkeit von Alkoxysilanen zeigt für Methoxygruppen allerdings eine zügigere Hydrolyse als für Ethoxygruppen. Da eine wässrige, ammoniakalische TEOS-Lösung keine Reaktion zeigt, ist es unklar, welcher Prekursor zügiger hydrolysiert wird. Aufgrund des molaren VTMS zu TEOS Verhältnisses von 4:1 ist es allerdings wahrscheinlicher, dass VTMS zuerst beginnt zu hydrolysieren und dieser Vorgang die Hydrolyse von TEOS unterstützt.

Da die Kondensation bei hohen pH-Werten zügiger als die Hydrolyse abläuft, kondensieren die hydrolysierten Prekursoren in der Schicht um die Öltröpfen schnell zu niedermolekularen Vinyl-funktionalisierten Silica-Oligomeren und diese weiter zu einem Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerk. Das schrittweise zudosierte VTMS/TEOS/Toluol Gemisch diffundiert zügig von der wässrigen Phase in die viskose Schicht und in die Öltröpfen. Die Hydrolyse von VTMS und TEOS startet dabei bereits in der wässrigen Phase.

Mit progressiver Reaktionsdauer verlagert sich der Hydrolyse- und Kondensationsprozess zunehmend in das Öltröpfeninnere. Silanol-Gruppen kondensieren dabei schrittweise zu Siloxan-Gruppen und steigern den Kondensationsgrad. Nebenprodukte der Kondensation sind Methanol (von VTMS), Ethanol (von TEOS) und Wasser. Wasser diffundiert umgehend aus den Öltröpfen in die wässrige Phase. Methanol und Ethanol akkumulieren temporär in den Öltröpfen, diffundieren allerdings mit der Zeit sukzessive in die wässrige Phase. Die Diffusion generiert einen Unterdruck, der in Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration Morphologieänderungen erzeugt. Des Weiteren führt der Unterdruck zu einem Schrumpfungsprozess der entstehenden Partikel.

Niedrige Ammoniakkonzentrationen führen zu einem niedrigen Kondensationsgrad in dem Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerk mit einer höheren Viskosität aufgrund der geringen Menge an gebildeten Alkohol. Wenn der im Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerk angereicherte Alkohol in die wässrige Phase diffundiert, konvertiert der entstehende Silicapartikel von einer sphärischen Morphologie zu einer golfball-artigen Morphologie aufgrund des entstehenden Unterdrucks.

Hohe Ammoniakkonzentrationen steigern den Kondensationsgrad in dem Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerk, senken allerdings dessen Viskosität aufgrund der hohen Menge an gebildeten Alkohol. Der hohe Kondensationsgrad verleiht dem Vinyl-funktionalisierten Silicanetzwerk eine gewisse Resistenz gegenüber dem Unterdruck. Die Partikelmorphologie bleibt invariant und es entstehen sphärische Partikel. Während der Kondensationsgrad die Morphologie beeinflusst, moduliert die Viskosität des Öltropfens die Partikelgröße durch den Schrumpfungsprozess. Geringe Ammoniakkonzentrationen erhöhen die Viskosität, die den Schrumpfungsprozess abschwächen. Es entstehen größere Partikel. Hohe Ammoniakkonzentrationen reduzieren die Viskosität und führen zu einem stärkeren Schrumpfungsprozess. Die Partikelgröße sinkt folglich ab.

Das ^{29}Si HPDEC-NMR-Spektrum (Abbildung 34) legt die Vermutung nahe, dass nicht die gesamte zudosierte TEOS-Menge für den Aufbau des Partikels verwendet wird, da die Signale der Q-Gruppen im Vergleich zu den Signalen der T-Gruppen schwach ausgeprägt sind. Abbildung 36d und 36e zeigen einige Sekundärprodukte an den Partikeln, welche vermutlich aus der Kondensation des restlichen TEOS entstanden sind. Eine mögliche Erklärung ist die Diffusion der hydrolysierten TEOS-Moleküle von der Ölphase in die wässrige Phase aufgrund des stark polaren Charakters und die schrittweise Kondensation zu Sekundärprodukten nach der Überschreitung der kritischen Keimbildungskonzentration. Zhou et al.⁶⁴ und Yang et al.⁶⁵ stellten bei der Synthese von organisch-funktionalisierten Silicapartikeln mit MTMS bzw. VTMS in Abwesenheit von TEOS keine golfball-artige Morphologie fest. TEOS wird somit für die Ausbildung der golfball-artigen Morphologie benötigt, allerdings nur geringfügig in die Partikel eingebaut. Der bei der Hydrolyse von TEOS gebildete Ethanol trägt vermutlich entscheidend durch die Diffusion aus dem Öltropfen in die wässrige Phase zu dem nötigen Unterdruck bei, welcher zur Bildung der golfball-artigen Morphologie erforderlich ist.

Die Änderung des molaren Verhältnisses von VTMS zu TEOS von 4:1 auf 5:1 (Abbildung 39a und 39b) erzeugt eine signifikante Veränderung der Partikelmorphologie. Das 5:1 Verhältnis von VTMS zu TEOS bildet eine deutlich feinere golfball-artige Morphologie mit weniger tiefen Kratern aus. Die Partikelgröße bleibt aufgrund der identischen Prekursor-Menge konstant bei 2,0 μm . Die Synthese von golfball-artigen Partikeln kann folglich auch bei höheren VTMS zu TEOS Verhältnissen stattfinden, sofern der für die Ausbildung der golfball-artigen Morphologie notwendige Unterdruck erreicht wird.

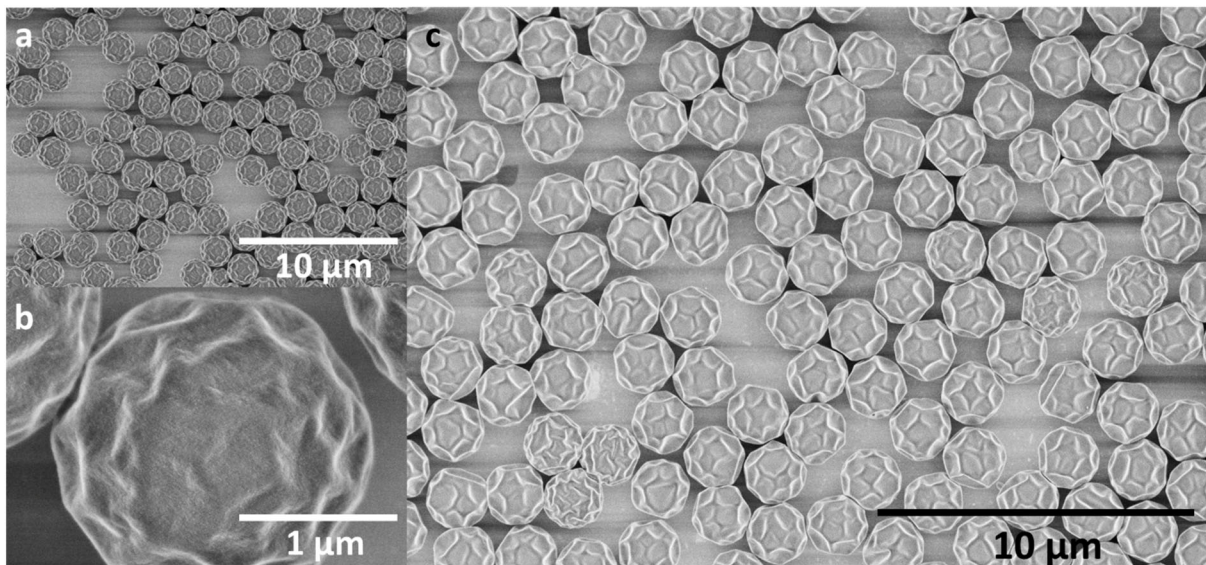


Abbildung 39: (a), (b): Monodisperse, golfball-artige Vinyl-funktionalisierte Silicapartikel synthetisiert bei 4,0 mmol NH_3 , 600 rpm, $54 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ und 18,56 mL (VTMS:TEOS 5:1) und zum Vergleich (c) Experiment c

4.6. Schlussfolgerung

Die semibatch-Synthese von Vinyl-funktionalisierten Silicapartikeln wurde mittels der statistischen Versuchsplanung systematisch auf die resultierenden Zielvariablen Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelmorphologie untersucht. Mittels der kodierten Gleichung kann der Einfluss der Ammoniak- und Toluol-Stoffmenge sowie der Dosierrate und der Rührgeschwindigkeit auf die Zielvariablen detailliert beschrieben werden. Sämtliche Hauptfaktoren sowie die Toluol-Dosierrate Wechselwirkung besitzen einen statistisch signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße. Ausschließlich die Toluol-Stoffmenge erhöht die finale Partikelgröße. Die restlichen Effekte besitzen einen diametralen Einfluss und reduzieren die finale Partikelgröße. Im

Vergleich zum Stöber Prozess ist der Einfluss von Ammoniak auf die Partikelgröße bei der Synthese Vinyl-funktionalisierter Silicapartikel gering (vgl. die kodierten Gleichungen). Während des Stöber Prozesses werden Keime gebildet, welche nachfolgend zu Partikeln im Mikrometerbereich wachsen. Ammoniak beeinflusst direkt die Wachstumsrate der Partikel als Katalysator. Während der Synthese von Vinyl-funktionalisierten Silicapartikeln ist die finale Partikelgröße allerdings von der Öltropfengröße abhängig, welcher nicht durch die Ammoniakkonzentration beeinflusst wird.

Da hauptsächlich monodisperse Partikel synthetisiert wurden, kann die Partikelgrößenverteilung nicht mittels DoE modelliert werden. Die Öltropfen besitzen folglich stets vergleichbare Durchmesser in der O/W Emulsion.

Weiterhin wurden *in-situ* REM und Leitfähigkeitsversuche durchgeführt, um den Wachstumsprozess besser zu verstehen. Die Ausbildung der sphärischen bzw. golfball-artigen Morphologie findet erst nach dem Dosierprozess statt, wenn sämtliches TEOS und VTMS der Lösung hinzugefügt wurde. Die Partikelcharakterisierung mittels NMR-Spektroskopie belegt, dass TEOS nicht vollständig in die Partikel eingearbeitet wird. Es ist wahrscheinlich, dass die hydrolysierten TEOS-Moleküle aufgrund ihrer Polarität teilweise aus den Öltropfen in die wässrige Phase diffundieren und dort Sekundärprodukte bilden.

5. Anisotrope dumbbell Kern-Schale Silicapartikel

Zielsetzung:

Die Synthese der anisotropen dumbbell Kern-Schale (**DKS**) Silicapartikel im Labormaßstab mittels KPG-Rührer verläuft aufgrund der hohen und ungenauen Rührgeschwindigkeitsbereich-Spanne nicht ausreichend reproduzierbar. Konsistente Reaktionsbedingungen über die gesamte Reaktionszeit sind jedoch evident für ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit. Ziel ist die Etablierung einer reproduzierbaren Synthese von dumbbell Partikeln und konsekutiver Verfahrensoptimierung. Des Weiteren wird mittels der Variation von Reaktionsparametern der Einfluss auf die geometrischen Daten und Eigenschaften der dumbbell Partikel ermittelt. Ferner soll der Wachstumsprozess der zweiten Hemisphäre und der MCM 41 Struktur besser verstanden werden. Für die Ermittlung charakteristischer Eigenschaften werden die Partikel mit REM, TEM, BET, ζ -Potential und Färbeversuchen analysiert.

5.1. Verfahrenstechnische Optimierung der Hochskalierung am Reaktionskalorimeter

Während der dumbbell Partikel Synthese wird in einer wässrigen Lösung aus Silicapartikeln, CTAB, *n*-Tridecan, Ammoniumfluorid und Ammoniak der „Etching-Prozess“ induziert (Abbildung 40). Niedermolekulare Silica-Oligomere werden basisch katalysiert aus der Oberfläche der Silicapartikel herausgelöst und kondensieren schrittweise wieder auf der Partikeloberfläche. Die Kondensationsreaktion generiert hexagonale Poren. Die Adsorption eines *n*-Tridecan Tropfens auf der Partikeloberfläche führt zum Aufbau einer zweiten Hemisphäre, welche durch die Kondensation der gelösten, niedermolekularen Silica-Oligomere gebildet wird (Abbildung 40). Zu diesem Zweck muss die Rührgeschwindigkeit sehr genau eingestellt werden und sich über den gesamten Reaktionszeitraum konstant verhalten. Diese Anforderung erfüllt der KPG-Rührer nicht. Zur Etablierung der Reproduzierbarkeit wurde die Synthese um den Faktor 3,33 hochskaliert und an einen RC1e Reaktionskalorimeter übertragen. Die experimentellen Versuchseinstellungen werden in Tabelle 8 dargestellt.

5 Anisotrope dumbbell Kern-Schale Silicapartikel

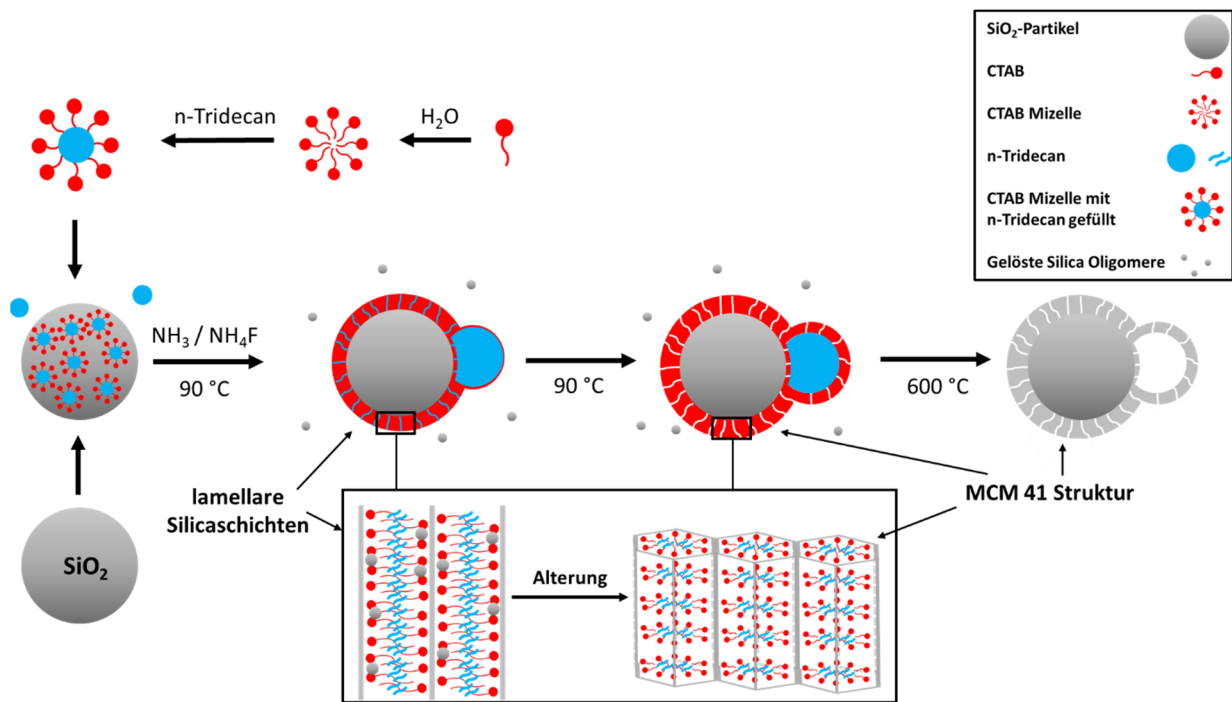


Abbildung 40: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung der hexagonalen Poren und dem Aufbau der zweiten Hemisphäre auf dem Hauptpartikel

Tabelle 8: Variationen in der Synthese der anisotropen dumbbell Kern-Schale (DKS) Partikel

Nomenklatur	m(SiO ₂) (g)	[NH ₄ F] (mmol)	V(n-Tridecan) (mL)	t (Reaktion) (h)	Rührertyp	Rühr- geschwindigkeit (rpm)
DKS1	7,0	4,86	38,7	24	Anker	190
DKS2	7,0	4,86	38,7	24	Anker	200
DKS3	7,0	4,86	38,7	24	Anker	210
DKS4	7,0	4,86	38,7	24	Anker	220
DKS5	7,0	4,86	38,7	24	Anker	210
DKS6	7,0	4,86	38,7	24	Anker	210 ³
DKS7	7,0	4,86	38,7	24	Propeller	210 ⁴
DKS8	7,0	4,86	38,7	30	Propeller	210 ⁵
DKS9	4,9 ¹	4,86	38,7	24	Anker	230 ³
DKS10	7,0	- ²	38,7	24	Anker	210
KS1	7,0	4,86	-	24	Anker	210 ³
KS2	7,0	24,30	38,7	24	Anker	210 ⁶

1 1,0 µm statt 1,5 µm Silicapartikel verwendet

2 4.86 mmol (NH₄)₂CO₃ statt 4.86 mmol NH₄F verwendet

3 Rührgeschwindigkeit wurde nach 390 min auf 100 rpm reduziert

4 Rührgeschwindigkeit wurde nach 390 min auf 80 rpm reduziert

5 Rührgeschwindigkeit wurde nach 390 min auf 110 rpm und nach 1320 min auf 80 rpm reduziert

6 Rührgeschwindigkeit wurde nach 390 min auf 90 rpm reduziert

Die vollautomatische und computergesteuerte Synthese am RC1e Reaktionskalorimeter ermöglicht die kontinuierliche Überwachung von Reaktionsparametern (Temperatur, Rührgeschwindigkeit, etc.) für eine präzise Reaktionsführung.

Das sich mit dem Ankerrührer einstellende zirkulative, tangential Strömungsprofil^{169,170} führt in einem Rührgeschwindigkeitsbereich von 190 rpm bis 220 rpm zur Adsorption eines *n*-Tridecan Tropfens an der Partikeloberfläche. (Abbildung 41). Die Reaktionsbedingungen zur potentiellen Ausbildung der zweiten Hemisphäre sind folglich gegeben. Ferner wird stets eine größere Menge an Nebenprodukten aus dem „Etching-Prozess“ in Form von kleinen, hohlen Partikeln oder Agglomeraten gebildet (siehe Abbildung 48d).

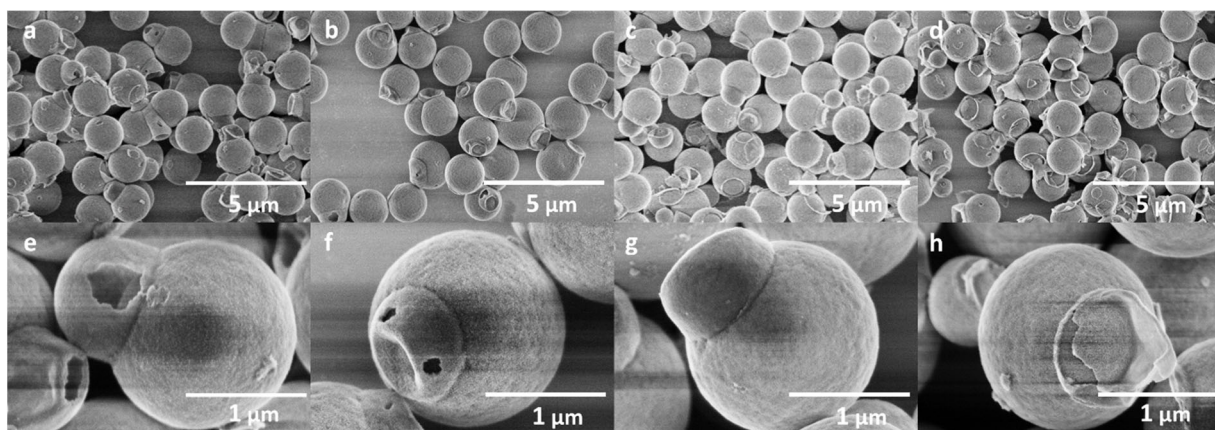


Abbildung 41: REM Aufnahmen von dumbbell Partikeln hergestellt mittels des Ankerrührers: **DKS1** (a,e) bei 190 rpm, **DKS2** (b,f) bei 200 rpm, **DKS3** (c,g) bei 210 rpm und **DKS4** (d,h) bei 220 rpm

Aufgrund des hohen Röhreintrags und der zu Beginn hohen Zentrifugationsgeschwindigkeit (1100 rpm) während der Aufarbeitung ist die zweite Hemisphäre der **DKS1-4** Partikel jedoch in der Regel beschädigt (Abbildung 41). Die Isolation intakter dumbbell Partikel gelingt bei 210 rpm und der Reduktion der Zentrifugationsgeschwindigkeit auf 800 rpm (**DKS5**, Abbildung 42a,e). Der Durchmesser des dichten Kerns (d_c) schrumpft von 1,5 µm auf 1,46 µm bei einer Schalendicke (d_s) von 144 nm. Die zweite Hemisphäre weist einen Durchmesser (d_{hp}) von 338 nm und eine 67 nm dicke Silicahülle (d_{hp_s}) auf (Abbildung 44 und Tabelle 9). Die geometrischen Daten der **DKS5** Partikel sind mit den geometrischen Daten mittels

KPG-Rührer synthetisierter dumbbell Partikel^{2,171} vergleichbar. Der KPG-Rührer und der Ankerrührer generieren vermutlich ähnliche Strömungsprofile, wodurch die *n*-Tridecan Tropfen vergleichbare Durchmesser aufweisen. Die Reduzierung der Rührgeschwindigkeit nach 390 min auf 100 rpm erhöht die Anzahl intakter dumbbell Partikel aufgrund des verminderten Röhreintrags (**DKS6**, Abbildung 42b,f). Die zu Reaktionsbeginn konstante Rührgeschwindigkeit von 210 rpm führt zu vergleichbaren geometrischen Daten bezüglich der zweiten Hemisphäre im Vergleich zu den **DKS5** Partikeln (dhp von 358 nm (**DKS6**) im Vergleich zu 338 nm (**DKS5**)).

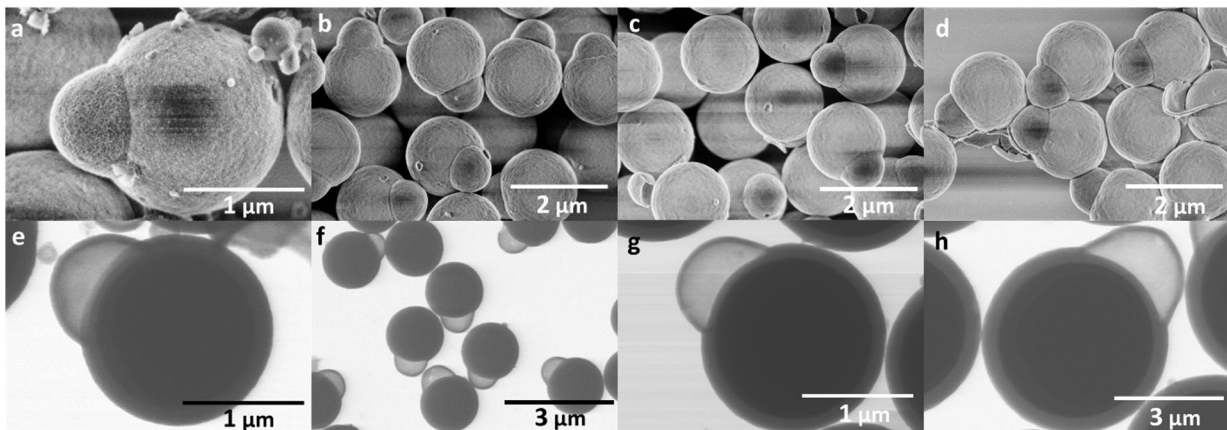


Abbildung 42: REM (a-d) und TEM (e-h) Aufnahmen von **DKS5** (a,e), **DKS6** (b,f), **DKS7** (c,g) und **DKS8** (d,h) Partikeln

Die Substitution des Ankerrührers durch einen Propellerrührer erzeugt ein zirkulatives, axiales Strömungsprofil¹⁶⁹. Die geometrischen Daten der Synthese mittels des Propellerrührers (**DKS7**) bei einer Startrührgeschwindigkeit von 210 rpm und Reduzierung nach 390 min auf 80 rpm sind vergleichbar mit den **DKS6** Partikeln (Abbildung 42c,g).

Die zweimalige Reduzierung der Rührgeschwindigkeit nach 390 min auf 110 rpm und 1320 min auf 80 rpm sowie die Verlängerung der Reaktionszeit auf 30 h (Abbildung 42d,h) ergab die dumbbell Partikel **DKS8** mit einer nur geringfügig größeren zweiten Hemisphäre (dhp von 382 nm) im Vergleich zu den **DKS7** Partikeln (dhp von 350 nm) (Tabelle 9). Die Synthese von dumbbell Partikeln mit einer geringeren Hauptpartikelgröße (1,0 µm) wird durch die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 230 rpm realisiert (**DKS9**, Abbildung 43a,e). Ferner wurde die Partikelmenge auf 4,9 g reduziert, um die Anzahl der Partikel zu verringern und eine Sekundärnukleation zu vermeiden. Der dichte Kern des Hauptpartikels schrumpft auf 805 nm bei einer

Schalendicke von 94 nm. Der Durchmesser der zweiten Hemisphäre beträgt 300 nm mit einer 30 nm dicken Hülle (Tabelle 9).

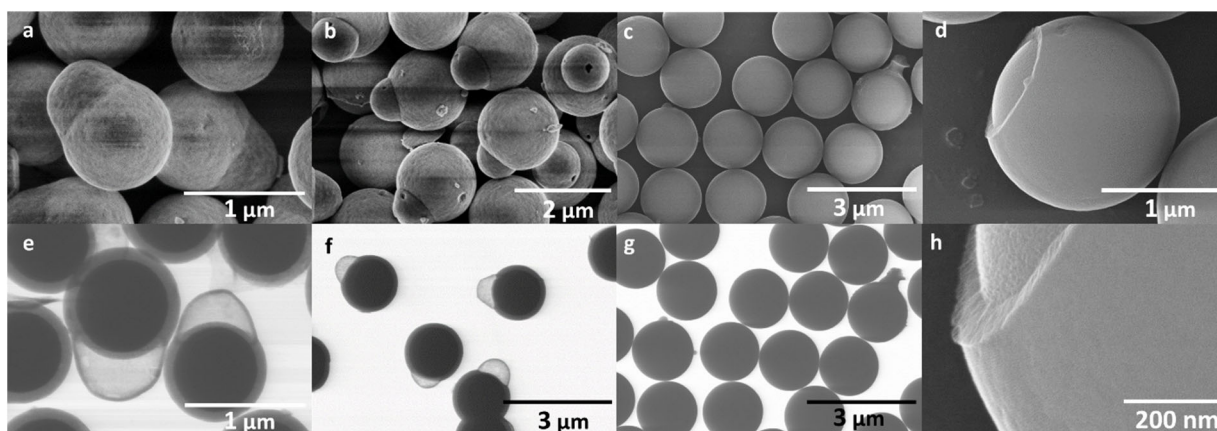


Abbildung 43: REM (a-d) und TEM (e-h) Aufnahmen von **DKS9** (a,e), **DKS10** (b,f), **KS1** (c,g) und **KS2** (d,h) Partikeln

Tabelle 9: Geometrische Daten intakter dumbbell Partikel und Kern-Schale Partikel

	dc (nm)	ds (nm)	dhp (nm)	dhp_s (nm)
DKS5	1458	144	338	67
DKS6	1456	119	358	52
DKS7	1439	119	350	46
DKS8	1414	123	382	42
DKS9	805	94	300	30
DKS10	1412	129	362	43
KS1	1520	164	-	-
KS2	1534	84	-	-

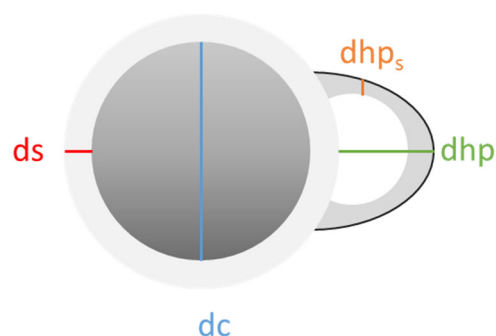


Abbildung 44: Schematische Darstellung des dumbbell Partikels (dhp, dhp_s, dc und ds: Durchmesser der zweiten Hemisphäre und der Dicke seiner Schale sowie des dichten Kerns und seiner Schale am Hauptpartikel)

Die Synthese der anisotropen dumbbell Partikel verläuft am RC1e Reaktionskalorimeter bei simultaner Hochskalierung im hohen Maße reproduzierbar. Falls das notwendige Strömungsprofil für die Adsorption des *n*-Tridecan Tropfens auf der Partikeloberfläche vorhanden ist, sind beliebige unterschiedliche Rührertypen einsetzbar. Der Durchmesser des *n*-Tridecan Tropfens in Lösung stellt dabei die entscheidende Prozessgröße zur Variation der Geometrie der zweiten Hemisphäre dar. Die Reduktion der Rührgeschwindigkeit nach 390 min besitzt keinen Einfluss auf die geometrischen Daten. Nach 390 min separiert die Wasser/*n*-Tridecan Emulsion und *n*-Tridecan akkumuliert auf der Wasseroberfläche. Folglich entweichen keine

signifikanten Mengen des eingeschlossenen *n*-Tridecan Tropfens aus dem Hohlraum, da der Durchmesser der hohlen Kavität konstant bleibt. In Abwesenheit von *n*-Tridecan entstehen keine dumbbell Partikel und es werden nur Kern-Schale Partikel isoliert (**KS1**, Abbildung 43c,g). Der Kerndurchmesser beträgt dabei 1,52 μm mit einer 164 nm dicken Schale.

5.2. Charakterisierung der dumbbell Partikel

Die reversiblen Stickstoffadsorptions und- desorptions Isothermen der dumbbell Partikel weisen Hysteresekurven des Typs IV auf. Die sogenannte H1 Schleife ist dabei charakteristisch für silicabasierte MCM 41 Materialien (Abbildung 45)¹⁷².

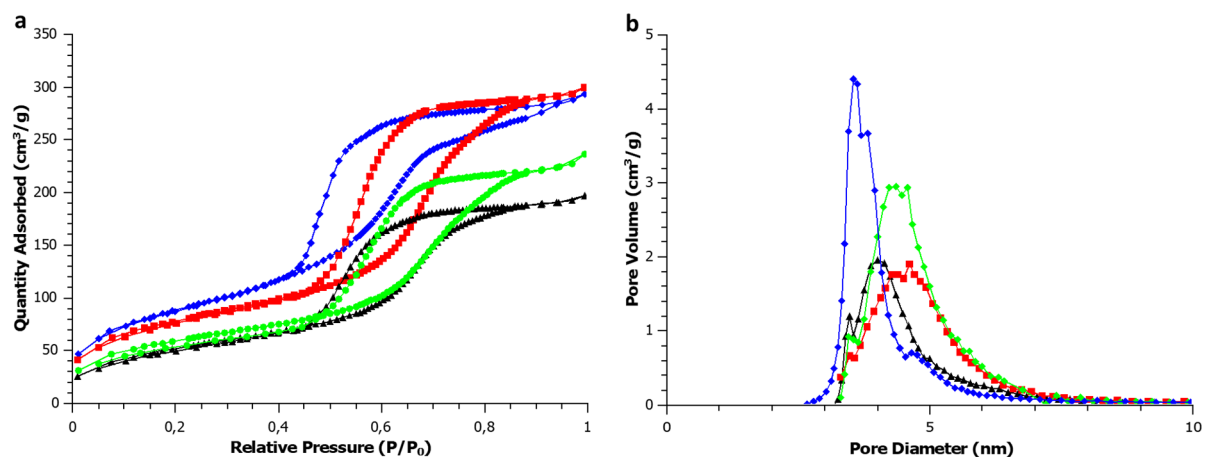


Abbildung 45: Reversible Stickstoffadsorptions und – desorptions Isothermen (a) und BJH-Porenverteilung (b) für **DKS6** (◆), **DKS7** (■), **DKS9** (▲), **DKS10** (●)

Die spezifische Oberfläche (A_{BET}) der **DKS9** Partikel ist aufgrund der reduzierten Partikelgröße von 1,0 μm deutlich geringer im Vergleich zu den 1,5 μm Partikeln (**DKS6**) (Tabelle 10). Die spezifische Oberfläche mittels KPG Rührer synthetisierter dumbbell Partikel^{3,171} ist deutlich geringer.

Tabelle 10: Porengrößenverteilung und spezifische Oberfläche der dumbbell Partikel

Nomenklatur	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Gesamtporenvolumen ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Porendurchmesser (nm)
DKS6	325,1	0,45	4,1;5,3
DKS7	285,1	0,46	4,7;6,5
DKS9	218,5	0,37	5,0;6,8
DKS10	201,0	0,30	4,5;5,9

Die durchschnittlichen Porengrößenverteilungen, die aus dem Adsorptionszweig der Stickstoffisothermen nach der BJH (Barrett-Joyner-Halenda)-Methode¹⁷³ berechnet wurden, liegen im Bereich von 4,1 nm bis 6,8 nm (Tabelle 10). Die Porengröße stimmt gut mit den Werten bereits berichteter dumbbell Partikel überein³.

Zur Erhaltung der endgültigen Morphologie ist das Gleichgewicht zwischen dem Auflösengang und der Präzipitation niedermolekularer Silica-Oligomere auf der Partikeloberfläche entscheidend¹⁰⁹. Gelöste niedermolekulare Silica-Oligomere, die nicht umgehend nach dem Auflösengang präzipitieren, sind anfällig für eine sekundäre Nukleation. Die Präzipitation der niedermolekularen Silica-Oligomere auf der Partikeloberfläche resultiert laut Galarneau et al. in der Ausbildung größerer Nanopartikel mit großen intrapartikulären Poren, die nur langsam zu einheitlichen hexagonalen Poren transformieren¹⁰⁹. Die Implementierung der Synthese am RC1e Reaktionskalorimeter verschiebt das Gleichgewicht zwischen Auflösung und Präzipitation der niedermolekularen Silica-Oligomere in Richtung Auflösung, welche die erheblichen Mengen an Sekundärprodukten erklärt. Ferner sind die Poren nach 24 h noch nicht einheitlich ausgebildet (Abbildung 46b), was zu einer größeren Porengrößenverteilung führt (Tabelle 10).

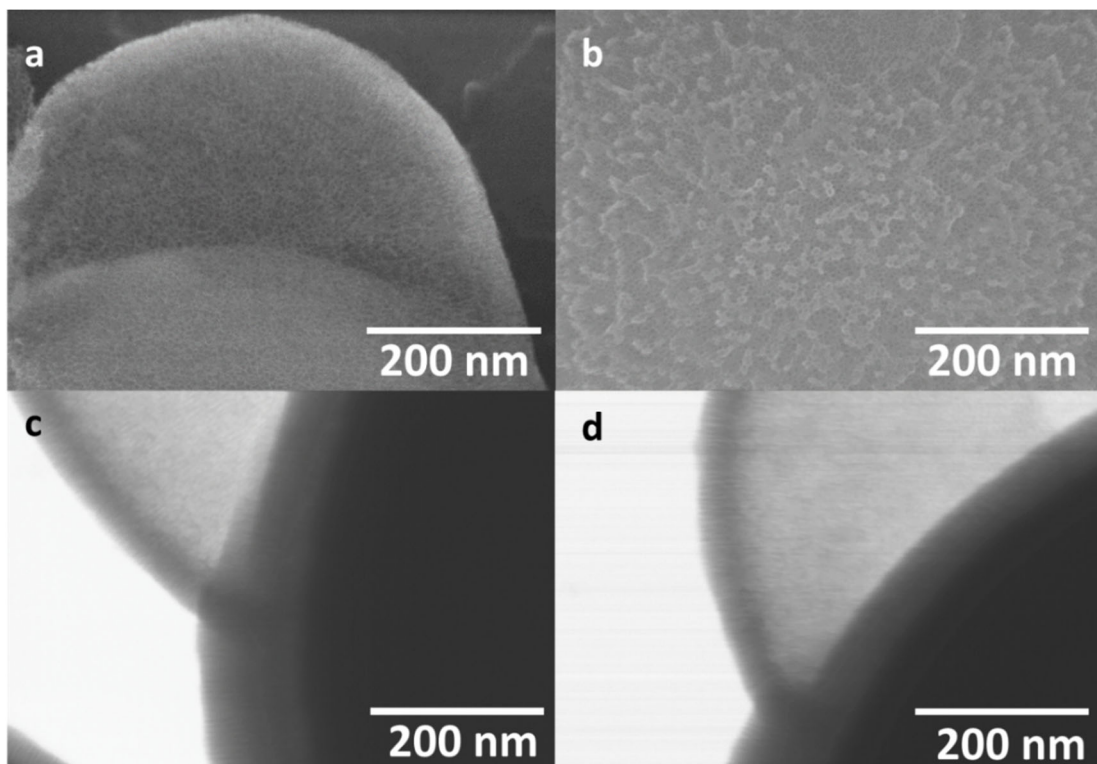


Abbildung 46: TEM Aufnahmen von (a) den hexagonalen Poren in der zweiten Hemisphäre, (b) des Hauptpartikels und radial geordnete Poren (c) am Hauptpartikel und (d) an der Silicahülle der zweiten Hemisphäre

Für die Entstehung der zweiten Hemisphäre ist die Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Auflösereaktionen jedoch zwingend erforderlich. Die zweite Hemisphäre wird bei zu geringen Konzentrationen an gelösten, niedermolekularen Silica-Oligomeren nicht gebildet. Sowohl der Hauptpartikel als auch die zweite Hemisphäre weisen auf der jeweiligen Oberfläche radial angeordnete hexagonale Poren des Typs MCM 41 auf (Abbildung 46).

Ferner besitzt die Hemisphäre des Hauptpartikels, auf der durch die Adsorption des *n*-Tridecan Tropfens der „Etching-Prozess“ auf der belegten Partikeloberfläche gestoppt wird, stets eine dünnere Schale als am Rest des Partikels (Abbildung 46d).

Hohe Konzentrationen von Ammoniumfluorid inhibieren die Bildung der zweiten Hemisphäre (**KS2**, Abbildung 43d,h). Die Substitution der Si-OH Gruppen zu Si-F Gruppen reduziert die Anzahl an freien Si-OH Gruppen auf der Partikeloberfläche und somit die Menge an Silica, welches basenkatalysiert durch den „Etching-Prozess“ herausgelöst werden kann. Die Konzentration der präzipitierenden niedermolekularen Silica-Oligomere ist folglich zu gering für die Ausbildung einer zweiten Hemisphäre. TEM-Aufnahmen implizieren allerdings die Ausbildung der hexagonalen Poren. Aufgrund der ansonsten identischen Reaktionsbedingungen zu **DKS6** lagern sich *n*-Tridecan Tropfen an die Hemisphäre der Hauptpartikel an.

Die **KS2** Partikel besitzen folglich Kompartimente unterschiedlicher Morphologie (Anhang Abbildung 74). Die von dem *n*-Tridecan Tropfen belegte Fläche weist eine sphärische Morphologie auf, während der Rest der Partikeloberfläche mit radial angeordneten hexagonalen Poren belegt ist. Das ζ -Potential der **KS2** Partikel ($-12,9 \pm 0,5$ mV) steigt aufgrund der hydrophoben, mit Si-F angereicherten Partikeloberfläche im Vergleich zu den **DKS6** Partikeln ($-25,25 \pm 0,6$ mV) stark an.

Die Substitution des Ätzmittels Ammoniumfluorid durch Ammoniumcarbonat generiert homogen negativ geladene dumbbell Partikel (**DKS10**, Abbildung 43b,f) mit konvergenten geometrischen Daten (d_{hp} von 362 nm) zu den **DKS6** Partikeln (d_{hp} von 358 nm). Das niedrige ζ -Potential von $-47,4 \pm 0,9$ mV unterstreicht die ausschließliche Anwesenheit von Silanol- und Siloxan-Gruppen auf der Partikeloberfläche.

Die amphiphilen Eigenschaften der anisotropen dumbbell Partikel wurden mit negativ und positiv geladenen Farbstoffen belegt (Abbildung 47a-c)¹⁷¹. Die dumbbell Partikel wurden dazu jeweils mit einem positiv geladenen Farbstoff (Alexa Fluor® 514,

Abbildung 47a) und einem negativ geladenen Farbstoff (Sulforhodamin B, Abbildung 47b) sowie mit beiden Farbstoffen simultan eingefärbt (Abbildung 47c). Alexa Fluor® 514 reichert sich in der Kavität der zweiten Hemisphäre an, während Sulforhodamin B auf dem Hauptpartikel akkumuliert. Die Diskriminierung der Farbstoffe basiert auf dem heterogenen Ladungsaufbau des Hauptpartikels (schwach negativ geladen) und der zweiten Hemisphäre (stark negativ geladen).

Die Einfärbung der **DKS10** Partikel mit positiv geladenen Farbstoffen (Atto 488 Amin (grün) und Rhodamin 6g (rot)) führt zu einer gleichmäßigen Einfärbung des Hauptpartikels und der zweiten Hemisphäre mit dem jeweiligen Farbstoff aufgrund seiner konvergenten negativen Ladung (Abbildung 47d,e).

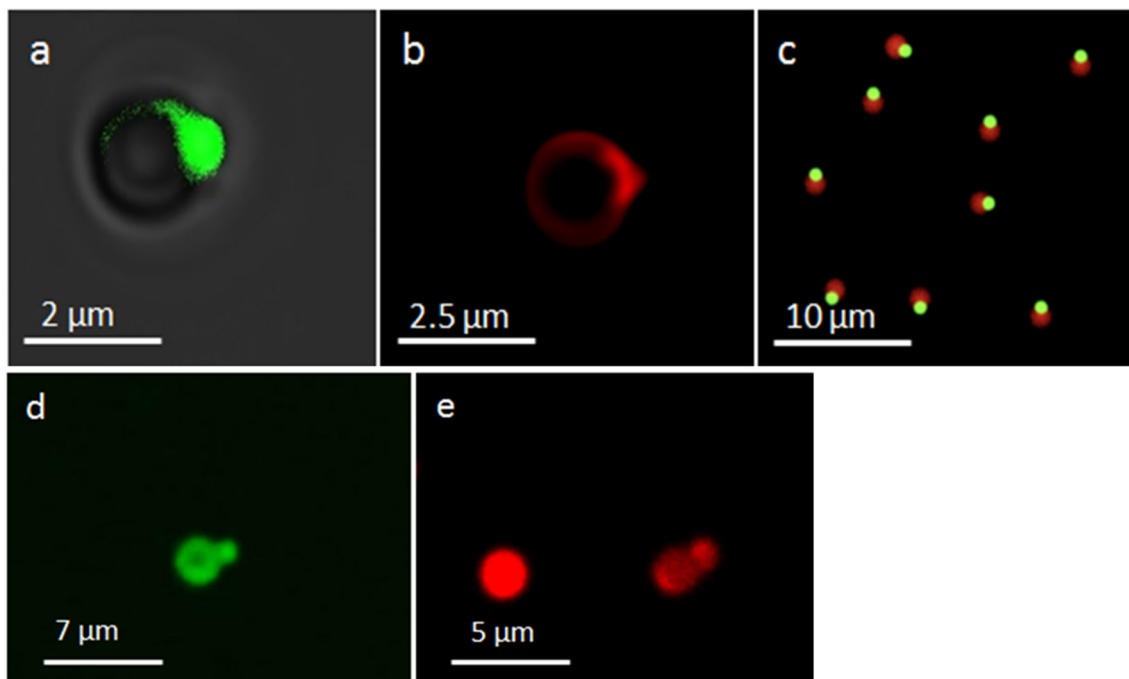


Abbildung 47: Anisotroper dumbbell Partikel eingefärbt mit (a) positiv geladenem Alexa Fluor® 514 (grün), (b) negativ geladenem Sulforhodamin B (rot) und (c) mit negativ geladenem Sulforhodamin B (rot) und positiv geladenem Alexa Fluor® 514 (grün); **DKS10** gefärbt mit positiv geladenem (d) Atto 488 Amin (grün) und e) Rhodamin 6g (rot)¹⁷¹

Das stark negative ζ -Potential der **DKS10** Partikel bestätigt die einheitliche Akkumulation von positiv geladenen Molekülen am gesamten Partikel.

5.3. Wachstumsprozess

Die Verfolgung der Reaktion über die Zeit gibt Aufschluss über das graduelle Wachstum der zweiten Hemisphäre auf dem Hauptpartikel. Dazu wurde in definierten

Zeitintervallen 2 Tropfen der Reaktionslösung entnommen und mittels REM analysiert (Abbildung 48; vollständig Anhang Abbildung 76). Bereits 45 min nach Zugabe der NH_3 und NH_4F Lösung sind die Ansätze der konvexen Hemisphäre sichtbar (Abbildung 48a). Zum Teil wurde der *n*-Tridecan Tropfen schon vollständig von einer transparenten, dünnen Silicahülle umhüllt (Abbildung 48e). Innerhalb des nächsten Zeitintervalls bei 150 min wird der *n*-Tridecan Tropfen sukzessive mittels der Kondensation niedermolekularer Silica-Oligomere mit einer Silicahülle ummantelt (Abbildung 48b). Die Hülle ist in diesem Wachstumsstadium noch zu dünn und instabil, um dem Vakuum der REM-Messbedingungen standzuhalten. Die Silicahüllen sind infolgedessen verformt und zerquetscht. Nach 390 min hat sich eine isolierbare, stabile Silicahülle um den *n*-Tridecan Tropfen gebildet (Abbildung 48c). Ab diesem Zeitpunkt führt die Präzipitation niedermolekularer Silica-Oligomere an der zweiten Hemisphäre ausschließlich zu einer stabileren Silicahülle.

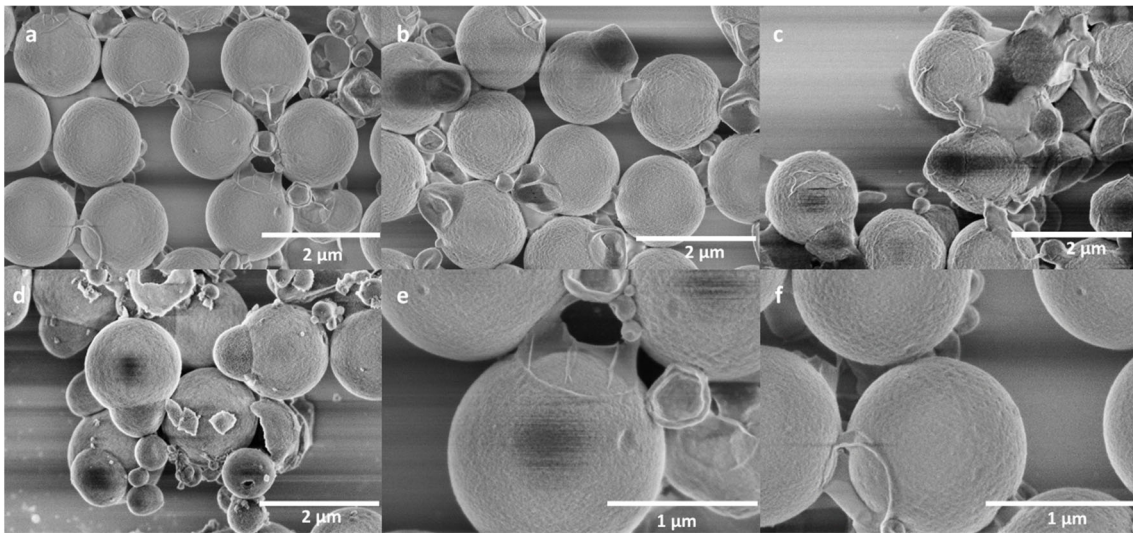


Abbildung 48: REM-Aufnahmen aus der Synthese der **DKS5** Partikel (a) 45 min, (b) 150 min, (c) 390 min und (d) 24 h nach Zugabe von NH_4OH und NH_4F ; (e) und (f) sind Vergrößerungen von (a)

Abbildung 48d visualisiert die dumbbell Partikel 24 h nach der Zugabe von NH_3 und NH_4F . Aufgrund der intermolekularen Kondensation von gelösten, niedermolekularen Silica-Oligomeren bilden sich zahlreiche Nebenprodukte in Form von hohlen Partikeln und Rudimenten.

Der aufgrund der hier gewonnenen Daten nachfolgend vorgeschlagene Mechanismus präzisiert den kürzlich vorgestellten Mechanismus³ (Abbildung 40). In der Reaktionslösung entstehen aufgrund der Überschreitung der CMC1 von CTAB Mizellen. Das negative ζ -Potential der Silicapartikel^{142,143} führt zu einer Akkumulation der CTAB-Mizellen auf der Partikeloberfläche, da die positiv geladenen Kopfgruppen der Mizellen starke ionische Wechselwirkungen mit den deprotonierten Silanol-Gruppen auf der Partikeloberfläche ausbilden. Die Zugabe von NH_3 und NH_4F induziert den sogenannten „Etching-Prozess“. Dieser beinhaltet den Auflöseprozess niedermolekularer Silica-Oligomere von der Partikeloberfläche und die nachfolgende Präzipitation auf der Partikeloberfläche in unmittelbarer Umgebung der Auflösung. Die Auflösung von monomeren Einheiten (Kieselsäure) aus der Partikeloberfläche ist unwahrscheinlich, da bei hohen pH-Werten freie Silica-Spezies in Form niedermolekularer Silica-Oligomere vorliegen^{126,127,174}.

Die templatunterstützte Präzipitation der niedermolekularen Silica-Oligomere auf der Partikeloberfläche führt zunächst zu radial angeordneten lamellaren Silica-Schichten (Abbildung 40). Die Tenside lagern sich horizontal zu der lamellaren Schicht an, wobei die kationischen Kopfgruppen starke ionische Wechselwirkungen mit den terminalen anionischen Si-O^- Gruppen ausbilden. Aufgrund intermolekularer van-der-Waals-Wechselwirkungen besetzen die lipophilen Alkylketten der Tenside die freie Fläche zwischen der lamellaren Silica-Schicht. Gelöste niedermolekulare Silica-Oligomere adsorbieren an den lamellaren Schichten und stabilisieren diese mittels starker ionischer Wechselwirkungen mit den Tensiden. *n*-Tridecan, welches aus den aufgelösten Mizellen freigesetzt wird, akkumuliert zwischen den Alkylketten der CTAB-Moleküle. Die niedermolekularen Silica-Oligomere kondensieren sukzessive durch die Alterung auf den lamellaren Silica-Schichten. Die lamellaren Schichten krümmen sich dabei zu starren hexagonalen Schichten zusammen (Abbildung 40). Die Haupttriebkraft dabei ist die Ladungsdichteanpassung¹⁰⁴, um die starken Wechselwirkungen zwischen den kationischen Tensiden und anionischen Silica-Schichten aufrechtzuerhalten. Die CTAB-Moleküle richten sich in den hexagonalen Schichten zirkulär mit den lipophilen Alkylketten nach innen aus.

n-Tridecan diffundiert zwischen die Alkylketten des Tensids und vergrößert folglich den Porendurchmesser der hexagonalen Struktur. Grundsätzlich wird die Porengröße

mittels der Variation der Kettenlänge des Tensids und die Zugabe von apolaren Substanzen vergrößert^{87,93,175}.

Ferner verteilt sich *n*-Tridecan aufgrund der Zugabe im Überschuss in der Reaktionslösung in Form kleiner, feiner Tropfen. Dies kann als eine mehrstufige Emulgierung betrachtet werden, welche ein hierarchisches System induziert, das sowohl die CTAB/*n*-Tridecan-Mizellen als auch die *n*-Tridecan Tropfen in wässriger Lösung enthält¹⁷⁶. Das sich mit dem Ankerrührer einstellende zirkulative, tangentiale Strömungsprofil^{169,170} bzw. mit dem Propellerrührer einstellende zirkulative, axiale Strömungsprofil¹⁶⁹ (Abbildung 49) führt zu einer Adsorption eines *n*-Tridecan Tropfens an der Hemisphäre des Silicapartikels (Abbildung 40). Die Oberfläche des *n*-Tridecan Tropfens wird dabei mit CTAB-Mizellen belegt, welche wiederum als Templat für die sukzessive Kondensation niedermolekulare Silica-Oligomere dienen.

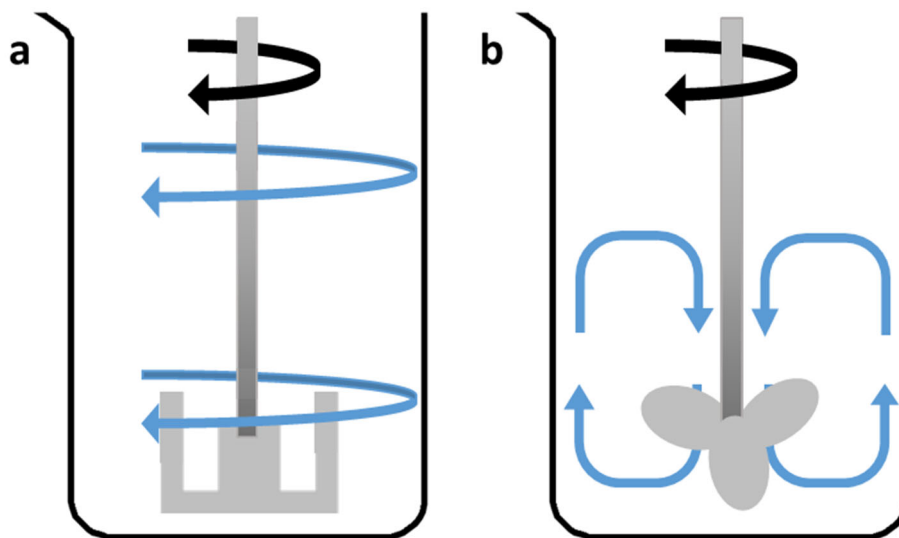


Abbildung 49: Zirkulatives, (a) tangentiales Strömungsprofil des Ankerrührers und (b) axiales Strömungsprofil des Propellerrührers^{169,170}

Die sich graduell bildende Silicahülle weist dabei radial orientierte hexagonale Poren auf (Abbildung 46). Die niedermolekularen Silica-Oligomere diffundieren aufgrund ihres polaren Charakters nicht in die *n*-Tridecan Tropfen. Die zweite Hemisphäre besitzt folglich eine hohle Kavität.

Das zugesetzte NH_4F vermindert die Partikelaggregation und hemmt eine sekundäre Nukleation¹⁰⁶. Ferner substituiert das Fluorid-Ion die Si-OH Bindung nach folgender Reaktionsgleichung (Abbildung 50):

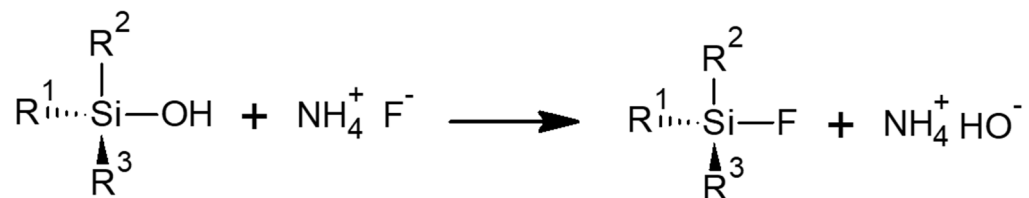


Abbildung 50: Substitution von Si-OH zu Si-F an der Partikeloberfläche mittels NH_4F

Die nukleophile Substitution der Si-OH Gruppen zu Si-F Gruppen an der Partikeloberfläche führt zu einer Abnahme der negativen Oberflächenladung. Der Ladungsunterschied zwischen dem Hauptpartikel und der zweiten Hemisphäre induziert dem Molekül einen anisotropen, amphiphilen Charakter. Die Kalzinierung entfernt thermisch die restlichen adsorbierten CTAB- und *n*-Tridecan-Moleküle aus den dumbbell Partikeln.

5.4. Schlussfolgerung

Die Etablierung und Übertragung der dumbbell Synthese von dem Kolbenversuch an den RC1e Reaktionskalorimeter hat gezeigt, dass unabhängig der Rührertypen die Bildung der zweiten Hemisphäre auf dem Hauptpartikel im hohen Maße von einer konsistenten Rührgeschwindigkeit abhängig ist. Ist diese Voraussetzungen erfüllt, verläuft die Synthese reproduzierbar. Ferner ist eine Hochskalierung der Synthese zur Steigerung der Ausbeute problemlos möglich. Weiterhin sind unterschiedliche Rührertypen integrierbar und verschiedene Partikelgrößen einsetzbar. Die Variation der geometrischen Daten der zweiten Hemisphäre gelingt nur geringfügig mit den untersuchten Versuchseinstellungen. Es wird vermutet, dass die Konzentration von *n*-Tridecan erhöht bzw. die Startrührgeschwindigkeit reduziert werden muss, um die geometrischen Daten der zweiten Hemisphäre signifikant zu verändern. Der Einsatz von Ammoniumfluorid als Ätzmittel induziert den dumbbell Partikeln einen amphiphilen, anisotropen Charakter, welcher durch Färbeversuche visualisiert wurde. Die Substitution von Ammoniumfluorid durch Ammoniumcarbonat führt zu homogen geladenen Partikeln, da die Oberfläche des Hauptpartikels nicht durch Si-F Bindungen

ersetzt wird (Abbildung 50). Die Kinetik des Aufbaus der zweiten Hemisphäre wird allerdings verlangsamt. Die Reduzierung der Rührgeschwindigkeit nach 6,5 h führt zu beschädigten dumbbell Partikeln, da die zweite Hemisphäre zu diesem Zeitpunkt noch nicht ausreichend stabil ist (Anhang Abbildung 75).

Die Fähigkeit von Molekülen mit unterschiedlichen Eigenschaften, an unterschiedlichen Kompartimenten des dumbbell Partikels zu adsorbieren bzw. in dessen hohle Kavität zu diffundieren macht die Partikel interessant für „drug delivery“ Systeme¹⁷¹.

6. Experimenteller Teil

6.1. Chemikalien und Materialien

CTAB (99 %), *n*-Tridecan (99 %), Ammoniumfluorid (98 %), Ammoniumcarbonat (ACS reagent ≥ 30 % NH_3), Silicapartikel (1,0 und 1,5 μm), Vinyltrimethoxysilan (VTMS, 99 %), Tetraethoxysilan (TEOS, 99 %) und Ethanol (96 %) wurden von abcr GmbH bezogen. Wässrige Ammoniumhydroxid Lösung (ACS reagent 28-30 %), KCl (ACS reagent, 99,0-100,5 %), RbCl ($\geq 99,5$ %), NaCl (ACS reagent, $\geq 99,0$ %) und LiCl ($\geq 99,99$ %, anhydrous) wurden von Sigma Aldrich genutzt. Wasser (LC-MS-Qualität), CsCl ($\geq 99,5$ %) und Toluol (wasserfrei, 99,8 %) wurden von der Merck KGaA erworben. Eine wässrige HCl Lösung (10 %), *n*-Butanol ($\geq 99,5$ %), Isopropanol ($\geq 99,5$ %), Natriumhydroxid Plättchen ($\geq 98,0$ %) und Glycin ($\geq 99,0$ %) wurden von der Carl Roth GmbH + Co. KG bezogen. Die SRM NIST "Cond. stand. $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ " sowie pH $4,01 \pm 0,02$, pH $7,00 \pm 0,02$, pH $10,01 \pm 0,02$ und pH $11,00 \pm 0,02$ Kalibrierlösungen wurden von Mettler Toledo erhalten.

Für Waschvorgänge verwendetes Ethanol, Aceton und Diethylether wurde in technischer Reinheit verwendet. Alle genannten Reagenzien wurden ohne Aufreinigung genutzt.

Alle nicht aufgezählten Chemikalien wurden von der Chemikalienausgabe der Universität Tübingen bzw. Materialausgabe der Hochschule Reutlingen erworben und ohne Aufreinigung eingesetzt.

6.2. Allgemeine Arbeitsmethoden

Kalzinierung

Die Proben wurden für 16 h bei 600 °C in einem Heraeus Ofen kalziniert. Mittels einer Thermicon P[®] Steuereinheit wurde das vorher eingestellte Programm von dem Ofen durchgeführt.

Ultraschallbad

Zur Vorbereitung von REM, TEM, der Synthesen, etc. wurden die Partikel respektive Reaktionsansätze mittels eines Transsonic TI-H-10 Ultraschallbads der Firma Elmer für 15 min behandelt.

Zentrifugation

Zentrifugationsvorgänge wurden an einer EBA 20S Zentrifuge der Firma Hettich L.T. durchgeführt.

Trocknung

Für die Entfernung von Restmengen an Lösemittel in der Probe wurde ein D400 Ofen der Firma Memmert verwendet.

6.3. Analytische Messungen

BET (Brunauer-Emmett-Tellers) Messungen

Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden an einer volumetrischen Adsorptionsapparatur ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp.) aufgenommen. Die spezifische Oberfläche der BET¹⁷⁷ wurde aus dem Stickstoffadsorptionszweig der Isotherme für reines SiO₂ berechnet. Die Porengrößenverteilungen (dV/dD) wurden aus dem Stickstoffdesorptionszweig mit der BJH-Methode berechnet¹⁷³.

DRIFT Messungen

DRIFT-Spektren wurden an dem Bruker Vertex 70 FT-IR-Spektrometer mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ bei 16 Scans aufgenommen und mittels der OPUS Software von Bruker analysiert. Die Hintergrundmessung erfolgte mittels reinen, wasserfreien Kaliumbromids. Für die Messung wurden 5 mg der Probe mit 25 mg wasserfreiem Kaliumbromid vermischt und gemörsert. Die Messung erfolgte mit dem DRIFT Aufbau.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Rasterelektronenmikroskopie- und Rastertransmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen an der Universität Tübingen wurden auf einem Hitachi SU8030 durchgeführt. REM-Aufnahmen an der Hochschule Reutlingen wurden an einem Zeiss DSCM 962 durchgeführt. 2 Tropfen einer homogenen, ethanolischen Suspension wurde zur Vorbereitung auf einen rotierenden Silicium-waver aufgetragen und getrocknet. In einigen Fällen wurde die Reaktionslösung verwendet. Für die STEM-Analyse wurde eine ethanolische Suspension der Probe auf einem Kupfergitter getropft und getrocknet.

Je nach Messprobe und benötigter Auflösung variieren die Messbedingungen. Die Ermittlung der geometrischen Daten der Partikel wurde durch die ImageJ-Software unterstützt.

Die Visualisierung der ermittelten Partikelgrößen und der immanenten Partikelgrößenverteilung wird durch Box-Whisker-Plots realisiert (Abbildung 51)^{138,178,179}. Die Box definiert die Werte des unteren Quartils (25 %) bis zum oberen Quartil (75 %). Die Spanne beinhaltet die Messwerte von 5 % bis 95 %.

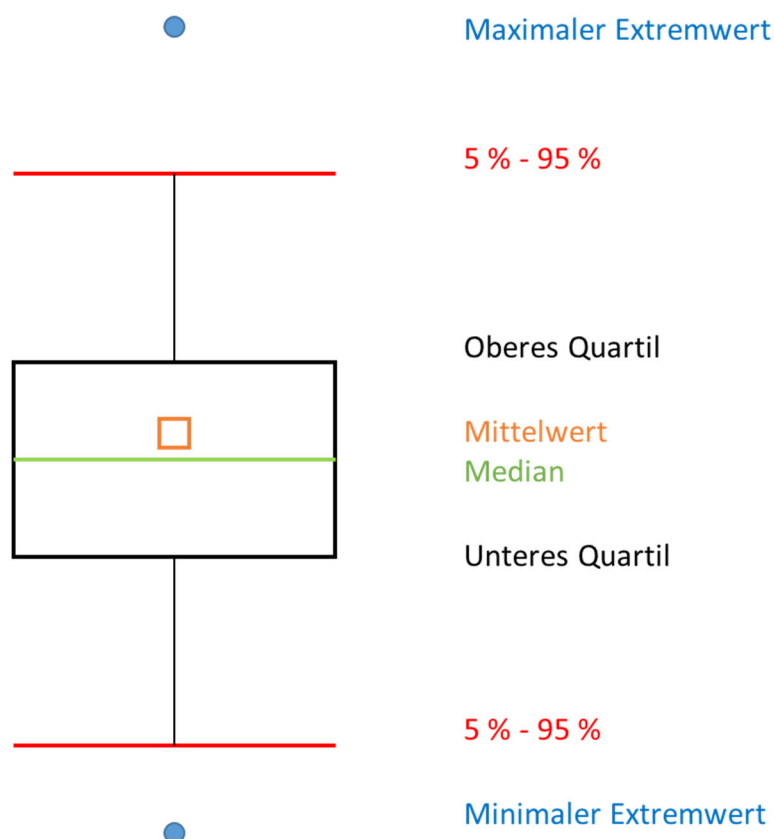


Abbildung 51: Graphische Erläuterung des Box-Whisker-Plots¹³⁸

Raman-Spektroskopie

Für Raman-Messungen wurde ein konfokales Raman-Mikroskop Witec alpha300 RA&S verwendet. Dieses System ist mit einem linsenbasierten UHTS 300-Spektrometer ausgestattet, das über eine 100 μm ($\text{NA} = 0,12$) Multimode-Lichtleitfaser mit dem SMA-Faseranschluss verbunden ist und dessen Kerndurchmesser als Eintrittsapertur des Spektrometers fungiert, wodurch die Notwendigkeit eines zusätzlichen Spaltsystems entfällt. Es ist außerdem mit einem thermoelektrisch

gekühlten CCD und EMCCD (DU970N-BV) bis -100 °C ausgestattet. Alle Raman-Experimente wurden mit einem Diodenanregungslaser von 532 nm und einem Gitter von $600\text{ Linien}\cdot\text{mm}^{-1}$ mit einer nominalen Ausgangsleistung von 60 mW durchgeführt. Der Laser wurde durch ein Zeiss Epiplan-Neofluar-Objektiv mit 100-facher Vergrößerung ($\text{NA} = 0,9$) auf die Probe fokussiert. Alle Experimente wurden unter Umgebungsbedingungen und bei Raumtemperatur durchgeführt.

Statistische Versuchsplanung

Die Auswertung und Planung erfolgte mit der Software Design Expert 11 und 12 (Stat-Ease). Die Reihenfolge der Experimente wurde randomisiert, um unerwünschte und unkontrollierbare zeitabhängige Effekte zu eliminieren. Alle der statistischen Versuchsplanung zugehörigen Abbildungen und Diagramme wurden mit dieser Software erstellt. p-Werte der Varianzanalyse (ANOVA) $< 0,05$ wurden als statistisch signifikant bewertet. p-Werte der ANOVA $> 0,05$ wurden als statistisch nicht signifikant gewertet und folglich nicht in die erstellten Modelle integriert. Ausnahmen sind Hierarchiegründe. Die CCD Versuchspläne wurden mit $\alpha = \sqrt{2}$ durchgeführt.

Statistische Versuchsplanung – Yates-Nomenklatur und kodierte Gleichung

Die Yates-Nomenklatur stellt eine effektive Benennung der Experimente dar, ein Beispiel ist hier¹¹⁷ gegeben. Jeder Prozessparameter wird durch den Buchstaben a, b, c usw. substituiert. Die Angabe der Versuchseinstellungen erfolgt wie folgt mittels eines beispielhaften 2^3 faktoriellen Versuchsplans in kodierten Einheiten (Tabelle 11). Voraussetzung dafür ist ein orthogonales Versuchsdesign. In der Regel werden in der Tabelle sowohl die exakten experimentellen Versuchseinstellungen sowie der korrespondierende kodierte Wert angegeben. Aus Platzgründen wird in dieser Arbeit häufig auf die Angabe der kodierten Werten verzichtet. Das Experiment, in dem sämtliche Prozessparameter die niedrige kodierte Einstellgröße (-1) aufweisen, wird stets **Experiment (1)** genannt. **Experiment a** weist in den Versuchseinstellungen lediglich für Prozessparameter „a“ die hohe Einstellgröße (+1) auf, für die restlichen Prozessparameter die niedrige Einstellgröße (-1).

Tabelle 11: Beispielhaft angegebenes 2^3 faktorielles Versuchsdesign nach Yates in kodierten Einheiten¹¹⁵

Experiment	Prozessparameter		
	a	b	c
(1)	-1	-1	-1
a	+1	-1	-1
b	-1	+1	-1
ab	+1	+1	-1
c	-1	-1	+1
ac	+1	-1	+1
bc	-1	+1	+1
abc	+1	+1	+1

Die konsekutive Nomenklatur wird durch die jeweilige Angabe der Buchstaben, welche in dem Experiment die hohe Einstellgröße (+1) aufweisen, fortgeführt, indem die Buchstaben aufgezählt werden. Die Prozessparameter, welche in dem Experiment die niedrige Einstellgröße (-1) aufweisen, werden ignoriert.

Die Nomenklatur ermöglicht es, die detaillierten Versuchseinstellungen in kodierter Schreibweise, ohne die Tabelle mit den exakten Versuchseinstellungen zu begutachten, sofort zu ermitteln. Ist zum Beispiel in der Diskussion von Ergebnissen von „**Experiment ac**“ die Rede, weisen Prozessparameter a und c die hohe Einstellgröße (jeweils +1) auf, Prozessparameter b, d, usw. konsequenterweise die niedrige Einstellgröße (-1).

Die kodierte Gleichung entspricht einer Regressionsgleichung, welche die Korrelation zwischen Zielvariablen und Prozessparametern quantifiziert. Falls der Versuchsplan mehrere Prozessparameter aufweist, ist die Regressionsgleichung stets wie folgt aufgebaut:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_zx_z$$

y entspricht der Zielvariable, b_0 einer Konstante. $b_1, b_2, b_3, \dots, b_z$ entspricht dem Prozessparameter und $x_1, x_2, x_3, \dots, x_z$ den Wert des korrespondierenden Prozessparameters. Die Regressionsgleichung ermöglicht die Ermittlung der Zielvariablen innerhalb der Grenzen des orthogonalen Designs (in der Regel +1/-1). Die Umwandlung in die nicht-kodierte Schreibweise gibt die tatsächlichen und natürlichen Einheiten und Werte der Prozessparameter wieder.

Reaktionskalorimeter

Als Instrument wurde ein RC1e Reaktionskalorimeter der Firma Mettler Toledo verwendet. Der 2 L Glasreaktor RTCal wurde während der Synthesen kontinuierlich auf die gewünschten Temperaturen geheizt und mit der in-line ermittelten Temperatur verglichen. Als Rührer wurde entweder ein metallischer Ankerrührer (aus C-22) oder ein Propellerrührer (aus Glas) eingesetzt. Die Programmierung der Reaktionsschritte für die autonome Durchführung der Synthese wurde mittels der iControl RC1e Software erstellt.

In-situ DLS und ζ -Potential Messungen

Der hydrodynamische Durchmesser und das ζ -Potential der Partikel wurden on-line mittels eines Möbiu ζ^{TM} (Wyatt Technologies, USA) ermittelt. Die Auswertung der Ergebnisse wurde mit der Software dynamics 7.8.13 durchgeführt. Das ζ -Potential wurde mit dem Smoluchowski-Modell bestimmt. Die folgenden Parameter wurden von dem Gerät für sämtliche Berechnungen mit Ethanol als Lösemittel verwendet: Brechungsindex (589 nm, 20 °C): 1.364; Viskosität (20 °C): 1.046 cP und Dielektrizitätskonstante: 29,8. Die Erfassungszeit für die DLS-Messung wurde fünfmal für jeweils 5 s durchgeführt. Die elektrische Feldfrequenz für das ζ -Potential wurde bei 10 Hz mit einer Spannungsamplitude von 15 V festgelegt. Die Erfassungsperiode wurde auf 25 s festgelegt. Die „auto attenuation“ betrug 60 s.

Off-line DLS und ζ -Potential-Messungen

Der hydrodynamische Durchmesser und das ζ -Potential der Silicapartikel wurde mittels eines Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Panalytical aufgenommen. Alle Messungen wurden bei 25 °C in Einwegküvetten mit einem Messwinkel von 173° (Rückstreuung) durchgeführt. Die Equilibrierungszeit betrug 2 Minuten. Für jede Probe wurden 2-3 aufeinanderfolgende Messungen mit jeweils 7 Durchläufen innerhalb von 7 Sekunden durchgeführt.

in-situ Leitfähigkeits-Messungen

Zur *in-situ* Verfolgung der Leitfähigkeit während der Synthesen wurde eine Universal-Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon® 325 (WTW) verwendet. Die Messdaten wurden automatisiert an ein universelles Mehrparameter-Taschengerät ProfiLine pH/Cond

3320 übertragen, welcher mittels einer USB-Schnittstelle die Messdaten direkt in eine Excel Tabelle exportierte. Vor und nach jeder *in-situ* Messung wurde die Leitfähigkeitssonde mittels einer SRM NIST Kalibrierlösung auf die Funktionsweise überprüft. Die Kalibrierlösung wurde nach Gebrauch stets in N₂-Atmosphäre aufbewahrt, um den Auflösevorgang von CO₂ aus der Luft in der Kalibrierlösung und einen unerwünschten Leitfähigkeitsanstieg zu vermeiden. Um potenzielle Beschädigungen an der Leitfähigkeitssonde zu vermeiden, wurde diese vor dem Reaktionsende aus der Reaktionslösung entfernt. Die Leitfähigkeitssonde führt selbständig eine automatische Temperaturkompensation auf 25 °C durch. Die Zellkonstante beträgt 0,475 cm⁻¹.

in-situ pH-Wert Messungen

Zur *in-situ* Verfolgung des pH-Werts während der Synthesen wurde eine SenTix® pH-Elektrode mit Temperaturfühler (WTW) verwendet. Die Messdaten wurden automatisiert an ein universelles Mehrparameter-Taschengerät ProfiLine pH/Cond 3320 übertragen, welcher mittels einer USB-Schnittstelle die Messdaten direkt in eine Excel Tabelle exportierte. Vor und nach jeder *in-situ* Messung wurde die pH-Sonde mittels einer 5-Punktkalibrierung (pH 4,01; pH 7,00; pH 10,01; pH 11,00 und pH 13,00) auf die Funktionsweise überprüft. Die Pufferlösungen wurde nach Gebrauch stets in N₂-Atmosphäre aufbewahrt, um den Auflösevorgang von CO₂ aus der Luft in den Kalibrierlösungen und einen unerwünschten pH-Abfall zu vermeiden. Um potenzielle Beschädigungen an der pH-Sonde zu vermeiden, wurde diese vor dem Reaktionsende aus der Reaktionslösung entfernt. Zur Überprüfung, ob die pH-Sonde während der Synthese keinen pH-Drift aufweist, wurde in Vorversuchen der pH-Wert mehrmals mit einer separaten pH-Sonde ermittelt. Die pH 13,00 Pufferlösung wurde durch das Lösen von 0,79 g Glycin, 0,47 g NaCl und 200 mL NaOH (c = 1 mol·L⁻¹) in 1 L deion. Wasser hergestellt.

Die Leitfähigkeitssonde führt selbständig eine automatische Temperaturkompensation auf 25 °C durch. Die Sonde wurde stets in 3 M KCl Lösung gelagert.

Kernspinresonanz (NMR)-Spektroskopie

HPDEC ²⁹Si Festkörper-NMR-Spektren wurden bei 25 °C und 5000 Hz an einem AVANCE IIIHD-300WB der Firma Bruker aufgenommen. ¹³C CP/MAS-NMR-Spektren wurden bei 25 °C und 8000 Hz an einem AVANCE IIIHD-300WB der Firma Bruker

aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mittels der TopSpin 3.5pl5 Software der Firma Bruker.

6.4. Synthesen

6.4.1. Stöber Prozess

6.4.1.1. Statistische Versuchsplanung Kapitel 3.1.1

In einen 500 mL Dreihalskolben wurde 315 mL Ethanol sowie die für die statistische Versuchsplanung notwendige Menge an Ammoniak zugegeben. Mittels des semibatch-Verfahrens wurde TEOS in die Reaktionslösung bei einer Rührgeschwindigkeit von 700 rpm zudosiert. Sämtliche Reaktionsbedingungen sowie die korrespondierenden Ergebnisse bezüglich der Zielvariablen sind der Tabelle 12 zu entnehmen.

Die Reaktionslösung wurde zur Charakterisierung mittels einer Ismatec Reglo Digital MS-2/12-160 ISM596D (Cole-Parmer GmbH, Deutschland) Peristaltikpumpe mit einer Dosiergeschwindigkeit von $28 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durch die Durchflussszelle „Möbiuζ“ gepumpt.

Die Durchflussszelle wurde alternierend wie folgt behandelt:

1. Durchmischung der Durchflussszelle für 45 s mit der Reaktionslösung
2. Wartezeit von 15 s
3. Start der Messung des hydrodynamischen Durchmessers und des ζ -Potentials

Die Durchfluss- und Wartezeiten wurden so getaktet, dass jede 2 min ein Messwert erhalten wurde.

Der hydrodynamische Durchmesser und das ζ -Potential wurden simultan bestimmt.

Nach dem Dosiervorgang wurde die Lösung für 24 h weiter gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch das Abfiltrieren der Reaktionslösung durch eine POR4 Glasfritte mittels einer Wasserstrahlpumpe. Die Partikel wurden mit HCl (3,7 %), deion. H₂O, Ethanol und Aceton gewaschen und erneut abfiltriert. Die Trocknung erfolgte für 24 h bei ca. 80 °C in einem Ofen.

Tabelle 12: Versuchsbedingungen des CCD mit den korrespondierenden Zielvariablen

Std.	[NH ₃] (mol)	Dosierrate (mol·h ⁻¹)	tan (Partikelgröße) (nm·min ⁻¹)	Plateau ζ-Potential (mV)	t (Knick ζ-Potential) (min)	Partikelgröße (Knick ζ-Potential) (μm)
(1)	0,307 [-1]	0,135 [-1]	1,9	-23,1	39	127
a	0,383 [+1]	0,135 [-1]	6,4	-24,5	22	173
b	0,307 [-1]	0,269 [+1]	1,2	-20,2	34	113
ab	0,383 [+1]	0,269 [+1]	4,8	-22,5	21	176
CP1	0,345 [0]	0,202 [0]	2,8	-22,1	25	102
CP2	0,345 [0]	0,202 [0]	4,1	-22,6	20	146
CP3	0,345 [0]	0,202 [0]	3,3	-22,9	21	139
CCD1	0,291 [-α]	0,202 [0]	0,7	-20,9	27	99
CCD2	0,345 [0]	0,107 [-α]	3,4	-23,6	13,5	-*
CCD3	0,399 [+α]	0,202 [0]	7,1	-23,3	12	171
CCD4	0,345 [0]	0,297 [+α]	2,2	-20,0	17	188

*Für **Experiment CCD 2** konnte die Partikelgröße am Knick des ζ-Potentials nicht ermittelt werden.

6.4.1.2. Statistische Versuchsplanung Kapitel 3.3.1

In einen 500 mL Dreihalskolben wurde 225 mL *n*-Butanol und 90 mL Isopropanol mittels eines Messkolbens vorgelegt. Die für den statistischen Versuchsplan notwendige Menge an Ammoniak und Wasser wurde separat zügig mit einer Spritze der Reaktionslösung hinzugefügt (Tabelle 13) und der Kolben unverzüglich verschlossen. Mittels des semibatch-Verfahrens wurde TEOS in die Reaktionslösung in der benötigten Quantität und Dosierzeit (Tabelle 13) bei einer Rührgeschwindigkeit von 700 rpm zudosiert. Nach dem Dosiervorgang wurde die Lösung für 24 h weiter gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch das Abfiltrieren der Reaktionslösung durch eine POR4 Glasfritte mittels einer Wasserstrahlpumpe. Die Partikel wurden mit HCl (3,7 %), deion. H₂O, Ethanol und Aceton gewaschen und erneut abfiltriert. Die Trocknung erfolgte für 24 h bei ca. 80 °C in einem Ofen.

6 Experimenteller Teil

Tabelle 13: Synthesebedingungen und die resultierenden Partikelgrößen und –verteilungen des vollfaktoriellen 2⁴ Versuchsplans

Std	[NH ₃] (mol)	[TEOS] (mol)	Dosierzeit (min)	[H ₂ O] (mol)	Partikelgröße (μm)	s (μm)	d _{90/10}
(1)	0,383	0,135	60	0	0,94	0,027	1,07
a	0,536	0,135	60	0	1,26	0,023	1,06
b	0,383	0,135	120	0	0,83	0,02	1,02
ab	0,536	0,135	120	0	1,05	0,057	1,12
c	0,383	0,269	60	0	0,88	0,15	1,67
ac	0,536	0,269	60	0	1,19	0,026	1,06
bc	0,383	0,269	120	0	0,91	0,02	1,07
abc	0,536	0,269	120	0	1,42	0,036	1,05
d	0,383	0,135	60	0,278	1,03	0,04	1,11
ad	0,536	0,135	60	0,278	1,45	0,09	1,17
bd	0,383	0,135	120	0,278	1,22	0,07	1,09
abd	0,536	0,135	120	0,278	1,95	0,25	1,27
cd	0,383	0,269	60	0,278	1,12	0,047	1,11
acd	0,536	0,269	60	0,278	1,36	0,28	1,77
bcd	0,383	0,269	120	0,278	1,09	0,15	1,44
abcd	0,536	0,269	120	0,278	2,05	0,22	1,15
CP1	0,460	0,202	90	0,139	1,24	0,042	1,10
CP2	0,460	0,202	90	0,139	1,29	0,049	1,10
CP3	0,460	0,202	90	0,139	1,25	0,049	1,09
CP4	0,351	0,202	90	0,139	1,25	0,042	1,08
CP5	0,568	0,202	90	0,139	1,26	0,067	1,10

Tabelle 14: Statistische Daten des *in-situ* REM Versuchs von **Experiment a**

Bezeichnung	Partikelgröße (μm)	s (μm)	s ² (μm ²)	MAX (μm)	MIN (μm)	Median (μm)
15 min	0,24	0,017	0,0003	0,29	0,20	0,24
30 min	0,65	0,024	0,0006	0,69	0,56	0,66
45 min	0,85	0,025	0,0006	0,91	0,79	0,85
60 min	0,99	0,026	0,0007	1,07	0,88	0,99
75 min	1,11	0,039	0,0015	1,22	0,93	1,11
90 min	1,18	0,028	0,0008	1,24	1,10	1,18
120 min	1,24	0,042	0,0017	1,31	1,05	1,24
150 min	1,27	0,042	0,0018	1,34	1,14	1,27
180 min	1,31	0,048	0,0023	1,42	1,17	1,32
240 min	1,30	0,045	0,0020	1,40	1,16	1,30

6.4.1.3. Statistische Versuchsplanung Kapitel 3.4 und 3.4.1

In einen 500 mL Dreihalskolben wurde 225 mL *n*-Butanol und 90 mL Isopropanol mittels eines Messkolbens vorgelegt. Die für den statistischen Versuchsplan notwendige Menge an Leitsalz und Ammoniak wurde separat zügig der Reaktionslösung hinzugefügt (Tabelle 15) und der Kolben unverzüglich verschlossen. Mittels des semibatch-Verfahrens wurde TEOS bei einer Rührgeschwindigkeit von 700 rpm in die Reaktionslösung in der benötigten Quantität und Dosierzeit hinzugefügt (Tabelle 15). Nach dem Dosiervorgang wurde die Lösung für 24 h weiter gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch das Abfiltrieren der Reaktionslösung durch eine POR4 Glasfritte mittels einer Wasserstrahlpumpe. Die Partikel wurden mit HCl (3,7 %), deion. H₂O, Ethanol und Aceton gewaschen und erneut abfiltriert. Die Trocknung erfolgte für 24 h bei ca. 80 °C in einem Ofen.

Dieselbe Prozedur wurde für LiCl (Tabelle 16), NaCl (Tabelle 17), RbCl (Tabelle 18) und CsCl (Tabelle 19) wiederholt.

6 Experimenteller Teil

Tabelle 15: Synthesebedingungen mit den dazugehörigen Partikelgrößen- und verteilungen des vollfaktoriellen 2⁴ Versuchsplans mit Kaliumchlorid als vierten Faktor

Std	[NH ₃] (mol)	Dosierzeit (min)	[TEOS] (mol)	[KCl] (mol)	Partikelgröße (μm)	s (μm)	d _{90/10}
(1)	0,383	60	0,135	0	0,94	0,03	1,07
a	0,536	60	0,135	0	1,26	0,02	1,06
b	0,383	120	0,135	0	0,88	0,15	1,67
ab	0,536	120	0,135	0	1,19	0,03	1,06
c	0,383	60	0,269	0	0,83	0,02	1,02
ac	0,536	60	0,269	0	1,05	0,06	1,12
bc	0,383	120	0,269	0	0,91	0,02	1,07
abc	0,536	120	0,269	0	1,42	0,04	1,05
d	0,383	60	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,43	0,09	1,13
ad	0,536	60	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,41	0,12	1,22
bd	0,383	120	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,59	0,07	1,12
abd	0,536	120	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,80	0,08	1,13
cd	0,383	60	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,12	0,08	1,3
acd	0,536	60	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,50	0,08	1,12
bcd	0,383	120	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,53	0,09	1,12
abcd	0,536	120	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,94	0,07	1,09
CP1	0,460	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,68	0,04	1,07
CP2	0,460	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,74	0,06	1,1
CP3	0,460	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,71	0,06	1,08
CCD1	0,351	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,30	0,06	1,1
CCD2	0,568	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,43	0,09	1,13
CCD3	0,460	47,6	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,15	0,05	1,1
CCD4	0,460	132,4	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,40	0,05	1,09
CCD5	0,460	90	0,107	3,35·10 ⁻⁵	1,23	0,06	1,14
CCD6	0,460	90	0,297	3,35·10 ⁻⁵	1,44	0,05	1,1
CCD7	0,460	90	0,202	0	1,01	0,02	1,05
CCD8	0,460	90	0,202	8,09·10 ⁻⁵	1,63	0,08	1,12
(1)	0,383	60	0,135	0	0,95	0,07	1,18
a	0,536	60	0,135	0	0,89	0,07	1,16
b	0,383	120	0,135	0	0,92	0,03	1,17
ab	0,536	120	0,135	0	1,21	0,1	1,24
c	0,383	60	0,269	0	0,91	0,07	1,15
ac	0,536	60	0,269	0	1,17	0,09	1,21
bc	0,383	120	0,269	0	0,93	0,1	1,38
abc	0,536	120	0,269	0	1,54	0,08	1,13
bd	0,383	120	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,54	0,09	1,08
cd	0,383	60	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,11	0,07	1,13
acd	0,536	60	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,44	0,1	1,18
abcd	0,536	120	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,80	0,09	1,09

Tabelle 16: Synthesebedingungen mit den dazugehörigen Partikelgrößen- und verteilungen des vollfaktoriellen 2^4 Versuchsplans mit Lithiumchlorid als vierten Faktor aus Kapitel 3.4.1

Std	[NH ₃] (mol)	Dosierzeit (min)	[TEOS] (mol)	[LiCl] (mol)	Partikelgröße (μm)	s (μm)	$d_{90/10}$
(1)	0,383	60	0,135	0	0,94	0,03	1,07
a	0,536	60	0,135	0	1,26	0,02	1,06
b	0,383	120	0,135	0	0,88	0,15	1,67
ab	0,536	120	0,135	0	1,19	0,03	1,06
c	0,383	60	0,269	0	0,83	0,02	1,02
ac	0,536	60	0,269	0	1,05	0,06	1,12
bc	0,383	120	0,269	0	0,91	0,02	1,07
abc	0,536	120	0,269	0	1,42	0,04	1,05
d	0,383	60	0,135	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,39	0,07	1,18
ad	0,536	60	0,135	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,1	0,06	1,13
bd	0,383	120	0,135	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,69	0,06	1,07
abd	0,536	120	0,135	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,41	0,4	2,25
cd	0,383	60	0,269	$6,70 \cdot 10^{-5}$	0,97	0,1	1,22
acd	0,536	60	0,269	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,2	0,05	1,13
bcd	0,383	120	0,269	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,22	0,04	1,09
abcd	0,536	120	0,269	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,4	0,04	1,14
CP1	0,46	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,41	0,05	1,11
CP2	0,46	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,47	0,06	1,12
CP3	0,46	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,56	0,03	1,14
CP4	0,46	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,41	0,08	1,11
CCD1	0,351	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,19	0,06	1,15
CCD2	0,568	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,66	0,04	1,13
CCD3	0,46	47,6	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,22	0,3	1,05
CCD4	0,46	132,4	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,85	0,05	1,04
CCD5	0,46	90	0,107	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,49	0,08	1,03
CCD6	0,46	90	0,297	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,46	0,09	1,02
CCD7	0,46	90	0,202	0	1,02	0,02	1,05
CCD8	0,46	90	0,202	$8,09 \cdot 10^{-5}$	1,62	0,06	1,12

6 Experimenteller Teil

Tabelle 17: Synthesebedingungen mit den dazugehörigen Partikelgrößen- und verteilungen des vollfaktoriellen 2⁴ Versuchsplans mit Natriumchlorid als vierten Faktor aus Kapitel 3.4.1

Std	[NH₃] (mol)	Dosierzeit (min)	[TEOS] (mol)	[NaCl] (mol)	Partikelgröße (μm)	s (μm)	d_{90/10}
(1)	0,383	60	0,135	0	0,94	0,03	1,07
a	0,536	60	0,135	0	1,26	0,02	1,06
b	0,383	120	0,135	0	0,88	0,15	1,67
ab	0,536	120	0,135	0	1,19	0,03	1,06
c	0,383	60	0,269	0	0,83	0,02	1,02
ac	0,536	60	0,269	0	1,05	0,06	1,12
bc	0,383	120	0,269	0	0,91	0,02	1,07
abc	0,536	120	0,269	0	1,42	0,04	1,05
d	0,383	60	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,18	0,1	1,23
ad	0,536	60	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,27	0,1	1,24
bd	0,383	120	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,8	0,1	1,21
abd	0,536	120	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,27	0,3	1,53
cd	0,383	60	0,269	6,70·10 ⁻⁵	0,84	0,1	1,37
acd	0,536	60	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,36	0,1	1,21
bcd	0,383	120	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,18	0,2	1,41
abcd	0,536	120	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,86	0,2	1,19
CP1	0,46	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,22	0,08	1,18
CP2	0,46	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,2	0,08	1,15
CP3	0,46	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,36	0,1	1,18
CP4	0,46	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,18	0,08	1,39
CP5	0,46	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,28	0,08	1,07
CCD1	0,351	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,06	0,08	1,23
CCD2	0,568	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,37	0,04	1,12
CCD3	0,46	47,6	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,2	0,05	1,08
CCD4	0,46	132,4	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,3	0,03	1,05
CCD5	0,46	90	0,107	3,35·10 ⁻⁵	1,33	0,06	1,12
CCD6	0,46	90	0,297	3,35·10 ⁻⁵	1,17	0,09	1,11
CCD7	0,46	90	0,202	0	1,13	0,05	1,08
CCD8	0,46	90	0,202	8,09·10 ⁻⁵	1,61	0,1	1,16

Tabelle 18: Synthesebedingungen mit den dazugehörigen Partikelgrößen- und verteilungen des vollfaktoriellen 2^4 Versuchsplans mit Rubidiumchlorid als vierten Faktor aus Kapitel 3.4.1

Std	[NH ₃] (mol)	Dosierzeit (min)	[TEOS] (mol)	[RbCl] (mol)	Partikelgröße (μm)	s (μm)	d _{90/10}
(1)	0,383	60	0,135	0	0,94	0,03	1,07
a	0,536	60	0,135	0	1,26	0,02	1,06
b	0,383	120	0,135	0	0,88	0,15	1,67
ab	0,536	120	0,135	0	1,19	0,03	1,06
c	0,383	60	0,269	0	0,83	0,02	1,02
ac	0,536	60	0,269	0	1,05	0,06	1,12
bc	0,383	120	0,269	0	0,91	0,02	1,07
abc	0,536	120	0,269	0	1,42	0,04	1,05
d	0,383	60	0,135	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,17	0,05	1,14
ad	0,536	60	0,135	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,09	0,1	1,11
bd	0,383	120	0,135	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,21	0,09	1,18
abd	0,536	120	0,135	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,32	0,2	1,3
cd	0,383	60	0,269	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,03	0,07	1,12
acd	0,536	60	0,269	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,32	0,1	1,17
bcd	0,383	120	0,269	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,26	0,08	1,16
abcd	0,536	120	0,269	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1,44	0,08	1,16
CP1	0,46	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,16	0,09	1,26
CP2	0,46	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,08	0,1	1,24
CP3	0,46	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,17	0,06	1,13
CP4	0,46	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,18	0,04	1,08
CP5	0,46	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,27	0,09	1,18
CCD1	0,351	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,02	0,1	1,31
CCD2	0,568	90	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,16	0,06	1,14
CCD3	0,46	47,6	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,03	0,2	1,52
CCD4	0,46	132,4	0,202	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,21	0,08	1,17
CCD5	0,46	90	0,107	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,01	0,05	1,13
CCD6	0,46	90	0,297	$3,35 \cdot 10^{-5}$	1,19	0,05	1,15
CCD7	0,46	90	0,202	0	1,13	0,05	1,08
CCD8	0,46	90	0,202	$8,09 \cdot 10^{-5}$	1,53	0,04	1,06

6 Experimenteller Teil

Tabelle 19: Synthesebedingungen mit den dazugehörigen Partikelgrößen- und verteilungen des vollfaktoriellen 2⁴ Versuchsplans mit Cäsiumchlorid als vierten Faktor aus Kapitel 3.4.1

Std	[NH₃] (mol)	Dosierzeit (min)	[TEOS] (mol)	[CsCl] (mol)	Partikelgröße (μm)	s (μm)	d_{90/10}
(1)	0,383	60	0,135	0	0,94	0,03	1,07
a	0,536	60	0,135	0	1,26	0,02	1,06
b	0,383	120	0,135	0	0,88	0,15	1,67
ab	0,536	120	0,135	0	1,19	0,03	1,06
c	0,383	60	0,269	0	0,83	0,02	1,02
ac	0,536	60	0,269	0	1,05	0,06	1,12
bc	0,383	120	0,269	0	0,91	0,02	1,07
abc	0,536	120	0,269	0	1,42	0,04	1,05
d	0,383	60	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,29	0,2	1,22
ad	0,536	60	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,31	0,06	1,12
bd	0,383	120	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,48	0,06	1,09
abd	0,536	120	0,135	6,70·10 ⁻⁵	1,3	0,05	1,07
cd	0,383	60	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1	0,1	1,43
acd	0,536	60	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,42	0,05	1,07
bcd	0,383	120	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,37	0,07	1,09
abcd	0,536	120	0,269	6,70·10 ⁻⁵	1,7	0,09	1,15
CP1	0,46	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,33	0,04	1,01
CP2	0,46	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,17	0,2	1,25
CP3	0,46	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,34	0,05	1,15
CP4	0,46	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,33	0,04	1,13
CP5	0,46	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,19	0,05	1,12
CCD1	0,351	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,05	0,05	1,11
CCD2	0,568	90	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,23	0,04	1,09
CCD3	0,46	47,6	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,1	0,05	1,07
CCD4	0,46	132,4	0,202	3,35·10 ⁻⁵	1,27	0,04	1,09
CCD5	0,46	90	0,107	3,35·10 ⁻⁵	1,03	0,1	1,22
CCD6	0,46	90	0,297	3,35·10 ⁻⁵	1,28	0,04	1,06
CCD7	0,46	90	0,202	0	1,13	0,05	1,08
CCD8	0,46	90	0,202	8,09·10 ⁻⁵	1,58	0,08	1,1

6.4.2. Synthese der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel

In einen 250 mL Rundkolben wurde 113 mL Wasser (HPLC grade) und eine wässrige Ammoniaklösung (28 % - 30 %, ACS reagent) mittels einer Spritze vorgelegt. Eine Mischung aus 0,022 mol TEOS, 0,088 mol VTMS sowie, falls nötig, Toluol wurde mit einer Spritzenpumpe in der erforderlichen Dosierate in die Reaktionslösung zudosiert. Die für den statistischen Versuchsplan notwendigen Mengen können Tabelle 20 entnommen werden. Die Rührgeschwindigkeit wurde 50 min nach dem Dosiervorgang auf 0 rpm reduziert und die Reaktionslösung für 16 h statisch belassen. Die erhaltenen Partikel wurden gefiltert und mit deionisiertem Wasser und Ethanol gewaschen. Die Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel wurden für konsekutive Charakterisierungen für 24 h bei 80 °C getrocknet.

Tabelle 20: Experimentelle Einstellgrößen des vollfaktoriellen 2⁴ Versuchsplans mit den resultierenden Partikelgrößen und d_{90/10}-Werten zur Synthese der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel

Experiment	[NH ₃] (mmol)	Dosierate (mL·min ⁻¹)	Rühr- geschwindigkeit (rpm)	[Toluol] (mmol)	Partikelgröße (µm)	s (µm)	d _{90/10}
(1)	2,21 [-1]	36 [-1]	400 [-1]	0,0 [-1]	2,15	0,17	1,12
a	8,83 [+1]	36 [-1]	400 [-1]	0,0 [-1]	1,61	0,04	1,07
b	2,21 [-1]	72 [+1]	400 [-1]	0,0 [-1]	1,91	0,08	1,08
ab	8,83 [+1]	72 [+1]	400 [-1]	0,0 [-1]	1,89	0,06	1,05
c	2,21 [-1]	36 [-1]	700 [+1]	0,0 [-1]	1,08	0,04	1,00
ac	8,83 [+1]	36 [-1]	700 [+1]	0,0 [-1]	1,38	0,11	1,20
bc	2,21 [-1]	72 [+1]	700 [+1]	0,0 [-1]	1,43	0,05	1,09
abc	8,83 [+1]	72 [+1]	700 [+1]	0,0 [-1]	1,34	0,04	1,06
d	2,21 [-1]	36 [-1]	400 [-1]	5,85 [+1]	3,17	0,21	1,14
ad	8,83 [+1]	36 [-1]	400 [-1]	5,85 [+1]	2,38	0,14	1,10
bd	8,83 [+1]	72 [+1]	400 [-1]	5,85 [+1]	2,36	0,07	1,08
abd	2,21 [-1]	72 [+1]	400 [-1]	5,85 [+1]	2,1	0,04	1,05
cd	8,83 [+1]	36 [-1]	700 [+1]	5,85 [+1]	2,29	0,08	1,07
acd	2,21 [-1]	36 [-1]	700 [+1]	5,85 [+1]	1,89	0,16	1,41
bcd	2,21 [-1]	72 [+1]	700 [+1]	5,85 [+1]	1,65	0,11	1,19
abcd	8,83 [+1]	72 [+1]	700 [+1]	5,85 [+1]	1,38	0,03	1,05
CP1	5,52 [0]	54 [0]	550 [0]	2,93 [0]	1,74	0,1	1,11
CP2	5,52 [0]	54 [0]	550 [0]	2,93 [0]	1,93	0,04	1,07
CP3	5,52 [0]	54 [0]	550 [0]	2,93 [0]	1,7	0,05	1,05
CP4	5,52 [0]	54 [0]	550 [0]	2,93 [0]	1,92	0,04	1,06

6.4.3. Synthese der anisotropen dumbbell Kern-Schale Partikel

Die Synthese der anisotropen dumbbell Kern-Schale Silicapartikel erfolgte nach einem zuvor berichteten Verfahren³ mit den in Tabelle 8 (Kapitel 5.1) dargestellten Variationen. Silicapartikel ($d = 1,5 \mu\text{m}$) wurden zu 700 mL einer wässrigen CTAB ($0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) Lösung gegeben und 15 min lang in einem Ultraschallbad suspendiert. Danach wurde der Suspension *n*-Tridecan zugesetzt und die Lösung für weitere 15 min mit Ultraschall behandelt. Die Reaktionslösung wurde in einem 2-L-Glasreaktor eines RC1e-Reaktionskalorimeters (Mettler Toledo) bei der in Tabelle 8 angegebenen Rührgeschwindigkeit auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Erreichen der $90 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde der Reaktionslösung ein Gemisch aus 40 mL Ammoniumhydroxid und Ammoniumfluorid zugesetzt. Die isolierten Partikel wurden zentrifugiert und jeweils mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Die $1,5 \mu\text{m}$ Partikel werden dabei bei 800 rpm und die $1,0 \mu\text{m}$ Partikel bei 1100 rpm zentrifugiert, um die zweite Hemisphäre so wenig wie möglich zu belasten. Zur Entfernung der organischen Bestandteile wurden die Proben bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ im Luftstrom für 16 h kalziniert.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mittels des Sol-Gel-Prozesses Silicapartikel mit unterschiedlichen hierarchischen Strukturen synthetisiert und charakterisiert.

Der Stöber Prozess stellt eine simple Methode zur Synthese von monodispersen, sphärischen Silicapartikeln mittels Hydrolyse und konsekutiver Kondensation von TEOS in einem ammoniakhaltigen, alkoholischen Lösemittel dar. In dieser Arbeit wurde der Stöber Prozess im ersten Schritt mittels der Leitfähigkeit, pH-Wert, REM und ζ -Potential umfangreich *in-situ* verfolgt und hinsichtlich der bekannten Partikelwachstumsmodelle diskutiert. Die gewonnenen Erkenntnisse befürworten eine initiale Aggregation von niedermolekularen Silica-Oligomeren, da die Keimbildungszeit aufgrund der hohen Wachstumskinetik nicht ermittelt werden kann. In der Wachstumsphase ist die ausschließliche Addition von niedermolekularen Silica-Oligomeren an den Silicapartikeln wahrscheinlich.

In einem zweiten Schritt wurde der Stöber Prozess mittels des semibatch-Verfahrens in einem Partikelgrößenbereich von 0,8 μm bis 2,0 μm systematisch mit der statistischen Versuchsplanung untersucht. Dazu wurde der Einfluss der Ammoniak-, TEOS-, Wasser- und KCl-Stoffmenge und der Dosierzeit auf die Zielvariablen Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung ermittelt und diskutiert. Aufgrund des hohen Anteils monodisperser Proben ist eine Modellierung der Partikelgrößenverteilung mittels DoE jedoch nicht möglich.

Des Weiteren wurde mittels CCD Versuchsplänen der Einfluss der monovalenten Alkalimetallchloridreihe von Lithiumchlorid bis Cäsiumchlorid auf die resultierende Partikelgröße untersucht. Dabei steigt die Partikelgröße in folgender Reihenfolge: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Die Partikelgröße bei Einsatz von Rubidium- und Cäsium-Ionen nimmt im Vergleich zur Verwendung von Kalium-Ionen ab.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein etabliertes semibatch-Verfahren zur Synthese von Vinyl-funktionalisierten Silicapartikeln in wässriger, ammoniakalischer Lösung weiterentwickelt und optimiert. Mittels der statistischen Versuchsplanung wurde der Einfluss der Ammoniak- und Toluol-Stoffmenge, der Rührgeschwindigkeit und der Dosierrate systematisch auf die Zielvariablen Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelmorphologie untersucht und diskutiert. Innerhalb der Einstellgrößen der

Prozessparameter ist eine finale Partikelgröße in einem Partikelgrößenbereich von 1,08 μm bis 3,17 μm einstellbar. Ausschließlich die Toluol-Stoffmenge erhöht die Partikelgröße. Die restlichen Effekte besitzen einen diametralen Einfluss und reduzieren die finale Partikelgröße.

Aufgrund der hohen Monodispersität der synthetisierten Partikel kann der Einfluss der Prozessparameter auf die Partikelgrößenverteilung nicht zuverlässig mittels DoE beschrieben werden. Abhängig von der Ammoniak-Stoffmenge weisen die Partikel unterschiedliche Morphologien auf. Niedrige Ammoniak-Stoffmengen (-1) führen zu einer golfball-artigen Morphologie, hohe Ammoniak-Stoffmengen (+1) führen zu sphärischen Partikeln.

Die umfangreiche Charakterisierung der Partikel demonstriert eine homogene Verteilung der Vinylgruppen im Partikel und auf der Partikeloberfläche. Ferner wurde ein Reaktionsmechanismus für das semibatch-Verfahren vorgeschlagen.

Die Synthese anisotroper dumbbell Kern-Schale Silicapartikel wurde zur Etablierung einer reproduzierbaren Methode vom Kolbenversuch an den RC1e Reaktionskalorimeter übertragen. Zur Steigerung der Ausbeute wurde die Synthese um den Faktor 3,33 hochskaliert und die hohe Reproduzierbarkeit durch den Einsatz des Ankerrührers und Propellerrührers demonstriert.

Ferner wurde der Einfluss von Anker- und Propellerrührer, der Rührgeschwindigkeit, Ammoniumfluoridkonzentration und *n*-Tridecankonzentration auf die geometrischen Daten der zweiten Hemisphäre des dumbbell Partikels untersucht. Eine Variation der geometrischen Daten der zweiten Hemisphäre mittels unterschiedlicher Reaktionsbedingungen findet nur geringfügig statt. Das Wachstum der zweiten Hemisphäre ist nicht auf 1,5 μm Partikel beschränkt. Dies wurde mit der Synthese von dumbbell Partikeln mit 1,0 μm Silicapartikeln demonstriert (**DKS9**).

Eine umfangreiche Charakterisierung bestätigt den anisotropen, amphiphilen Charakter der dumbbell Partikel. Die Substitution des Ätzmittels Ammoniumfluorid durch Ammoniumcarbonat generiert homogen negativ geladene dumbbell Partikel (**DKS10**). Färbeversuche mit unterschiedlich geladenen Farbstoffen visualisieren die homogen bzw. heterogen geladenen Partikelkompartimente. Ferner wurde der kürzlich vorgestellte Reaktionsmechanismus³ aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse präzisiert.

8. Literaturverzeichnis

- (1) M. Koch. *Masterarbeit*: Universität Tübingen, 2019.
- (2) F. Jafarli. *Doktorarbeit*: Universität Tübingen, 2017.
- (3) J. Maisch, F. Jafarli, T. Chassé, F. Blendinger, A. Konrad, M. Metzger, A. J. Meixner, M. Brecht, L. Dähne, H. A. Mayer. One-pot synthesis of micron partly hollow anisotropic dumbbell shaped silica core-shell particles. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2016**, *52*, 14392–14395.
- (4) S. Etzel, M. Roder, J. Rößler, M. Sturm. *Einfluss von Ionen auf das Wachstum von Silicapartikeln*, 2019.
- (5) P. Petzold. *Chemie: Eine Einführung*; Walter de Gruyter: Berlin, 2009.
- (6) T. Guenther. *Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO₂-Partikel*: Magdeburg, 2008.
- (7) O. W. Flörke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W. O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, M. Ettliger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies, D. Schiffmann. Silica. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Ed.)*. **2008**, 422–507.
- (8) L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, S. Ahalawat. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in colloid and interface science* **2014**, *214*, 17–37.
- (9) T. Giesenberg, S. Hein, M. Binnewies, G. Kickelbick. Synthesis and functionalization of a new kind of silica particle. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2004**, *43*, 5697–5700.
- (10) J. Enax, M. E. The characterization of abrasives in toothpastes. *Deutsche zahnärztliche Zeitschrift* **2018**, 100–108.
- (11) D. Borisova, H. Möhwald, D. G. Shchukin. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection. *ACS nano* **2011**, *5*, 1939–1946.
- (12) J. Hoffbauer. Verwendung von Nanopartikeln in Lebensmitteln und Kosmetika – Statusbericht. *J. Verbr. Lebensm.* **2008**, *3*, 290–293.
- (13) C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.
- (14) K. Eriksson, E. Göthelid, C. Puglia, J.-E. Bäckvall, S. Oscarsson. Performance of a biomimetic oxidation catalyst immobilized on silica particles. *Journal of Catalysis* **2013**, *303*, 16–21.
- (15) H. Choi, I.-W. C. Surface-modified silica colloid for diagnostic imaging. *Journal of colloid and interface science* **2003**, *258*, 435–437.
- (16) S. Yoshioka, Y. T. Production of colourful pigments consisting of amorphous arrays of silica particles. *Chemphyschem a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2014**, *15*, 2209–2215.
- (17) K. K. Unger. *Porous Silica - its properties and use as support in column liquid chromatography*; Elsevier, 1979.
- (18) F. Tang, L. Li, D. Chen. Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, biocompatibility and drug delivery. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2012**, *24*, 1504–1534.
- (19) D. Tarn, C. E. Ashley, M. Xue, E. C. Carnes, J. I. Zink, C. J. Brinker. Mesoporous silica nanoparticle nanocarriers: biofunctionality and biocompatibility. *Accounts of chemical research* **2013**, *46*, 792–801.

- (20) H. C. Janßen, N. Angrisani, S. Kalies, F. Hansmann, M. Kietzmann, D. P. Warwas, P. Behrens, J. Reifenrath. Biodistribution, biocompatibility and targeted accumulation of magnetic nanoporous silica nanoparticles as drug carrier in orthopedics. *Journal of nanobiotechnology* **2020**, *18*, 14.
- (21) Z. Li, Y. Zhang, N. Feng. Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, classification, drug loading, pharmacokinetics, biocompatibility, and application in drug delivery. *Expert opinion on drug delivery* **2019**, *16*, 219–237.
- (22) S. Hossen, M. K. Hossain, M. K. Basher, M. N. H. Mia, M. T. Rahman, M. J. Uddin. Smart nanocarrier-based drug delivery systems for cancer therapy and toxicity studies: A review. *Journal of advanced research* **2019**, *15*, 1–18.
- (23) A. Walther, A. H. E. Müller. Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties, and applications. *Chemical reviews* **2013**, *113*, 5194–5261.
- (24) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of colloid and interface science* **1968**, 62–69.
- (25) G. W. Scherer. Evolution of Sol-Gel Glasses. *Yogyo Kyokai Shi/Journal of the Ceramic Society of Japan* **1987**, 21–44.
- (26) B. D. Kay, R. A. Assink. SOL-GEL KINETICS II. Chemical speciation modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 112–122.
- (27) A. A. Issa, A. S. Luyt. Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review. *Polymers* **2019**, *11*.
- (28) F. D. Osterholtz, E. R. Pohl. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1992**, *6*, 127–149.
- (29) R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich. The hydrolysis and polycondensation of tetra alkoxysilanes. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1950**, 61–75.
- (30) H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser. PRINCIPLES OF HYDROLYSIS AND CONDENSATION REACTION OF ALKOXY-SILANES. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 1–11.
- (31) K. J. McNeil, J. A. DiCaprio, D. A. Walsh, R. F. Pratt. Kinetics and mechanism of hydrolysis of a silicate triester, tris(2-methoxyethoxy)phenylsilane. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 1859–1865.
- (32) R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich. Hydrolysis of Ethyl Silicate. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 5705–5712.
- (33) U. Georgi. *Funktionalisierte Gelschichten aus Tetraethoxysilan und Alkyltriethoxysilanen*: Freiberg, 1998.
- (34) K. C. Chen, T. Tsuchiya, J. D. Mackenzie. SOL-GEL PROCESSING OF SILICA I. The role of the starting compounds. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 227–237.
- (35) D. W. Schaefer. Polymers, Fractals, and Ceramic Materials. *Science* **1889**, 1023–1027.
- (36) N. Müller, C. Heinrich, K. Abersfelder, G. Kickelbick. Janus-Partikel. *Chemie in unserer Zeit* **2016**, *50*, 392–399.
- (37) T. M. Arantes, A. H. Pinto, E. R. Leite, E. Longo, E. R. Camargo. Synthesis and optimization of colloidal silica nanoparticles and their functionalization with methacrylic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *415*, 209–217.
- (38) H. Beygi, E. Z. Karimi, R. Farazi, F. Ebrahimi. A statistical approach to synthesis of functionally modified silica nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *654*, 308–314.

- (39) K. S. Kim, J. K. Kim, W. S. Kim. Influence of reaction conditions on sol-precipitation process producing silicon oxide particles. *Ceramics International* **2002**, 187–194.
- (40) D. Qi, C. Lin, H. Zhao, H. Liu, T. Lü. Size regulation and prediction of the SiO₂ nanoparticles prepared via Stöber process. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2017**, *38*, 70–74.
- (41) R. Lindberg, G. Sundholm, B. Pettersen, J. Sjöblom, S. E. Friberg. Multivariate analysis of the size dependence of monodisperse silica particles prepared according to the sol-gel technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, 549–560.
- (42) X. Luo, J. Dong, L. Zhang, J. Du, H. Wang, W. Gao. Preparation of silica microspheres via a semibatch sol-gel method. *J Sol-Gel Sci Technol* **2017**, *81*, 669–677.
- (43) C. G. Tan, B. D. Bowen, N. Epstein. Production of monodisperse colloidal silica spheres Effect of temperature. *Journal of colloid and interface science* **1987**, 290–293.
- (44) N. Plumeré, A. Ruff, B. Speiser, V. Feldmann, H. A. Mayer. Stöber silica particles as basis for redox modifications: particle shape, size, polydispersity, and porosity. *Journal of colloid and interface science* **2012**, *368*, 208–219.
- (45) V. K. LaMer, R. H. Dinagar. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 4847–4854.
- (46) G. H. Bogush, C. Zukoski. Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model. *Journal of colloid and interface science* **1991**, 19–34.
- (47) A. van Blaaderen, J. van Geest, A. Vrij. Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism. *Journal of colloid and interface science* **1992**, 481–502.
- (48) G. H. Bogush, C. Zukoski. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of colloid and interface science* **1991**, 1–18.
- (49) S. K. Park, K. D. Kim, H. T. Kim. Preparation of silica nanoparticles determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 7–17.
- (50) H. Giesche. Synthesis of Monodispersed Silica Powders I. Particle Properties and Reaction Kinetics. *Journal of the European Ceramic Society* **1994**, 189–204.
- (51) G. Engelhardt, H. Jancke, M. Mägi, T. Pehk, E. Lippmaa. Über die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR chemischen Verschiebungen einiger linearer, verzweigter und cyclischer Methylsiloxan-Verbindungen. *Journal of Organometallic Chemistry* **1971**, 293–300.
- (52) E. Lindner, T. S. Friedrich, H. A. Mayer. Chemistry in Interphases—A New Approach to Organometallic Syntheses and Catalysis. *Angew. Chem.* **1999**, 2288–2309.
- (53) J. Yin, T. Deng, G. Zhang. Preparation and size control of highly monodisperse vinyl functionalized silica spheres. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 1910–1914.
- (54) D. Knopp, D. Tang, R. Niessner. Review: bioanalytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles. *Analytica chimica acta* **2009**, *647*, 14–30.

- (55) J. Hu, X. Wang, L. Liu, L. Wu. A facile and general fabrication method for organic silica hollow spheres and their excellent adsorption properties for heavy metal ions. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19771–19777.
- (56) C. Y. Jung, J. S. Kim, H. Y. Kim, J. M. Ha, Y. H. Kim, S. M. Koo. One-pot synthesis and surface modifications of organically modified silica (ORMOSIL) particles having multiple functional groups. *Journal of colloid and interface science* **2012**, *367*, 67–73.
- (57) H. Palza, K. Delgado, N. Curotto. Synthesis of copper nanostructures on silica-based particles for antimicrobial organic coatings. *Applied Surface Science* **2015**, *357*, 86–90.
- (58) K. Kadowaki, H. Ishii, D. Nagao, M. Konno. Imprinting Dimples on Narrowly Dispersed Polymeric Spheres by Heterocoagulation between Hard Polymer Particles and Soft Oil Droplets. *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2016**, *32*, 11600–11605.
- (59) H. Liu, S. Ye, Y. Chen. Tailoring of pore size in mesoporous silica with stearic ACID and PVP. *China Particuology* **2005**, *3*, 379–382.
- (60) U. Oberhagemann, I. Kinski, I. Dierdorf, B. Marler, H. Gies. Synthesis and properties of boron containing MCM-41. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *145–153*.
- (61) N. Wang, N. Gao, S. Jiang, Q. Fang, E. Chen. Effect of different structure MCM-41 fillers with PP-g-MA on mechanical and crystallization performances of polypropylene. *Composites Part B: Engineering* **2011**, *42*, 1571–1577.
- (62) I. Noda, T. Kamoto, Y. Sasaki, M. Yamada. Topological Morphology of Methylsilsesquioxane Derivatives. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3693–3701.
- (63) T. S. Deng, Q. F. Zhang, J. Y. Zhang, X. Shen, K. T. Zhu, J. J. Wu. One-step synthesis of highly monodisperse hybrid silica spheres in aqueous solution. *Journal of colloid and interface science* **2009**, *329*, 292–299.
- (64) Q. Zhou, H. Xiang, H. Fan, X. Yang, N. Zhao, J. Xu. Facile fabrication of golf ball-like hollow microspheres of organic-inorganic silica. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13056.
- (65) H. Yang, X. Lu, Z. Xin. One-Step Synthesis of Nonspherical Organosilica Particles with Tunable Morphology. *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2018**, *34*, 11723–11728.
- (66) Oh, C., Shim, S.-B., Lee, Y.-G., Oh, S.-G. Effects of the concentrations of precursor and catalyst on the formation of monodisperse silica particles in sol-gel reaction. *Materials Research Bulletin* **2011**, *46*, 2064–2069.
- (67) Y. G. Lee, J. H. Park, C. Oh, S. G. Oh, Y. C. Kim. Preparation of highly monodispersed hybrid silica spheres using a one-step sol-gel reaction in aqueous solution. *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23*, 10875–10878.
- (68) T. Liu, L. Liu, W. Gu, J. Liu, S. Liu. One-Pot Synthesis of Raspberry-Like Mesoporous Silica Nanospheres. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2018**, *18*, 401–406.
- (69) S. Z. Zhou, X. G. Qiao. Synthesis of raspberry-like polymer@silica hybrid colloidal particles through biphasic sol-gel process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, *553*, 230–236.
- (70) K. Watanabe, Y. Tajima, T. Shimura, H. Ishii, D. Nagao. Depletion-interaction-driven assembly of golf ball-like particles for development of colloidal macromolecules. *Journal of colloid and interface science* **2019**, *534*, 81–87.

- (71) C. W. Lim, K. Song, S. H. Kim. Synthesis of PPy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, *18*, 24–28.
- (72) L. Lu, J. Li, H. Li, C. Gao, H. Xie, Y. Xiong, Z. Luo, Q. Sun, F. Dong. Controllable synthesis of hierarchical polysilsesquioxane surfaces: from spheres-on-sphere to bowls-on-sphere structure. *Applied Surface Science* **2019**, *481*, 75–82.
- (73) H. Dong, M. A. Brook, J. D. Brennan. A New Route to Monolithic Methylsilsesquioxanes: Gelation Behavior of Methyltrimethoxysilane and Morphology of Resulting Methylsilsesquioxanes under One-Step and Two-Step Processing. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2807–2816.
- (74) R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, H. Zhang. Core-shell particles: preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography. *Journal of chromatography. A* **2014**, *1357*, 36–52.
- (75) S. Bhaskar, F. Tian, T. Stoeger, W. Kreyling, J. M de La Fuente, V. Grazú, P. Borm, G. Estrada, V. Ntziachristos, D. Razansky. Multifunctional Nanocarriers for diagnostics, drug delivery and targeted treatment across blood-brain barrier: perspectives on tracking and neuroimaging. *Particle and fibre toxicology* **2010**, *7*, 3.
- (76) M. Geiser, O. Quaile, A. Wenk, C. Wigge, S. Eigeldinger-Berthou, S. Hirn, M. Schäffler, C. Schleh, W. Möller, M. A. Mall, W. G. Kreyling. Cellular uptake and localization of inhaled gold nanoparticles in lungs of mice with chronic obstructive pulmonary disease. *Part and Fibre Toxicology* **2013**, 1–10.
- (77) A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet. Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745.
- (78) J. Du, R. K. O'Reilly. Anisotropic particles with patchy, multicompartment and Janus architectures: preparation and application. *Chemical Society reviews* **2011**, *40*, 2402–2416.
- (79) D. John. *Herstellung anisotroper Kolloide mittels templatgesteuerter Assemblierung und Kontaktdruckverfahren*: Potsdam, 2017.
- (80) S. Jiang, Q. Chen, M. Tripathy, E. Luijten, K. Schweizer, S. Granick. Janus particle synthesis and assembly. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1060–1071.
- (81) C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, M. Eissa, A. Elaissari. Janus colloidal particles: preparation, properties, and biomedical applications. *ACS applied materials & interfaces* **2013**, *5*, 1857–1869.
- (82) A. Bachinger, G. K. Pickering emulsions stabilized by anatase nanoparticles. *Monatsh Chem* **2010**, *141*, 685–690.
- (83) G. C. Rajib, S. Paria. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical reviews* **2012**, *112*, 2373–2433.
- (84) D. H. Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem. Vol 31* **1972**, 577–638.
- (85) K. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K. K. Unger. MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 109–116.
- (86) C. T. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquidcrystal template mechanism. *Nature* **1992**, 710–712.
- (87) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins,

- J. L. Schlenker. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 10834–10843.
- (88) A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson. ¹⁴N NMR study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1571–1572.
- (89) H. Gustafsson, S. Isaksson, A. Altskär, K. Holmberg. Mesoporous silica nanoparticles with controllable morphology prepared from oil-in-water emulsions. *Journal of colloid and interface science* **2016**, 467, 253–260.
- (90) V. Nieminen, H. Karhu, N. Kumar, I. Heinmaa, P. Ek, A. Samoson, T. Salmi, D. Y. Murzin. Physico-chemical and catalytic properties of Zr- and Cu–Zr ion-exchanged H-MCM-41. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4062–4069.
- (91) T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, D. Brunel, F. Fajula, S. Heinisch, G. Crétier, J. L. Rocca. Great Improvement of Chromatographic Performance Using MCM-41 Spheres as Stationary Phase in HPLC. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1725–1731.
- (92) X. Dong, L. Wang, G. Jiang, Z. Zhao, T. Sun, H. Yu, W. Wang. MCM-41 and SBA-15 supported CpZrCl catalysts for the preparation of nano-polyethylene fibres via in situ ethylene extrusion polymerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 239–244.
- (93) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, 710–712.
- (94) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 680–682.
- (95) C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davis. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Materials* **1993**, 27–34.
- (96) E. Fuguet, C. Ràfols, M. Rosés, E. Bosch. Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems. *Analytica chimica acta* **2005**, 548, 95–100.
- (97) E. Ruckenstein, R. N. Critical micelle concentration. Transition point for micellar size distribution. *The Journal of Physical Chemistry* **1975**, 2622–2626.
- (98) A. Zdziennicka, K. Szymczyk, J. Krawczyk, B. Jańczuk. Critical micelle concentration of some surfactants and thermodynamic parameters of their micellization. *Fluid Phase Equilibria* **2012**, 322–323, 126–134.
- (99) T. Wolff, G. von Büнау. Light Induced Viscosity Changes and Phase Transitions in Aqueous CTAB Solutions Containing Aromatic Molecules. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1984**, 1098–1101.
- (100) P. Ekwall, L. Mandell, P. Solyom. The aqueous cetyl trimethylammonium bromide solutions. *Journal of colloid and interface science* **1971**, 35, 519–528.
- (101) L. M. Bergström. Second CMC in surfactant micellar systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2016**, 22, 46–50.
- (102) N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chem. Mater.* **1996**, 1682–1701.
- (103) T. Wörnheim, A. J. Phase diagrams of alkyltrimethylammonium surfactants in some polar solvents. *Journal of colloid and interface science* **1988**, 627–633.
- (104) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka.

- Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science* **1993**, 1299–1303.
- (105) X. Fang, C. Chen, Z. Liu, P. Liu, N. Zheng. A cationic surfactant assisted selective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres. *Nanoscale* **2011**, 3, 1632–1639.
- (106) H. Dong, J. D. Brennan. One-pot synthesis of silica core–shell particles with double shells and different pore orientations from their nonporous counterparts. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 13197.
- (107) Y. Chen, H. Chen, L. Guo, Q. He, F. Chen, J. Zhou, J. Feng, J. Shi. Hollow/rattle-type mesoporous nanostructures by a structural difference-based selective etching strategy. *ACS nano* **2010**, 4, 529–539.
- (108) T. Zhang, J. Ge, Y. Hu, Q. Zhang, S. Aloni, Y. Yin. Formation of hollow silica colloids through a spontaneous dissolution-regrowth process. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2008**, 47, 5806–5811.
- (109) A. Galarneau, J. Iapichella, K. Bonhomme, F. Di Renzo, P. Kooyman, O. Terasaki, F. Fajula. Controlling the Morphology of Mesostructured Silicas by Pseudomorphic Transformation: a Route Towards Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1657–1667.
- (110) J. E. Mills. Design of Experiments in Pharmaceutical Process Research and Development. In *Chemical Process Research*; A. F. Abdel-Magid, J. A. Ragan, Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 2003; Vols. 870, pp. 87–109.
- (111) G. D. Bowden, B. J. Pichler, A. Maurer. A Design of Experiments (DoE) Approach Accelerates the Optimization of Copper-Mediated 18F-Fluorination Reactions of Arylstannanes. *Scientific reports* **2019**, 9, 11370.
- (112) P. M. Murray, F. Bellany, L. Benhamou, D. K. Bučar, A. B. Tabor, T. D. Sheppard. The application of design of experiments (DoE) reaction optimisation and solvent selection in the development of new synthetic chemistry. *Organic & biomolecular chemistry* **2016**, 14, 2373–2384.
- (113) T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nystöm, J. Pettersen, R. Bergman. Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1998**, 3–40.
- (114) J. Antony, Ed. *Design of Experiments for Engineers and Scientists*; Elsevier, 2014.
- (115) K. Siebertz, D. van Bebber, T. Hochkirchen. *Statistische Versuchsplanung*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2017.
- (116) A. Khuri, S. M. Response surface methodology. *WIREs Comp Stat* **2010**, 2, 128–149.
- (117) A. Tulumello, J. D. Tumello. Yates' method analysis of 2ⁿ factorial design of experiments using the TI-59, for N = 3,4,5,6. *Computers & Chemistry* **1981**, 55–66.
- (118) H.-J. Won, Y.-S. Pyo, S.-S. Oh, Y.-C. Kim, Y.-S. Kim, J.-H. Hwang. Fabrication of monodisperse silica spheres using statistical design of experiments. *METALS AND MATERIALS International* **2006**, 95–99.
- (119) H. C. Wang, C. Y. Wu, C. C. Chung, M. H. Lai, T. W. Chung. Analysis of Parameters and Interaction between Parameters in Preparation of Uniform Silicon Dioxide Nanoparticles Using Response Surface Methodology. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 8043–8048.
- (120) E. Dingsoyr, A. A. Christy. Effect of reaction variables on the formation of silica particles by hydrolysis of tetraethyl orthosilicate using sodium hydroxide as a basic catalyst. *Surface and Colloid Science* **2000**, 67–73.

- (121) E. Mily, A. González, J. J. Iruin, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi. Silica nanoparticles obtained by microwave assisted sol–gel process: multivariate analysis of the size and conversion dependence. *J Sol-Gel Sci Technol* **2010**, *53*, 667–672.
- (122) R. S. Fernandes, I. M. Raimundo, M. F. Pimentel. Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: A multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *577*, 1–7.
- (123) G. L. Davies, A. Barry, Y. K. Gun'ko. Preparation and size optimisation of silica nanoparticles using statistical analyses. *Chemical Physics Letters* **2009**, *468*, 239–244.
- (124) R. J. González-Álvarez, I. Naranjo-Rodríguez, M. P. Hernández-Artiga, J. M. Palacios-Santander, L. Cubillana-Aguilera, D. Bellido-Milla. Experimental design applied to optimisation of silica nanoparticles size obtained by sonosynthesis. *J Sol-Gel Sci Technol* **2016**, *80*, 378–388.
- (125) M. S. Elazazy, A. A. Issa, M. Al-Mashreky, M. Al-Sulaiti, K. Al-Saad. Application of fractional factorial design for green synthesis of cyano-modified silica nanoparticles: Chemometrics and multifarious response optimization. *Advanced Powder Technology* **2018**, *29*, 1204–1215.
- (126) R. K. Harris, R. H. Newman. ²⁹Si N.M.R. Studies of Aqueous Silicate Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 1204–1215.
- (127) S. D. Kinrade, T. W. Swaddle. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. 2. Transverse silicon-29 relaxation and the kinetics and mechanism of silicate polymerization. *Inorganic Chemistry* **1988**, 4259–4264.
- (128) H. Cho, A. R. Felmy, R. Craciun, J. P. Keenum, N. Shah, D. A. Dixon. Solution state structure determination of silicate oligomers by ²⁹Si NMR spectroscopy and molecular modeling. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 2324–2335.
- (129) T. Matsoukas, E. G. Monomer-Addition Growth with a Slow Initiation Step: A Growth Model for Silica Particles from Alkoxides. *Journal of colloid and interface science* **1989**, 13–21.
- (130) W. H. Stockmayer. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers. *The Journal of Chemical Physics* **1943**, *11*, 45–55.
- (131) H. P. Rothbaum, A. G. Rohde. Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions between 5 and 180°C. *Journal of colloid and interface science* **1979**, 533–559.
- (132) D. Nagao, H. Nakabayashi, H. Ishii, M. Konno. A unified mechanism to quantitatively understand silica particle formation from tetraethyl orthosilicate in batch and semi-batch processes. *Journal of colloid and interface science* **2013**, *394*, 63–68.
- (133) J. Dohmann. *Experimentelle Einführung in die Elektrochemie*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2020.
- (134) Y. Han, Z. Lu, Z. Teng, J. Liang, Z. Guo, D. Wang, M.-Y. Han, W. Yang. Unraveling the Growth Mechanism of Silica Particles in the Stöber Method: In Situ Seeded Growth Model. *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2017**, *33*, 5879–5890.
- (135) S. L. Chen, P. Dong, G. H. Yang, J. J. Yang. Kinetics of Formation of Monodisperse Colloidal Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Tetraethylorthosilicate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 4487–4493.

- (136) C. A. R. Costa, C. A. P. Leite, F. Galembeck. Size Dependence of Stöber Silica Nanoparticle Microchemistry. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4747–4755.
- (137) S. Chen, A. Osaka, S. Hayakawa, Y. Shirosaki, A. Matsumoto, E. Fujii, K. Kawabata, K. Tsuru. One-Step Preparation of Organosiloxane-Derived Silica Particles. *Advances in Bioceramics and Porous Ceramics II* **2010**, 3–15.
- (138) T. Becker, R. Herrmann, V. Sandor, D. Schäfer, U. Wellisch. *Stochastische Risikomodellierung und statistische Methoden*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016.
- (139) A. K. van Helden, J. W. Jansen, A. Vrij. Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersions in Nonaqueous Solvents. *Journal of colloid and interface science* **1980**, 354–368.
- (140) D. Nagao, Y. Kon, T. Satoh, M. Konno. Electrostatic Interactions in Formation of Particles from Tetraethyl Orthosilicate. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2000**, 468–473.
- (141) H. Nakabayashi, A. Yamada, M. Noba, Y. Kobayashi, M. Konno, Mikio, D. Nagao. Electrolyte-added one-pot synthesis for producing monodisperse, micrometer-sized silica particles up to 7 microm. *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 7512–7515.
- (142) P. Leroy, N. Devau, A. Revil, M. Biz. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles. *Journal of colloid and interface science* **2013**, *410*, 81–93.
- (143) J. Kim, D. F. Lawler. Characteristics of Zeta Potential Distribution in Silica Particles. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, 1083–1089.
- (144) F. Hofmeister. Zur Lehre von der Wirkung der Salze zweite Mittheilung. In: *Archiv für pathologische Anatomie und Pathologie* **1888**, 247–260.
- (145) H. Chmiel, R. Takors, D. Weuster-Botz. *Bioprozesstechnik*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2018.
- (146) K. I. Assaf, W. M. Nau. The Chaotropic Effect as an Assembly Motif in Chemistry. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, *57*, 13968–13981.
- (147) A. Hauk. Ausfällung durch Ammoniumsulfat. *Biologie in unserer Zeit* **2013**, 80.
- (148) V. Mazzini, V. S. J. Craig. What is the fundamental ion-specific series for anions and cations? Ion specificity in standard partial molar volumes of electrolytes and electrostriction in water and non-aqueous solvents. *Chemical science* **2017**, *8*, 7052–7065.
- (149) Th. F. Tadros, J. Lyklema. Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations. *J. Electroanal. Chem.* **1968**, 267–275.
- (150) H. Wiessner. Über die Löslichkeit anorganischer Salze und ihre Beziehung zu den Ionenradien. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1958**, 445–457.
- (151) J. Morag, M. Dishon, U. Sivan. The governing role of surface hydration in ion specific adsorption to silica: an AFM-based account of the Hofmeister universality and its reversal. *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, *29*, 6317–6322.
- (152) D. M. Meisel. *Dissertation*: Universität Tübingen, 2020.
- (153) N. V. Povarova, M. S. Baranov, S. N. Kovalchuk, I. V. Semiletova, K. A. Lukyanov, V. B. Kozhemyak. Novel Water-Soluble Substrate for Silicateins. *Bioorganicheskaja khimiia* **2015**, *41*, 380–382.

- (154) D. A. Donatti, A. I. Ruiz, D. R. Vollet. A dissolution and reaction modeling for hydrolysis of TEOS in heterogeneous TEOS–water–HCl mixtures under ultrasound stimulation. *Ultrasonics Sonochemistry* **2002**, 133–138.
- (155) R. K. Iler. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*; John Wiley & Sons Ltd., 1979.
- (156) G. Chen, D. T. An experimental study of stability of oil–water emulsion. *Fuel Processing Technology* **2005**, 86, 499–508.
- (157) A. N. I. Anisa, A. H. Nour. Affect of Viscosity and Droplet Diameter on water-in-oil (w/o) Emulsions: An Experimental Study. *World Academy of Science, Engineering and Technology* **2010**, 213–216.
- (158) Z. M. Aman, C. B. Paris, E. F. May, M. L. Johns, D. Lindo-Atichati. High-pressure visual experimental studies of oil-in-water dispersion droplet size. *Chemical Engineering Science* **2015**, 392–400.
- (159) N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry. Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol–Gel Foams. *Langmuir* **2003**, 19, 5626–5631.
- (160) Z. Li, S. Zhao, M. Koebel, W. J. Malfait. Silica aerogels with tailored chemical functionality. *Materials & Design* **2020**, 193, 108833.
- (161) G. Socrates. *Socrates-Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 2001.
- (162) A. Simon, M. Mücklich, D. Kunath, G. Heintz. Über raman- und ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Hochpolymeren. *Journal of Polymer Science* **158**, 201–226.
- (163) G. A. Guirgisa, Z. Shensa, M. A. Qtaitatb, J. R. Durig. Spectra and structure of silicon containing compounds: XXIII1. Raman and infrared spectra, conformational stability, vibrational assignment and ab initio calculations of dimethyl vinyl chlorosilane. *Journal of Molecular Structure* **1997**, 57–71.
- (164) P. S. Raj, D. Shoba, S. Ramalingam, S. Periandy. Spectroscopic (FT-IR/FT-Raman) and computational (HF/DFT) investigation and HOMO/LUMO/MEP analysis on 1,1-difluoro-2-vinyl-cyclopropane. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **2015**, 147, 293–302.
- (165) Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M. *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2020.
- (166) Z. Wang, S. Tong, M. Chen, B. Jing, W. Li, Y. Guo, M. Ge, S. Wang. Study on ozonolysis of asymmetric alkenes with matrix isolation and FT-IR spectroscopy. *Chemosphere* **2020**, 252, 126413.
- (167) C. Hill, M. Farahani, M. Hale. The use of organo alkoxysilane coupling agents for wood preservation. *Holzforschung* **2004**, 316–325.
- (168) D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare. Application of solid-state NMR (^{13}C and ^{29}Si CP/MAS NMR) spectroscopy to the characterization of alkenyltrialkoxysilane and trialkoxysilyl-terminated polyisoprene grafting onto silica microparticles. *Polymer Chemistry* **1998**, 437–453.
- (169) M. Zlokarnik. *Rührtechnik: Theorie und Praxis*; Springer: Berlin, 1999.
- (170) K. Schwister V. L. *Verfahrenstechnik für Ingenieure*, 1st ed.; Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG: München, 2014.
- (171) A. Dohare. *Doktorarbeit*: Universität Tübingen, 2020.
- (172) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the

- evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069.
- (173) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 373–380.
- (174) A. V. McCormick, A. T. Bell, C. J. Radke. Quantitative determination of siliceous species in sodium silicate solutions by ²⁹Si n.m.r, spectroscopy. *Zeolites* **1987**, 183–190.
- (175) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky. Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array. *Science* **1995**, 1324–1327.
- (176) L. Shang, Y. Cheng, Y. Zhao. Emerging Droplet Microfluidics. *Chemical reviews* **2017**, *117*, 7964–8040.
- (177) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 309–319.
- (178) R. L. Nuzzo. The Box Plots Alternative for Visualizing Quantitative Data. *PM & R the journal of injury, function, and rehabilitation* **2016**, *8*, 268–272.
- (179) P. J. Govaerts, T. Somers, F. E. Offeciers. Box and Whisker Plots for Graphic Presentation of Audiometric Results of Conductive Hearing loss Treatment. *Otolaryngol Head Neck Surg.* **1998**, 892–895.
- (180) Y. G. Cai, Q. L. Ma, Y. M. Huang. Effect of Sodium Chloride on the Sol-Gel Synthesized Silica Colloidal Particles. *SSP* **2011**, *181-182*, 417–421.
- (181) D. Nagao, T. Satoh, M. Konno. A Generalized Model for Describing Particle Formation in the Synthesis of Monodisperse Oxide Particles Based on the Hydrolysis and Condensation of Tetraethyl Orthosilicate. *Journal of colloid and interface science* **2000**, *232*, 102–110.

9. Anhang

9.1. Synthese von isotropen, sphärischen Silicapartikeln

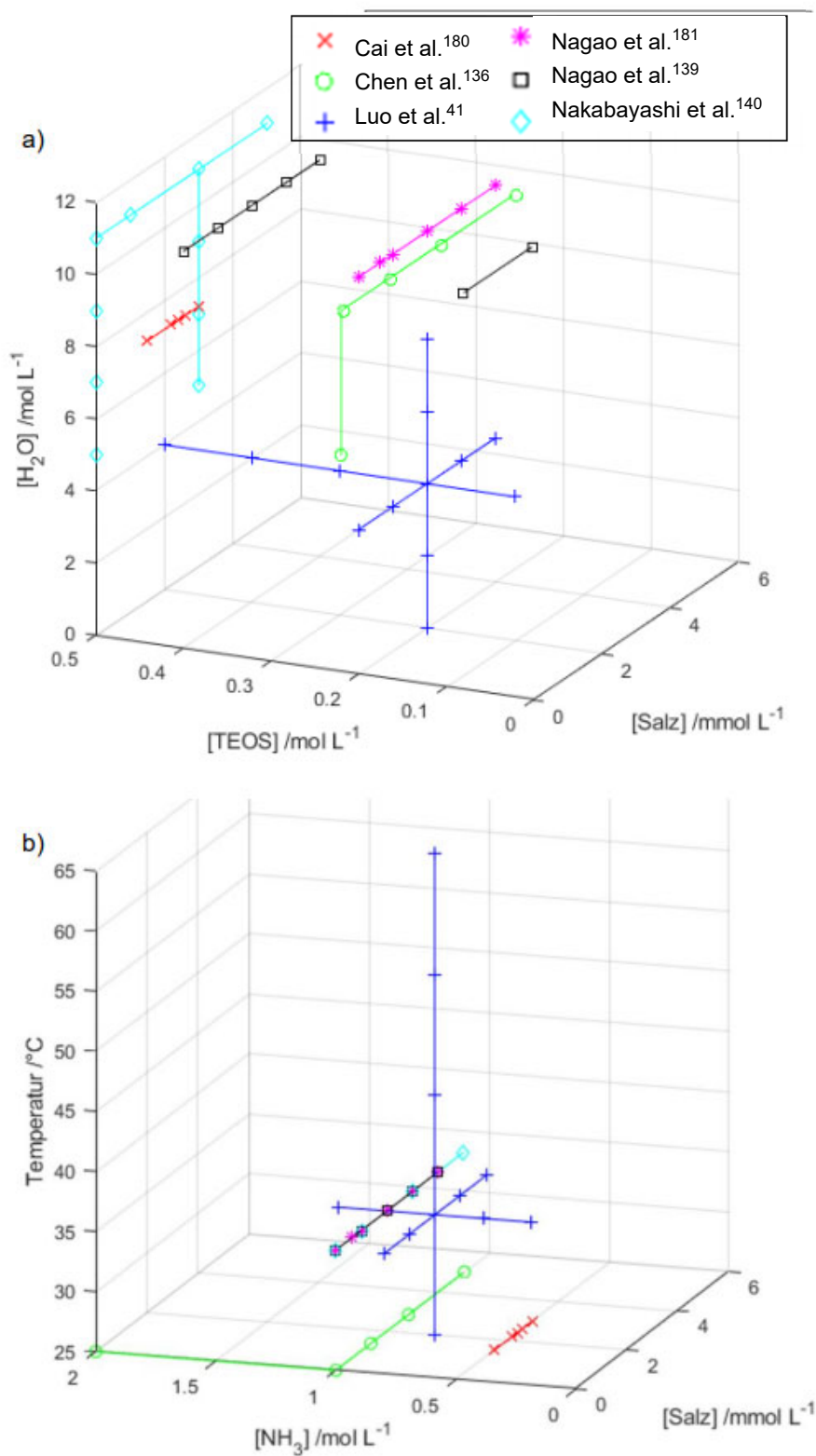


Abbildung 52: Grafische Darstellung der Versuchsräume verschiedener Untersuchungen der Prozessparameter⁴ a) H_2O -Konzentration, TEOS-Konzentration und Salz-Konzentration b) Temperatur, NH_3 -Konzentration und Salz-Konzentration bei verschiedenen Prozessverfahren (batch^{140,180,181}; seeded-growth^{135,140,181}; semibatch^{42,141})

Tabelle 21: Ergebnisse der ANOVA bezüglich der Maximalleitfähigkeit aus Kapitel 3.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	112,8	5	22,56	181,93	< 0,0001	signifikant
A-[NH ₃]	107,26	1	107,26	864,92	< 0,0001	
B-Dosierzeit	3,31	1	3,31	26,73	0,0001	
C-[TEOS]	3,54	1	3,54	28,58	0,0001	
AB	0,6667	1	0,6667	5,38	0,036	
AC	0,8309	1	0,8309	6,7	0,0215	
Residual	1,74	14	0,124			
Lack of Fit	1,69	11	0,1533	9,2	0,0468	signifikant
Pure Error	0,05	3	0,0167			
Cor Total	114,54	19				
Std. Dev.	0,3521		R²	0,9848		
Mean	8,49		Adjusted R²	0,9794		
C.V. %	4,15		Predicted R²	0,9511		
			Adeq Precision	40,3721		

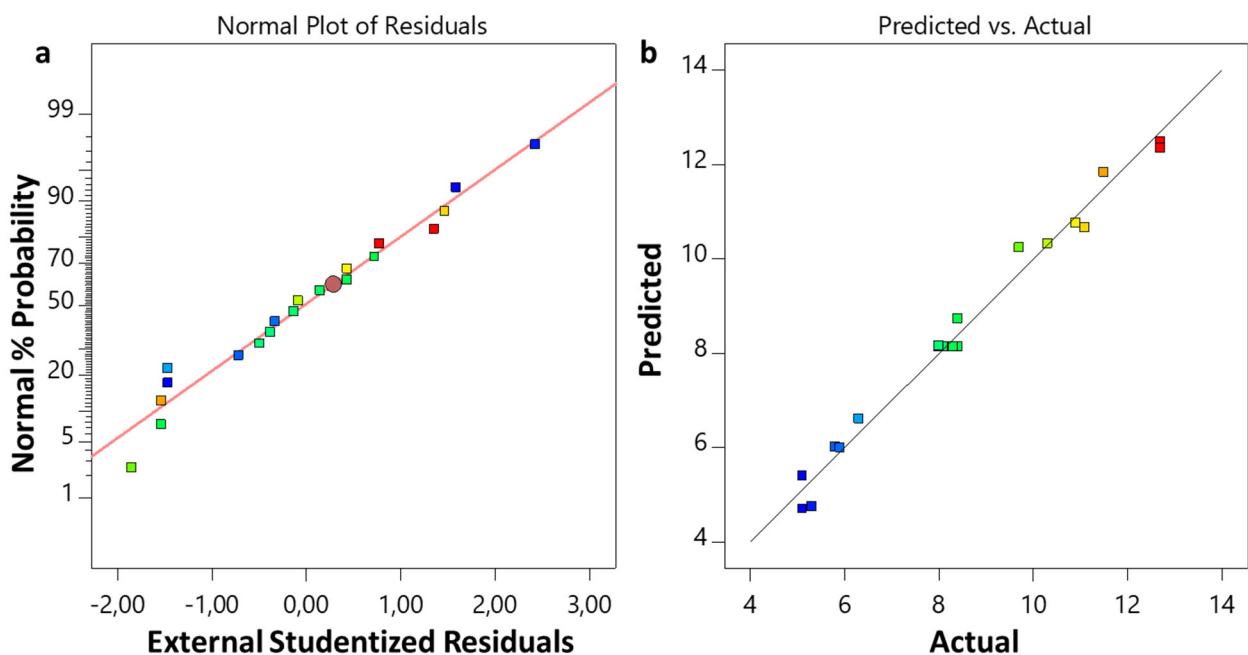


Abbildung 53: (a) Normalverteilungsdiagramm und (b) Predicted vs. Actual Plot bzgl. der Maximalleitfähigkeit des DoE aus Kapitel 3.1

Die statistischen Kennwerte zur Beurteilung der Qualität des Modells (Tabelle 21) demonstrieren ein modelliertes Design, welches hervorragend mit den praktischen Daten übereinstimmt. Die Werte sind normalverteilt (Abbildung 53 a) und die Hervorsage weist nur geringe Diskrepanzen auf (Abbildung 53 b).

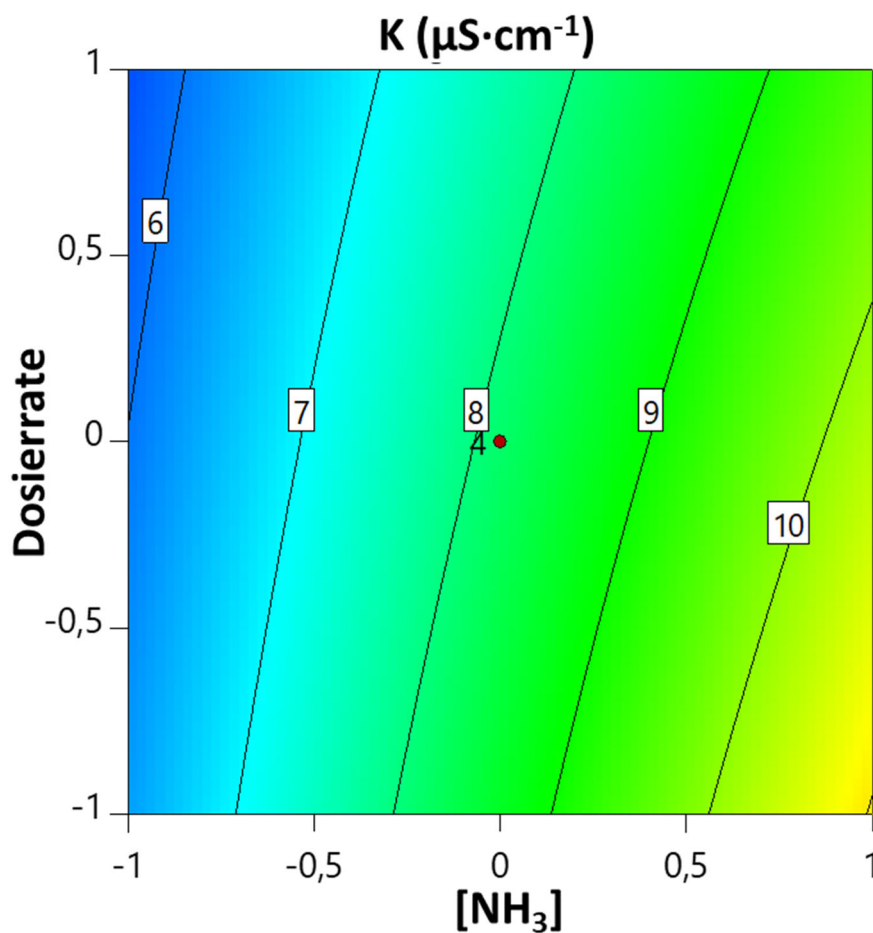


Abbildung 54: Konturendiagramm zwischen der Dosierrate und der Ammoniak-Stoffmenge der Maximalleitfähigkeit bei hoher TEOS-Stoffmenge (+1) aus Kapitel 3.1; alle Werte sind in kodierter Schreibweise angegeben

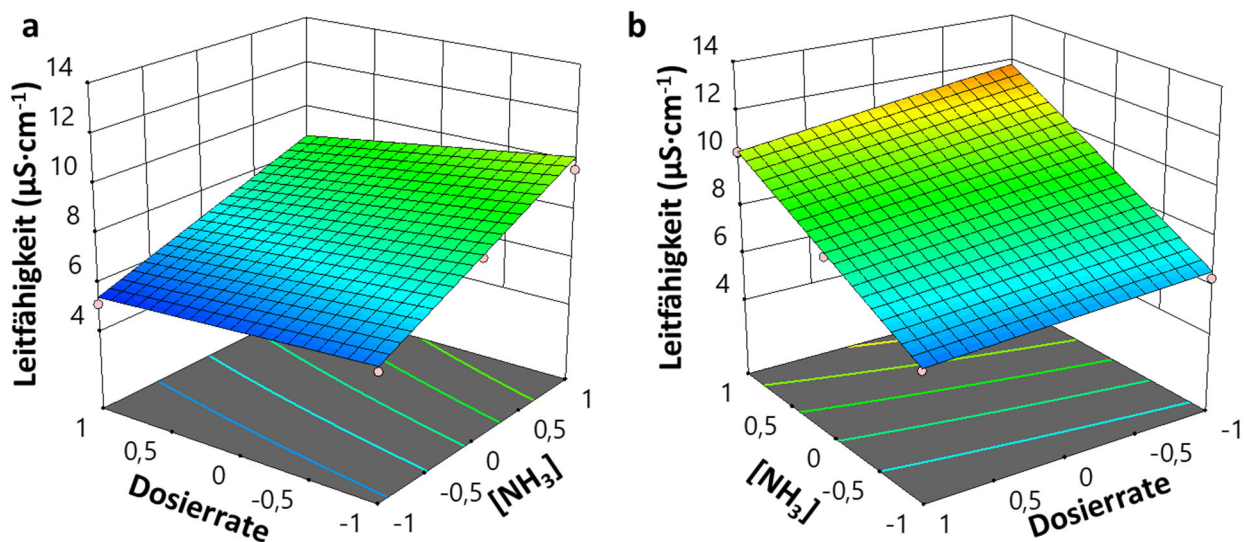


Abbildung 55: Response Surface Plot der Maximalleitfähigkeit abhängig der Dosierrate und der Ammoniak-Stoffmenge (a) bei geringer TEOS-Stoffmenge (-1) und (b) hoher TEOS-Stoffmenge (+1) aus Kapitel 3.1; alle Werte sind in kodierter Schreibweise angegeben

Tabelle 22: Ergebnisse der ANOVA bezüglich der Leitfähigkeitssteigerung (tan LF) aus Kapitel 3.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	0,8267	3	0,2756	34,52	< 0,0001	signifikant
A-[NH ₃]	0,715	1	0,715	89,55	< 0,0001	
B-Dosierdauer	0,0739	1	0,0739	9,26	0,0077	
C-[TEOS]	0,0927	1	0,0927	11,61	0,0036	
Residual	0,1277	16	0,008			
Lack of Fit	0,1273	13	0,0098	64,09	0,0028	signifikant
Pure Error	0,0005	3	0,0002			
Cor Total	0,9545	19				
Std. Dev.	0,0894		R²	0,8662		
Mean	-0,5447		Adjusted R²	0,8411		
C.V. %	16,41		Predicted R²	0,7571		
			Adeq Precision	17,4965		

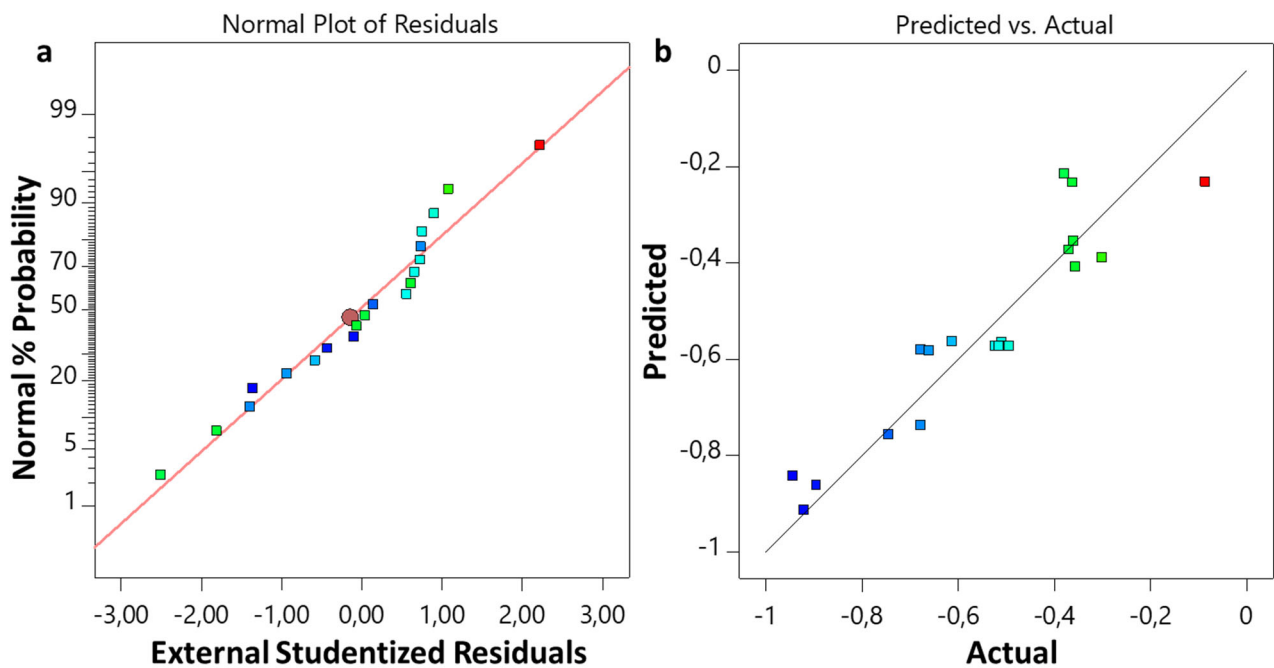


Abbildung 56: (a) Normalverteilungsdigramm und (b) Predicted vs. Actual Plot bzgl. der Steigung der Leitfähigkeit tan (LF) des DoE aus Kapitel 3.1

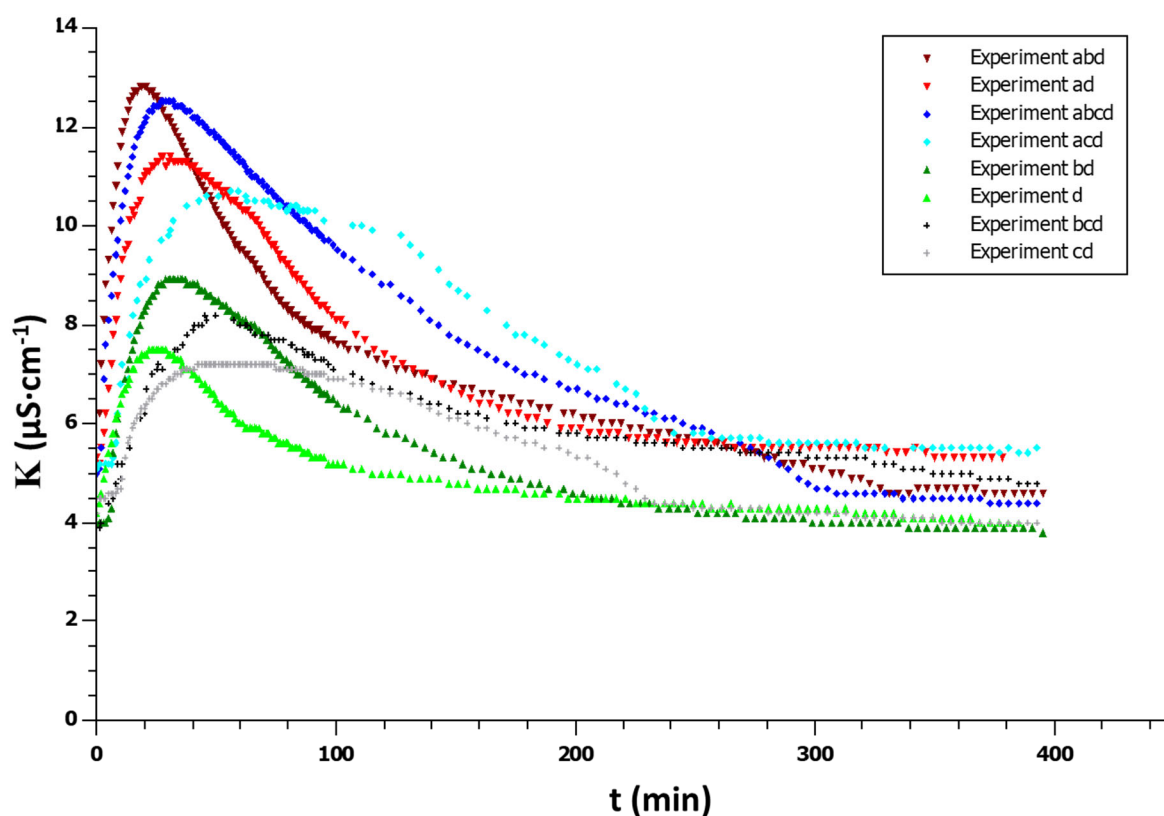


Abbildung 57: Leitfähigkeitsverlauf während der Silicapartikel Synthese von **Experiment d** bis **abcd** aus dem statistischen Versuchsplan von Kapitel 3.1; **a** steht für $[\text{NH}_3]$, **b** für $[\text{TEOS}]$, **c** für die Dosierzeit und **d** für $[\text{KCl}]$ aus Kapitel 3.1

Tabelle 23: Ergebnisse der ANOVA für $\tan(\text{PG})$ aus 3.1.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	0,0057	1	0,0057			
Model	3,06	2	1,53	95,82	< 0,0001	signifikant
A- $[\text{NH}_3]$	2,9	1	2,9	181,6	< 0,0001	
B-Dosierate	0,1602	1	0,1602	10,04	0,0158	
Residual	0,1117	7	0,016			
Lack of Fit	0,0499	6	0,0083	0,1347	0,9656	nicht signifikant
Pure Error	0,0618	1	0,0618			
Cor Total	3,18	10				
Std. Dev.	0,1263		R²	0,9648		
Mean	1,78		Adjusted R²	0,9547		
C.V. %	7,11		Predicted R²	0,9329		
			Adeq Precision	22,3471		

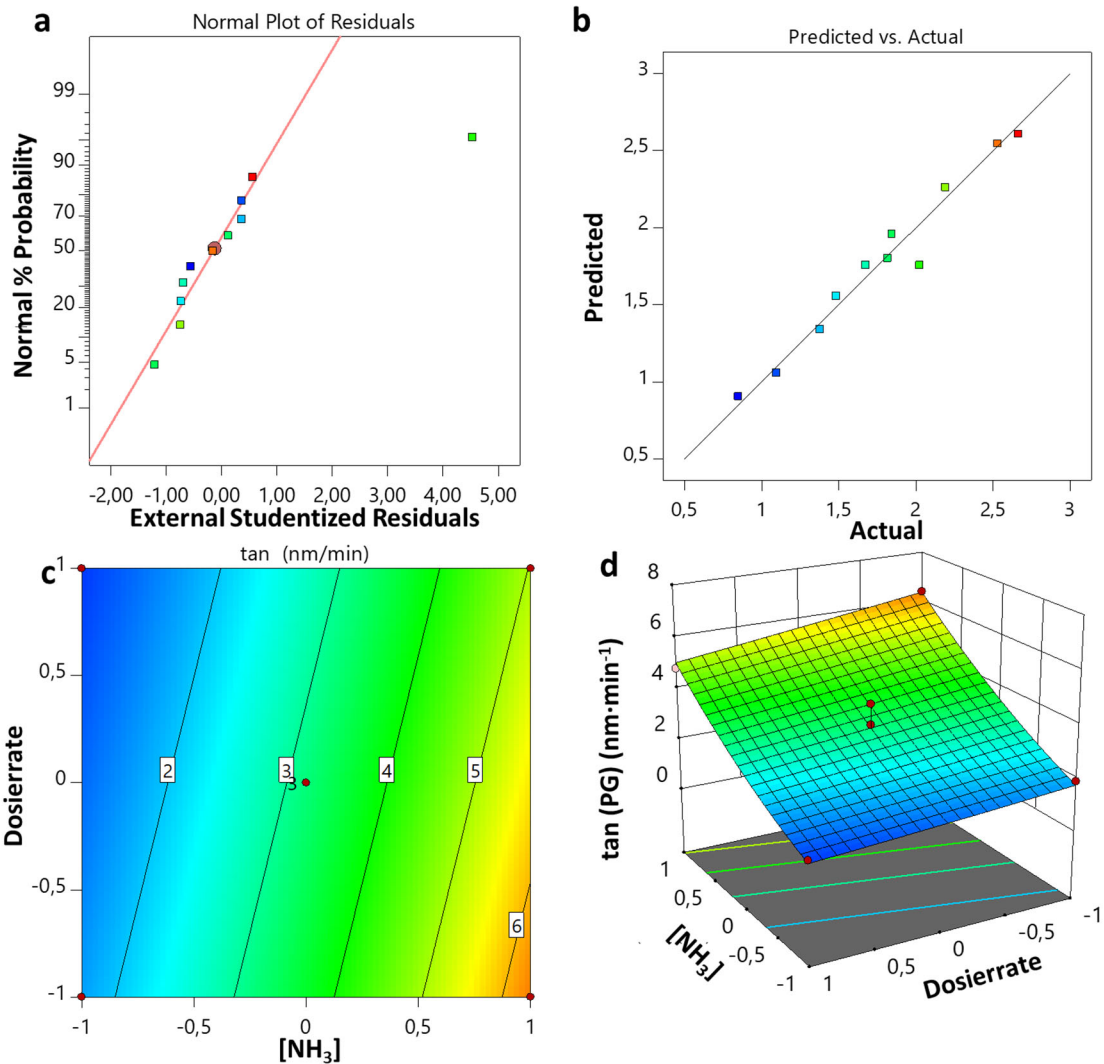


Abbildung 58: (a) Normalverteilungsdigramm, (b) Predicted vs. Actual Plot, (c) Konturendiagramm und (d) response surface plot bzgl. der tan (PG) des DoE aus Kapitel 3.1.1

Tabelle 24: ANOVA für Plateau des ζ-Potentials aus Kapitel 3.1.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	0,1525	1	0,1525			
Model	18,96	2	9,48	44,94	0,0001	signifikant
A-[NH ₃]	6,25	1	6,25	29,64	0,001	
B-Dosiertrate	12,71	1	12,71	60,25	0,0001	
Residual	1,48	7	0,2109			
Lack of Fit	1,43	6	0,2386	5,3	0,3207	nicht signifikant
Pure Error	0,045	1	0,045			
Cor Total	20,59	10				
Std. Dev.	0,4593		R²	0,9278		
Mean	-22,34		Adjusted R²	0,9071		
C.V. %	2,06		Predicted R²	0,8407		
			Adeq Precision	15,4855		

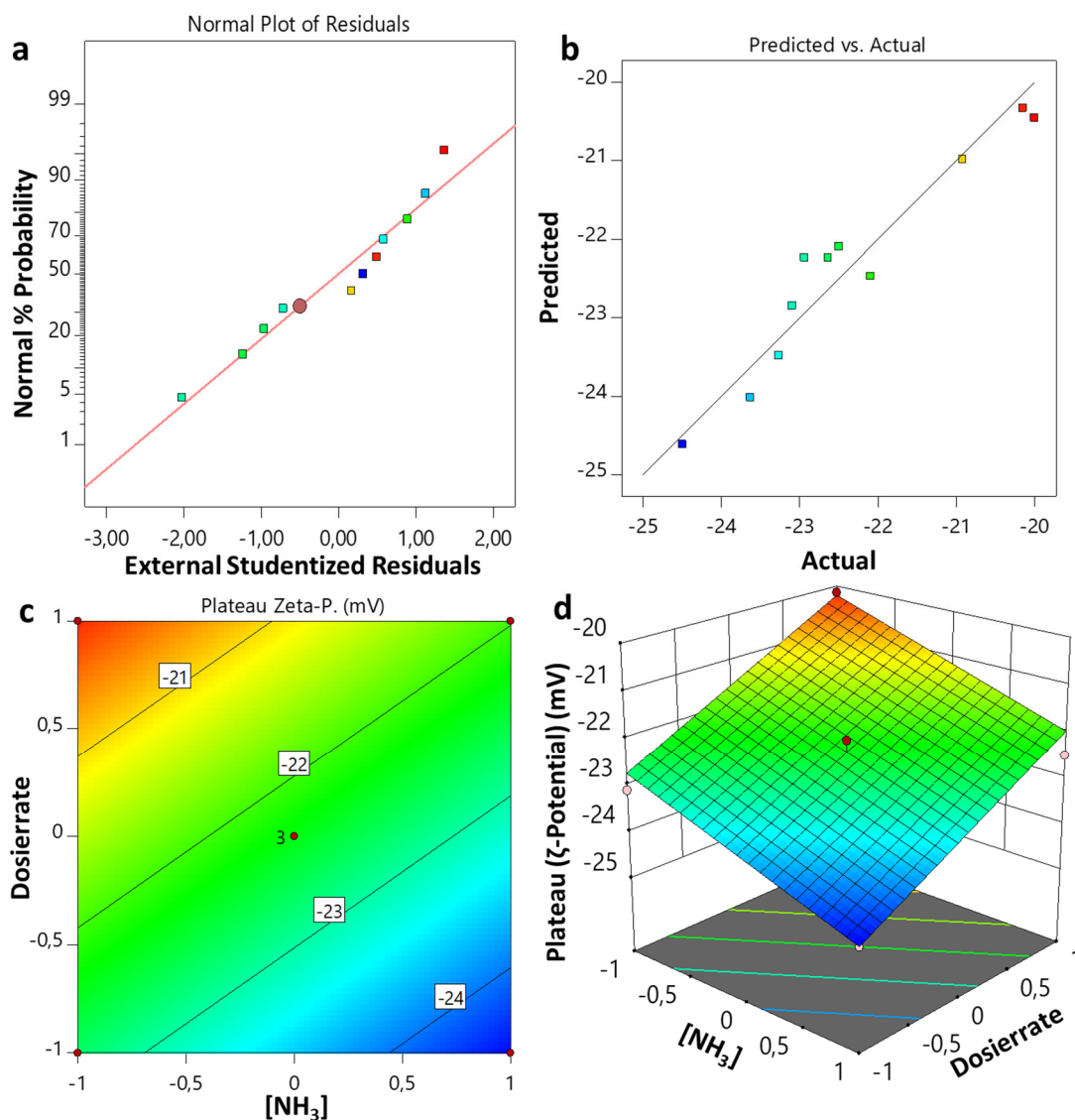


Abbildung 59: (a) Normalverteilungsdiagramm und (b) Predicted vs. Actual Plot, (c) Konturendiagramm und (d) response surface plot bzgl. des Plateaus des ζ -Potentials des DoE aus Kapitel 3.1.1

Tabelle 25: ANOVA für den Zeitpunkt des Knicks des ζ -Potentials aus Kapitel 3.1.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	261,04	1	261,04			
Model	327,85	1	327,85	35,85	0,0003	signifikant
A-[NH ₃]	327,85	1	327,85	35,85	0,0003	
Residual	73,16	8	9,14			
Lack of Fit	72,66	7	10,38	20,76	0,1675	nicht signifikant
Pure Error	0,5	1	0,5			
Cor Total	662,05	10				
Std. Dev.	3,02		R²	0,8176		
Mean	22,86		Adjusted R²	0,7948		
C.V. %	13,23		Predicted R²	0,669		
			Adeq Precision	15,9811		

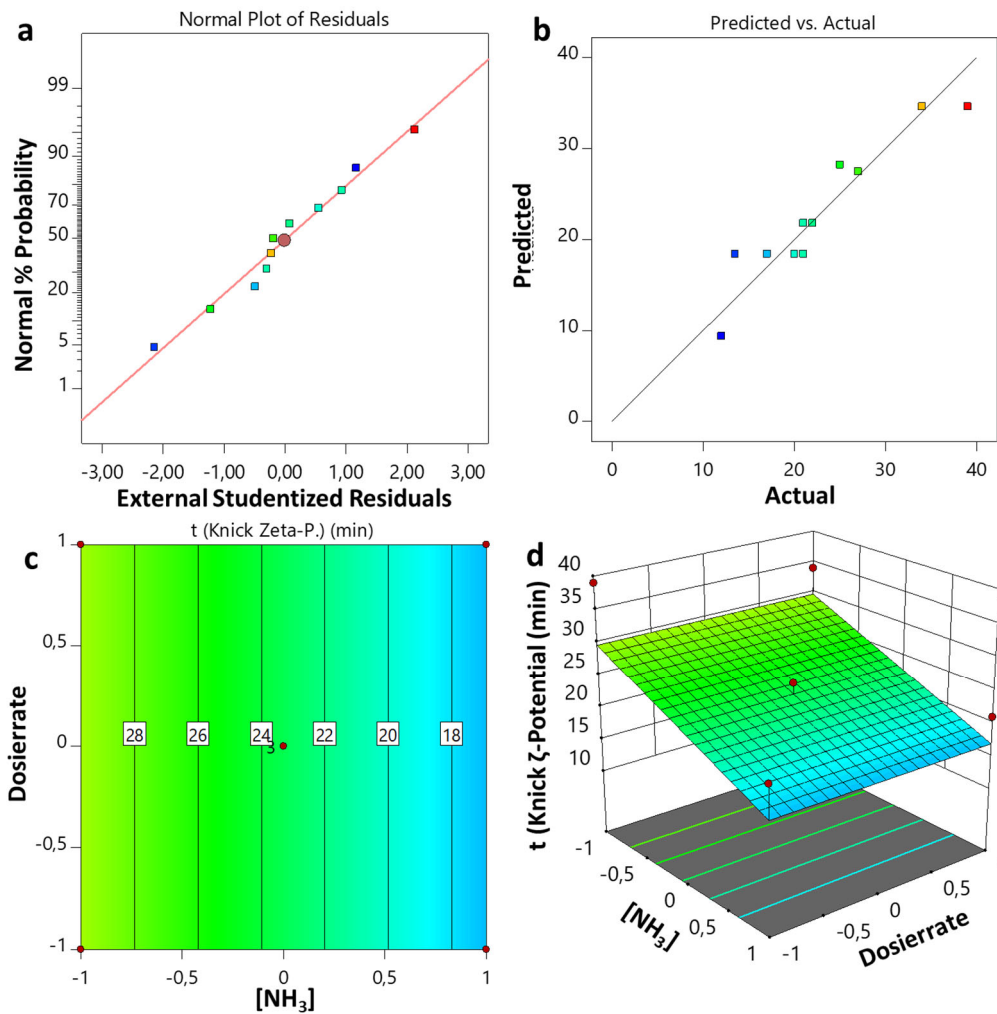


Abbildung 60: (a) Normalverteilungsdigramm und (b) Predicted vs. Actual Plot, (c) Konturendiagramm und (d) response surface plot bzgl. dem Zeitpunkt des Knicks des ζ -Potentials von dem DoE aus Kapitel 3.1.1

Tabelle 26: ANOVA für die Partikelgröße am Knick des ζ -Potentials aus Kapitel 3.1.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	275,73	1	275,73			
Model	8950,3	3	2983,43	42,62	0,0006	signifikant
A-[NH ₃]	5530,18	1	5530,18	79,01	0,0003	
B-Dosierrate	102,58	1	102,58	1,47	0,2801	
B ² -Dosierrate	3072,62	1	3072,62	43,9	0,0012	
Residual	349,99	5	70			
Lack of Fit	325,56	4	81,39	3,33	0,3871	nicht signifikant
Pure Error	24,43	1	24,43			
Cor Total	9576,01	9				
Std. Dev.	8,37		R²	0,9624		
Mean	143,29		Adjusted R²	0,9398		
C.V. %	5,84		Predicted R²	0,7457		
			Adeq Precision	15,7882		

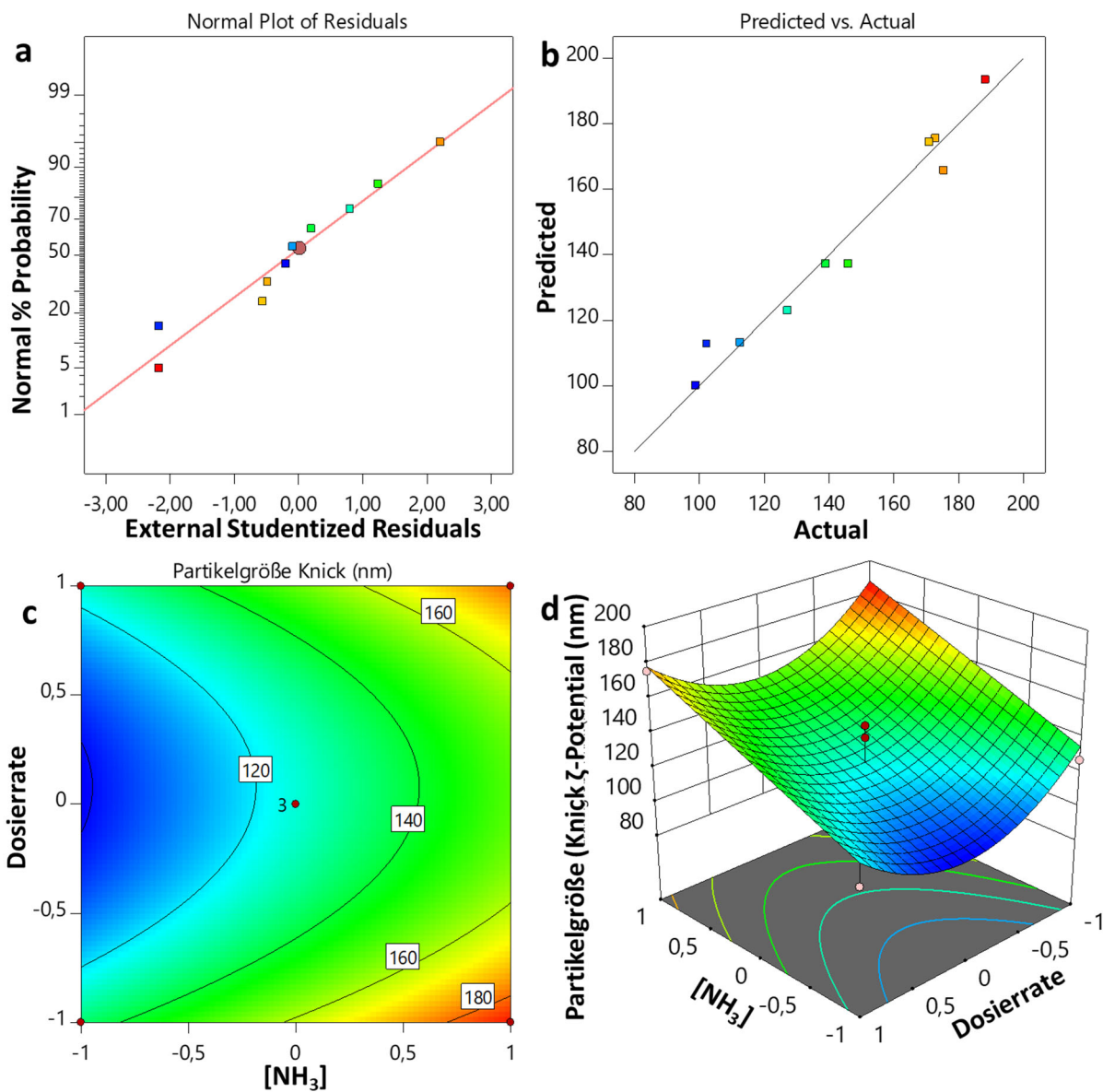


Abbildung 61: (a) Normalverteilungsdigramm und (b) Predicted vs. Actual Plot, (c) Konturendiagramm und (d) response surface plot bzgl. der Partikelgröße am Knick des ζ -Potentials des DoE aus Kapitel 3.1.1

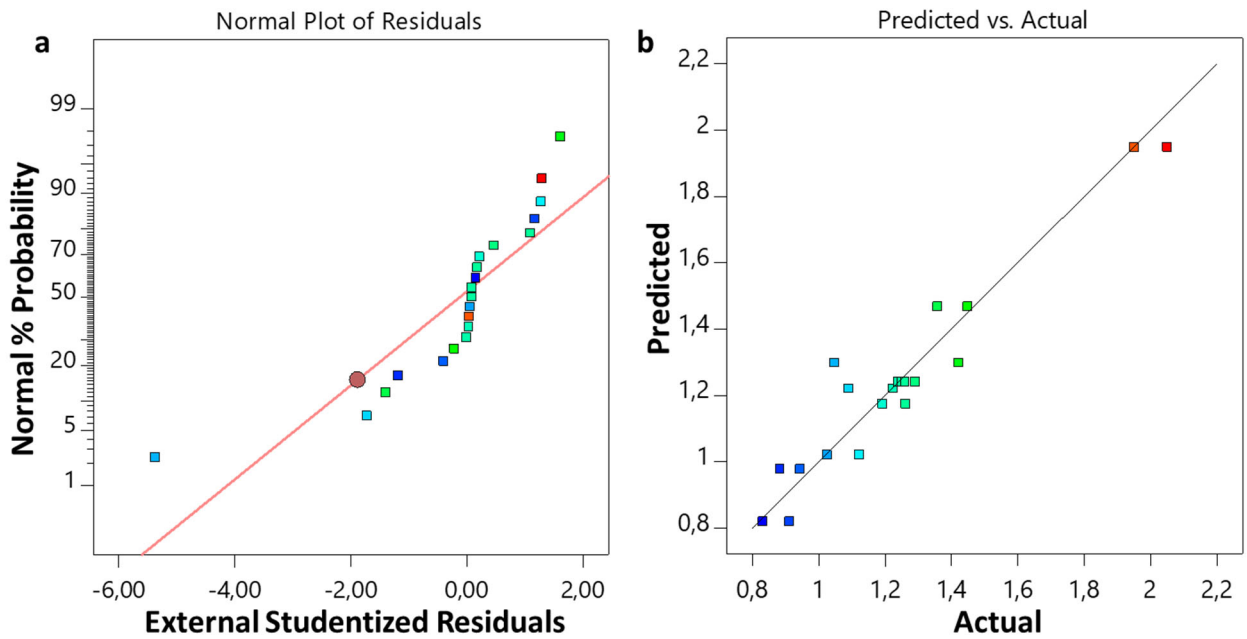


Abbildung 62: (a) Normalverteilungdiagramm und (b) Predicted vs. Actual Plot bzgl. der Partikelgröße des DoE aus Kapitel 3.3.1

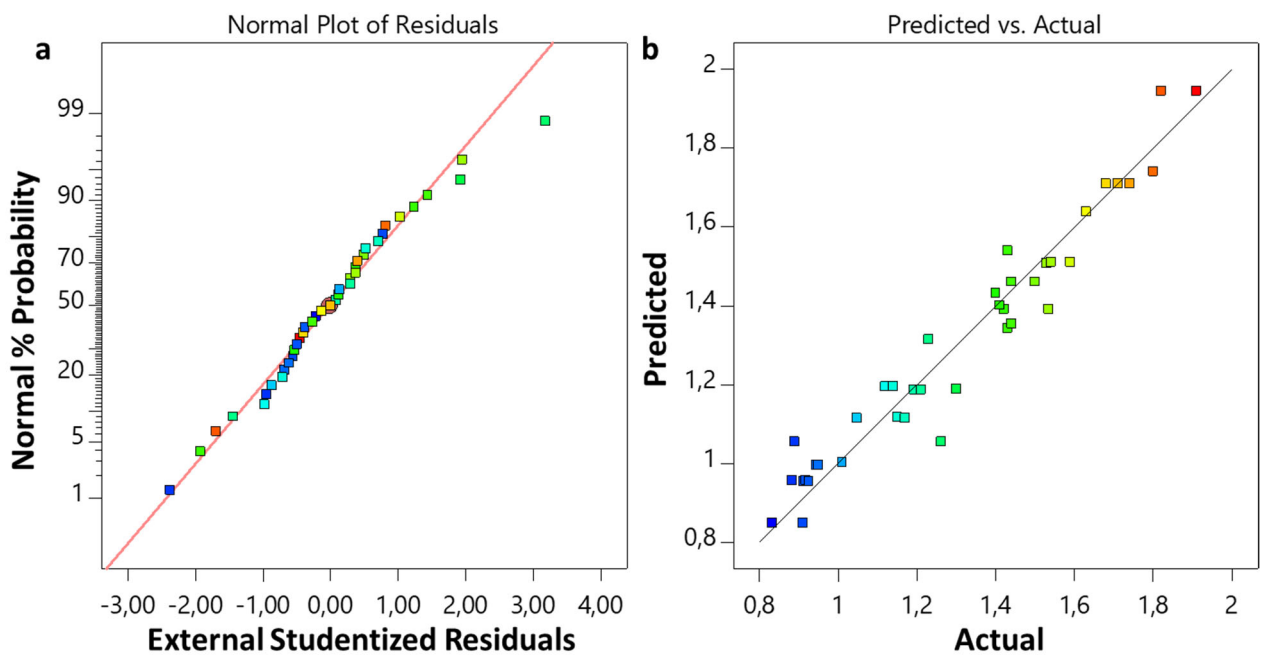


Abbildung 63: (a) Normalverteilungdiagramm und (b) Predicted vs. Actual Plot bzgl. der Partikelgröße des DoE aus Kapitel 3.4

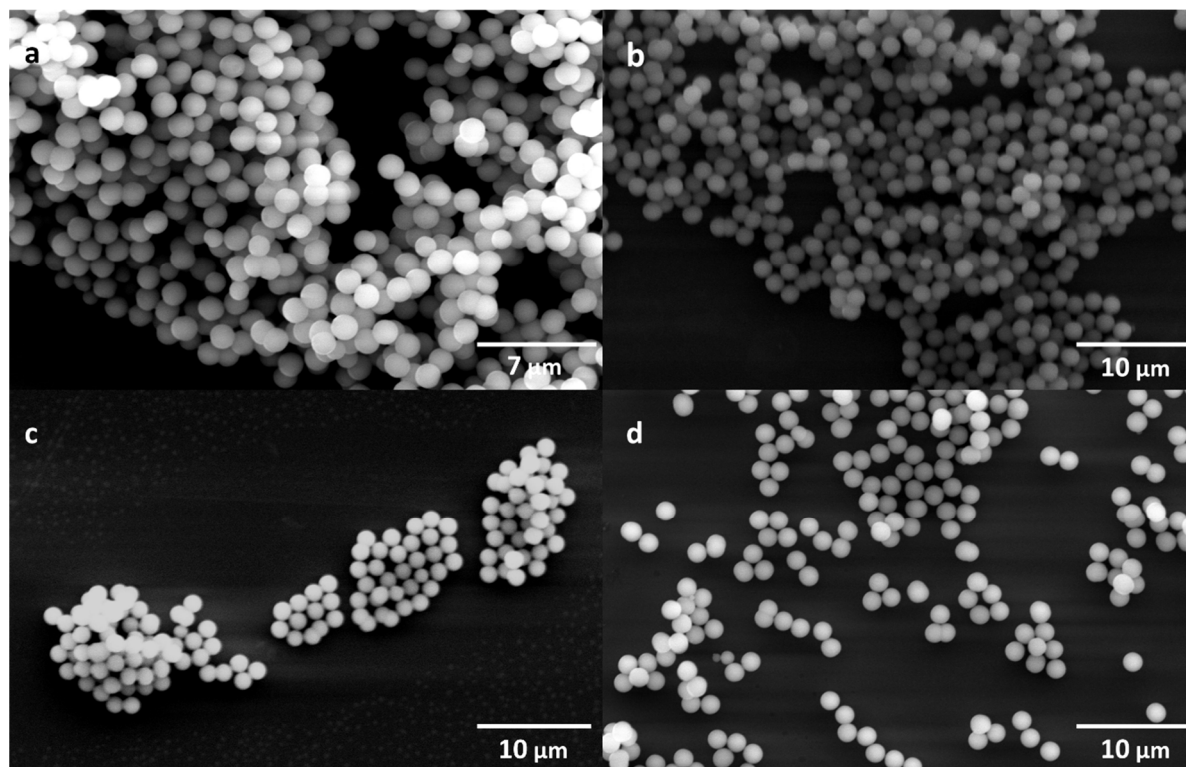


Abbildung 64: REM Aufnahmen der sphärischen Silicapartikel von Kapitel 3.4 aus (a) **Experiment d**, (b) **Experiment bd**, (c) **Experiment acd** und (d) **Experiment CP1**

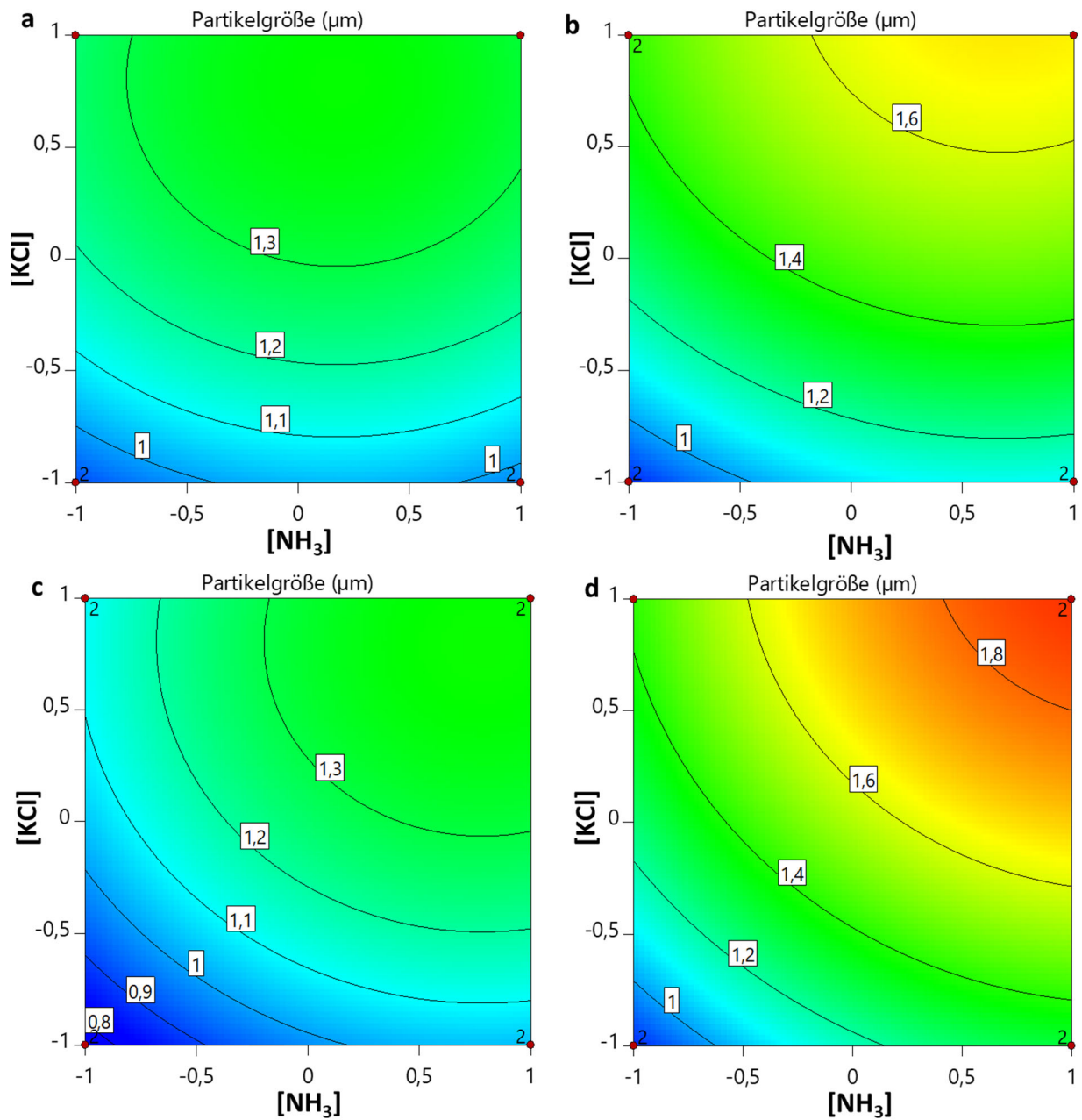


Abbildung 65: Konturendiagramme des CCD Versuchsplans aus Kapitel 3.4: (a) mit niedriger Einstellgröße für die Dosierzeit und $n(\text{TEOS})$ (jeweils -1), (b) mit niedriger Einstellgröße für $n(\text{TEOS})$ (-1) und hoher Einstellgröße für die Dosierzeit (+1), (c) mit niedriger Einstellgröße für die Dosierzeit (-1) und hoher Einstellgröße für $n(\text{TEOS})$ (+1) und (d) mit hoher Einstellgröße für $n(\text{TEOS})$ und die Dosierzeit (jeweils +1)

Tabelle 27: Ergebnisse der ANOVA der Salzerweiterung mit LiCl (Tabelle 16) aus Kapitel 3.4.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	0,0482	1	0,0482			
Model	0,2588	8	0,0323	14,44	< 0,0001	signifikant
A-[NH ₃]	0,0319	1	0,0319	14,24	0,0008	
B-Dosierzeit	0,0352	1	0,0352	15,74	0,0005	
C-[TEOS]	0,0005	1	0,0005	0,2032	0,6559	
D-[LiCl]	0,0717	1	0,0717	31,99	< 0,0001	
AC	0,017	1	0,017	7,58	0,0106	
AD	0,0248	1	0,0248	11,08	0,0026	
A ²	0,0097	1	0,0097	4,31	0,0479	
D ²	0,026	1	0,026	11,59	0,0022	
Residual	0,0582	26	0,0022			
Lack of Fit	0,0396	15	0,0026	1,56	0,2316	nicht signifikant
Pure Error	0,0186	11	0,0017			
Cor Total	0,3652	35				
Std. Dev.	0,0473		R²	0,8163		
Mean	0,9129		Adjusted R²	0,7598		
C.V. %	5,18		Predicted R²	0,6412		
			Adeq Precision	14,693		

Die kodierte Gleichung ergibt sich wie folgt aus der ANOVA:

$$1/\text{Sqrt}(\text{Partikelgröße}) = 0,8228 - 0,0355 \cdot \text{NH}_3 - 0,0355 \cdot \text{Dosierzeit} + 0,004 \cdot \text{TEOS} - 0,053 \cdot \text{LiCl} - 0,0266 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{TEOS} + 0,0338 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{LiCl} + 0,0324 \cdot \text{NH}_3^2 + 0,0532 \cdot \text{LiCl}^2$$

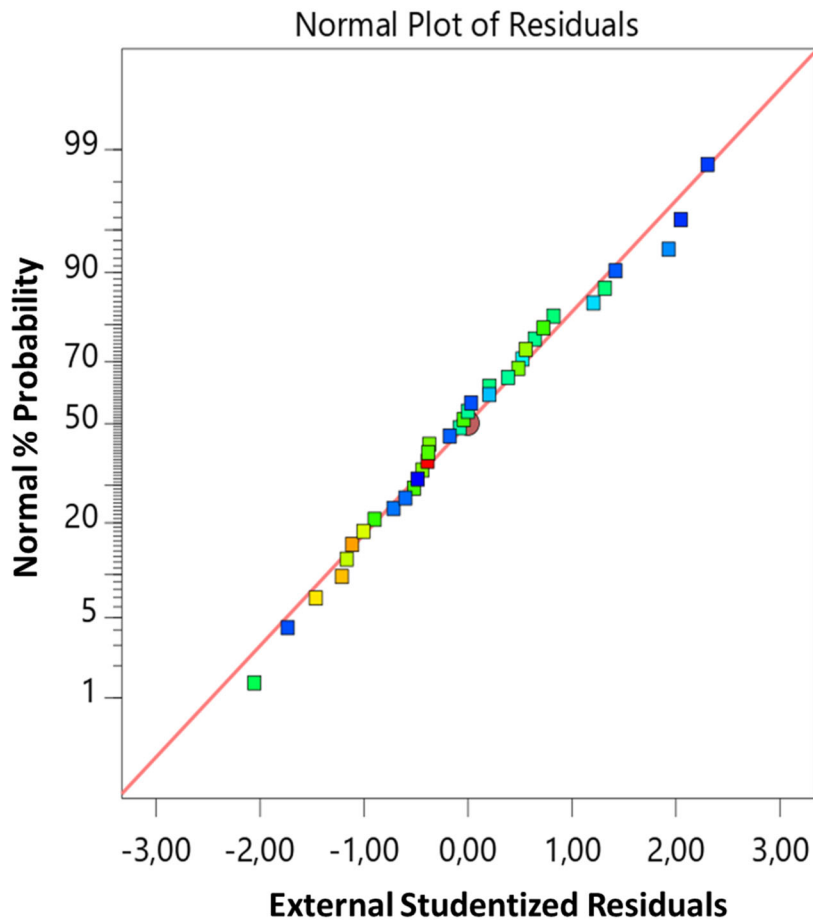


Abbildung 66: Normalverteilungsdigramm der Partikelgrößen von LiCl aus Kapitel 3.4.1

Tabelle 28: Ergebnisse der ANOVA der Salzerweiterung mit NaCl (Tabelle 17) aus Kapitel 3.4.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	0,0204	2	0,0102			
Model	0,2175	5	0,0435	17,66	< 0,0001	signifikant
A-[NH ₃]	0,0865	1	0,0865	35,12	< 0,0001	
B-Dosierzeit	0,029	1	0,029	11,75	0,0017	
C-[TEOS]	0,0002	1	0,0002	0,0739	0,7875	
D-[NaCl]	0,0731	1	0,0731	29,68	< 0,0001	
AC	0,0287	1	0,0287	11,65	0,0018	
Residual	0,0788	32	0,0025			
Lack of Fit	0,0587	19	0,0031	1,99	0,1038	nicht signifikant
Pure Error	0,0202	13	0,0016			
Cor Total	0,3167	39				
Std. Dev.	0,0496		R²	0,7339		
			Adeq Precision	15,9379		
Mean	0,9129		Adjusted R²	0,7598		
C.V. %	5,18		Predicted R²	0,6412		
			Adeq Precision	14,693		

Die kodierte Gleichung ergibt sich wie folgt aus der ANOVA:

$$1/\sqrt{\text{Partikelgröße}} = 0,9059 - 0,0557 \cdot \text{NH}_3 - 0,0322 \cdot \text{Dosierzeit} + 0,0025 \cdot \text{TEOS} - 0,0545 \cdot \text{NaCl} - 0,0346 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{TEOS}$$

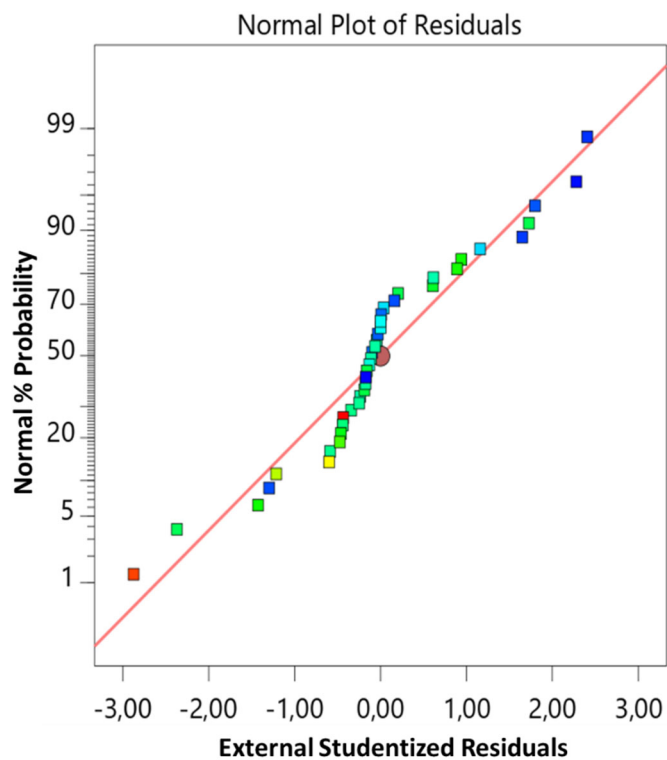


Abbildung 67: Normalverteilungsdigramm der Partikelgrößen von NaCl aus Kapitel 3.4.1

Tabelle 29: Ergebnisse der ANOVA der Salzerweiterung mit RbCl (Tabelle 18) aus Kapitel 3.4.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	0,0108	1	0,0108			
Model	0,5494	6	0,0916	15,87	< 0,0001	signifikant
A-[NH ₃]	0,1544	1	0,1544	26,77	< 0,0001	
B-Dosierzeit	0,0649	1	0,0649	11,25	0,0021	
C-[TEOS]	0,0142	1	0,0142	2,45	0,127	
D-[RbCl]	0,1537	1	0,1537	26,65	< 0,0001	
AC	0,0327	1	0,0327	5,67	0,0233	
AD	0,0487	1	0,0487	8,44	0,0066	
Residual	0,1846	32	0,0058			
Lack of Fit	0,0947	19	0,005	0,721	0,7485	nicht signifikant
Pure Error	0,0899	13	0,0069			
Cor Total	0,7448	39				
Std. Dev.	0,076		R²	0,7485		
Mean	0,9058		Adjusted R²	0,7013		
C.V. %	8,39		Predicted R²	0,6045		
			Adeq Precision	14,1784		

Die kodierte Gleichung ergibt sich wie folgt aus der ANOVA:

$$1/\text{Sqrt}(\text{Partikelgröße}) = 0,8849 - 0,07825 \cdot \text{NH}_3 - 0,0482 \cdot \text{Dosierzeit} + 0,0225 \cdot \text{TEOS} - 0,0775 \cdot \text{RbCl} - 0,0369 \cdot \text{NH}_3\text{-TEOS} + 0,0474 \cdot \text{NH}_3\text{-RbCl}$$

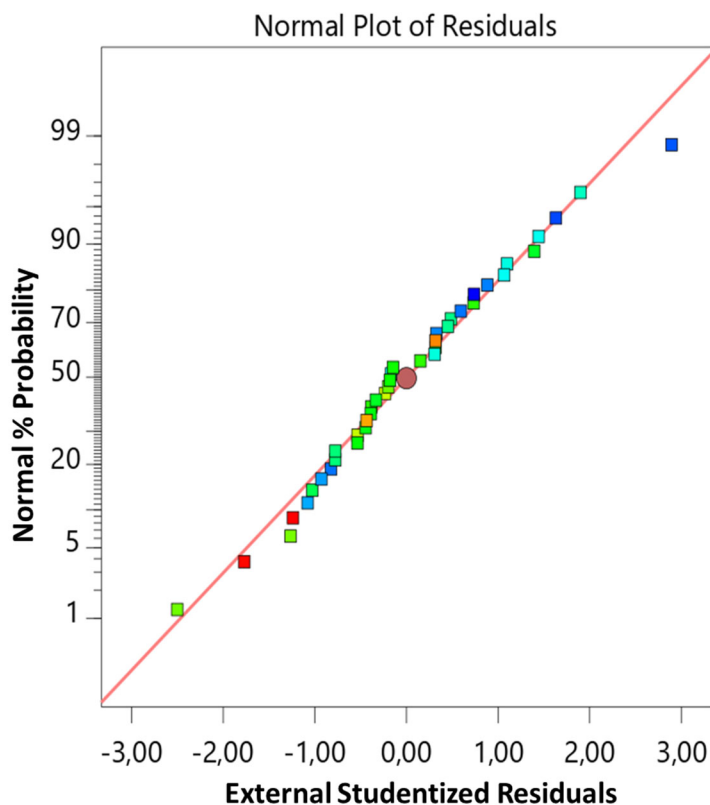


Abbildung 68: Normalverteilungsdiagramm der Partikelgrößen von RbCl aus Kapitel 3.4.1

Tabelle 30: Ergebnisse der ANOVA der Salzerweiterung mit CsCl (Tabelle 19) aus Kapitel 3.4.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	0,0123	2	0,0062			
Model	0,7492	6	0,1249	19,31	< 0,0001	signifikant
A-[NH ₃]	0,169	1	0,169	26,14	< 0,0001	
B-Dosierzeit	0,0673	1	0,0673	10,4	0,003	
C-[TEOS]	0,0094	1	0,0094	1,46	0,2363	
D-[CsCl]	0,3297	1	0,3297	50,97	< 0,0001	
AC	0,0492	1	0,0492	7,61	0,0096	
AD	0,0436	1	0,0436	6,74	0,0143	
Residual	0,2005	31	0,0065			
Lack of Fit	0,1236	18	0,0069	1,16	0,3986	nicht signifikant
Pure Error	0,0769	13	0,0059			
Cor Total	0,9621	39				
Std. Dev.	0,0804		R²	0,7889		
Mean	0,8738		Adjusted R²	0,748		
C.V. %	9,2		Predicted R²	0,6527		
			Adeq Precision	15,2847		

Die kodierte Gleichung ergibt sich wie folgt aus der ANOVA:

$$\frac{1}{\sqrt{\text{Partikelgröße}}} = 0,8849 - 0,07825 \cdot \text{NH}_3 - 0,0482 \cdot \text{Dosierzeit} + 0,0225 \cdot \text{TEOS} - 0,0775 \cdot \text{CsCl} - 0,0369 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{TEOS} + 0,0474 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{CsCl}$$

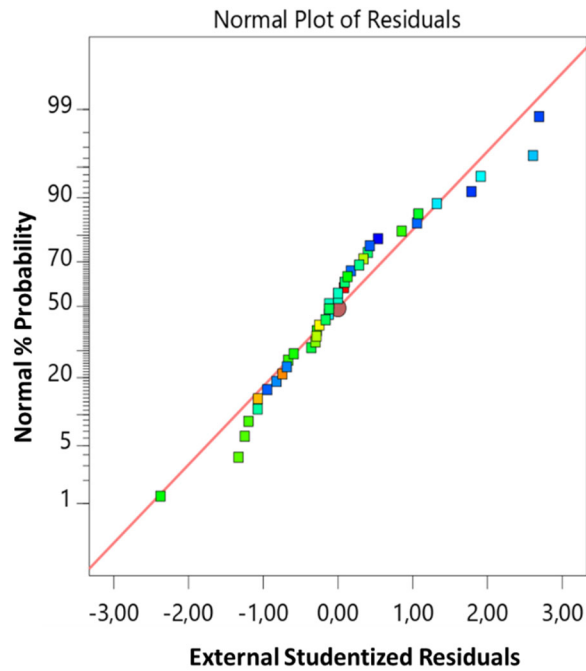


Abbildung 69: Normalverteilungsdiagramm der Partikelgrößen von CsCl aus Kapitel 3.4.1

9.2. Vinyl-funktionalisierte Silicapartikel

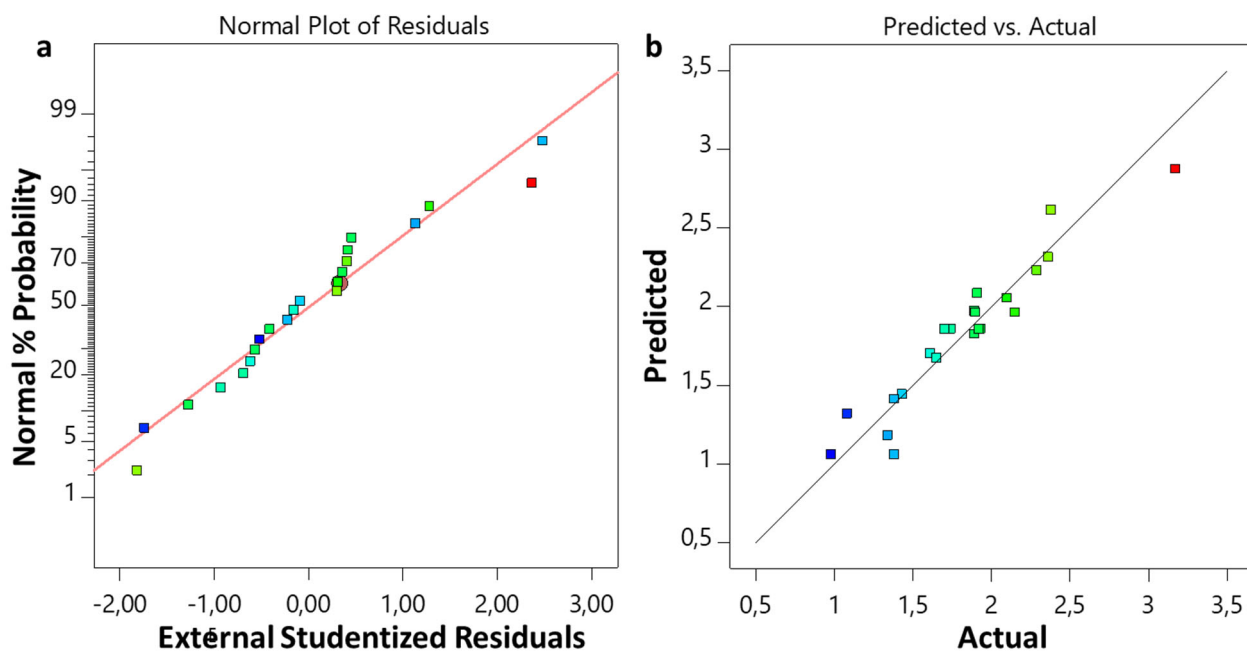


Abbildung 70: (a) Normalverteilungsdigramm und (b) Predicted vs. Actual Plot bzgl. der Partikelgröße der Vinyl-funktionalisierten Partikel aus Kapitel 4.1

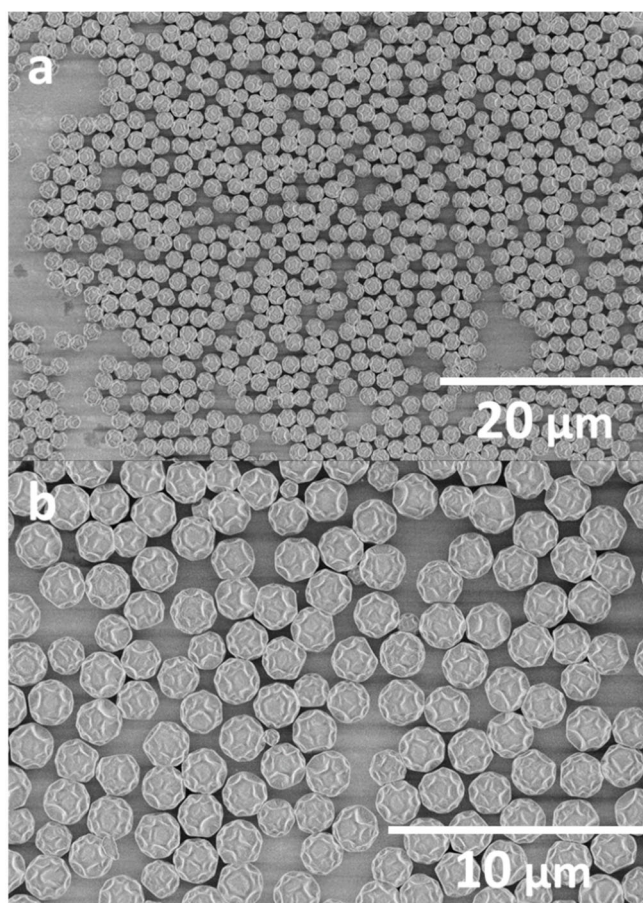


Abbildung 71: REM Aufnahmen (a und b) von **Experiment CP1** der Vinyl-funktionalisierten Partikel

Tabelle 31: Ergebnis der ANOVA bzgl. der Partikelgrößenverteilung aus Kapitel 4.1

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	0,0464	9	0,0052	6,46	0,002	signifikant
A-[NH ₃]	0,0029	1	0,0029	3,65	0,0802	
B-Dosierate	0,0136	1	0,0136	17,09	0,0014	
C-Rührgeschwindigkeit	0,0029	1	0,0029	3,65	0,0802	
D-[Toluol]	0,0049	1	0,0049	6,16	0,0288	
AB	0,0004	1	0,0004	0,4597	0,5106	
AC	0,0057	1	0,0057	7,1	0,0206	
BC	0,0019	1	0,0019	2,37	0,1493	
BD	0,0036	1	0,0036	4,47	0,056	
ABC	0,0092	1	0,0092	11,56	0,0053	
Residual	0,0096	12	0,0008			
Lack of Fit	0,0061	7	0,0009	1,25	0,4158	nicht signifikant
Pure Error	0,0035	5	0,0007			
Cor Total	0,0559	21				
Std. Dev.	0,0282		R²	0,8289		
Mean	0,0855		Adjusted R²	0,7006		
C.V. %	33,05		Predicted R²	0,4447		
			Adeq Precision	10,0657		

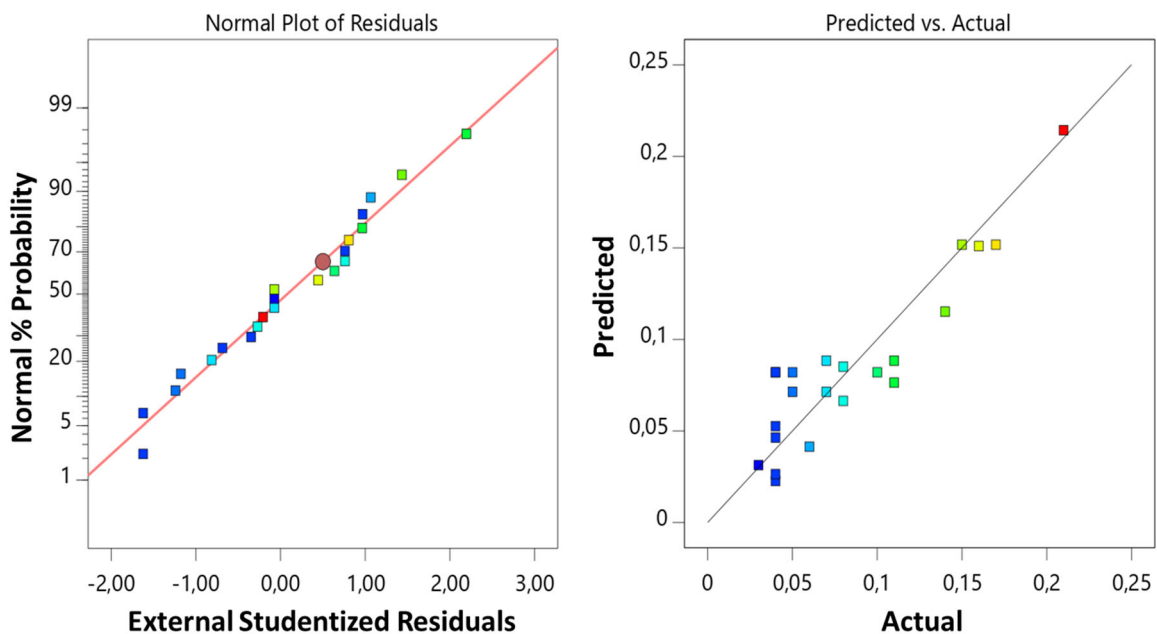


Abbildung 72: (a) Normalverteilungsdiagramm und (b) Predicted vs. Actual Plot bzgl. der Partikelgrößenverteilung des DoE aus Kapitel 4.2

Die kodierte Gleichung ergibt sich wie folgt aus der ANOVA:

Standardabweichung = $0,082 - 0,129 \cdot \text{NH}_3 - 0,0281 \cdot \text{Dosierrate} - 0,0129 \cdot \text{Rührgeschwindigkeit} + 0,0169 \cdot \text{Toluol} - 0,0046 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Dosierrate} \cdot \text{Wechselwirkung} + 0,0181 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Rührgeschwindigkeit} + 0,0104 \cdot \text{Dosierrate} \cdot \text{Rührgeschwindigkeit} - 0,0144 \cdot \text{Dosierrate} \cdot \text{Toluol} - 0,0231 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Dosierrate} \cdot \text{Rührgeschwindigkeit}$

Tabelle 32: Ergebnis der ANOVA bzgl. der Morphologie der Vinyl-funktionalisierten Silicapartikel aus Kapitel 4.3

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	264,07	1	264,07	49,78	< 0,0001	signifikant
A-[NH ₃]	264,07	1	264,07	49,78	< 0,0001	
Residual	95,48	18	5,3			
Lack of Fit	95,48	15	6,37			
Pure Error	0	3	0			
Cor Total	359,56	19				
Std. Dev.	2,3		R²	0,7344		
Mean	6,08		Adjusted R²	0,7197		
C.V. %	37,85		Predicted R²	0,6904		
			Adeq Precision	11,1559		

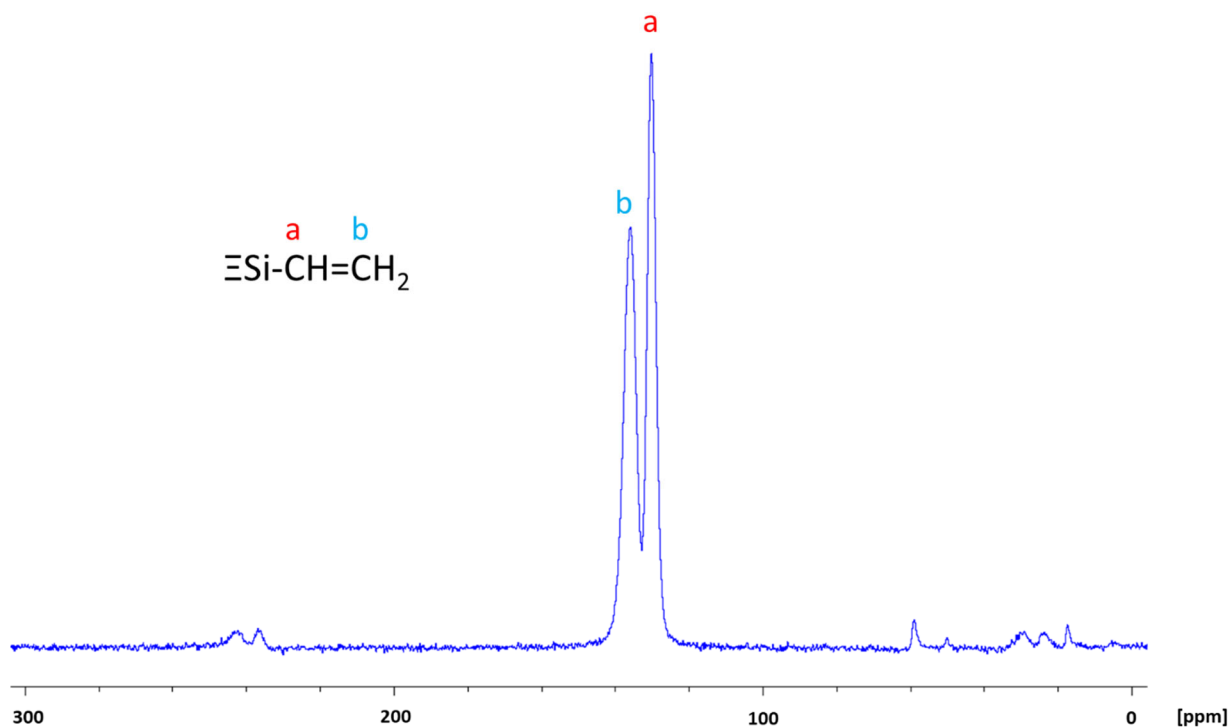


Abbildung 73: ¹³C CP/MAS-NMR-Spektrum von **Experiment d**

9.3. Anisotrope Kern-Schale dumbbell Silicapartikel

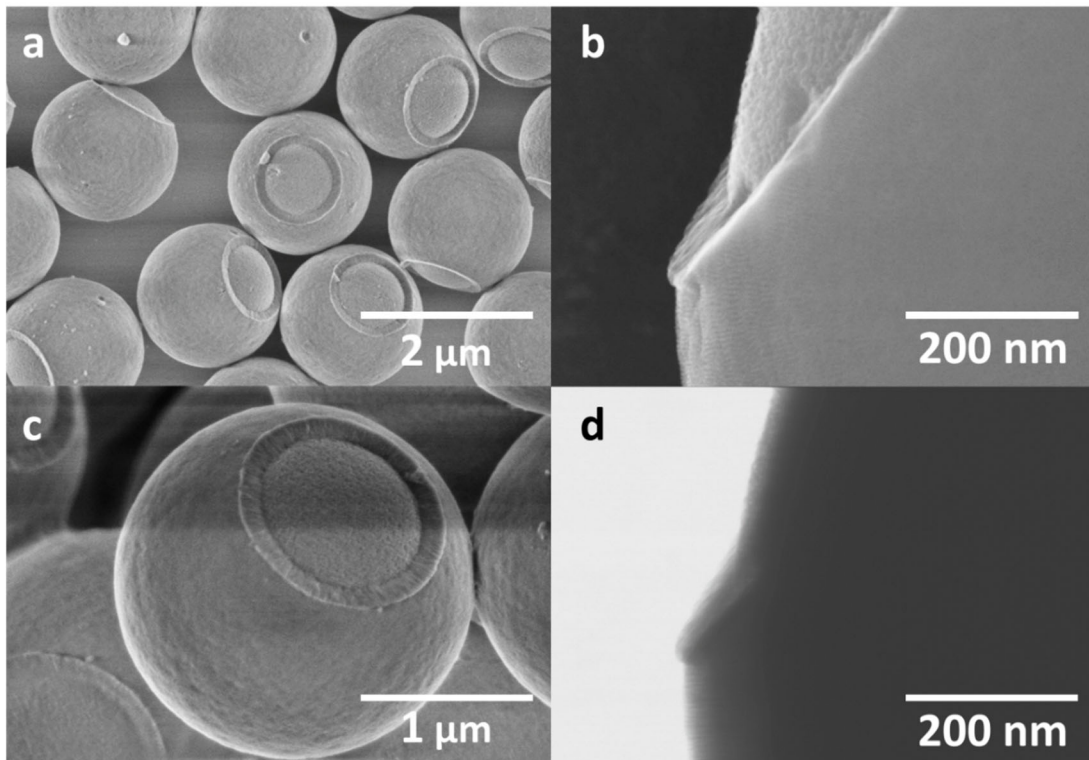


Abbildung 74: REM (a,c) Aufnahmen und TEM (b,d) Aufnahmen der **KS2** Partikel

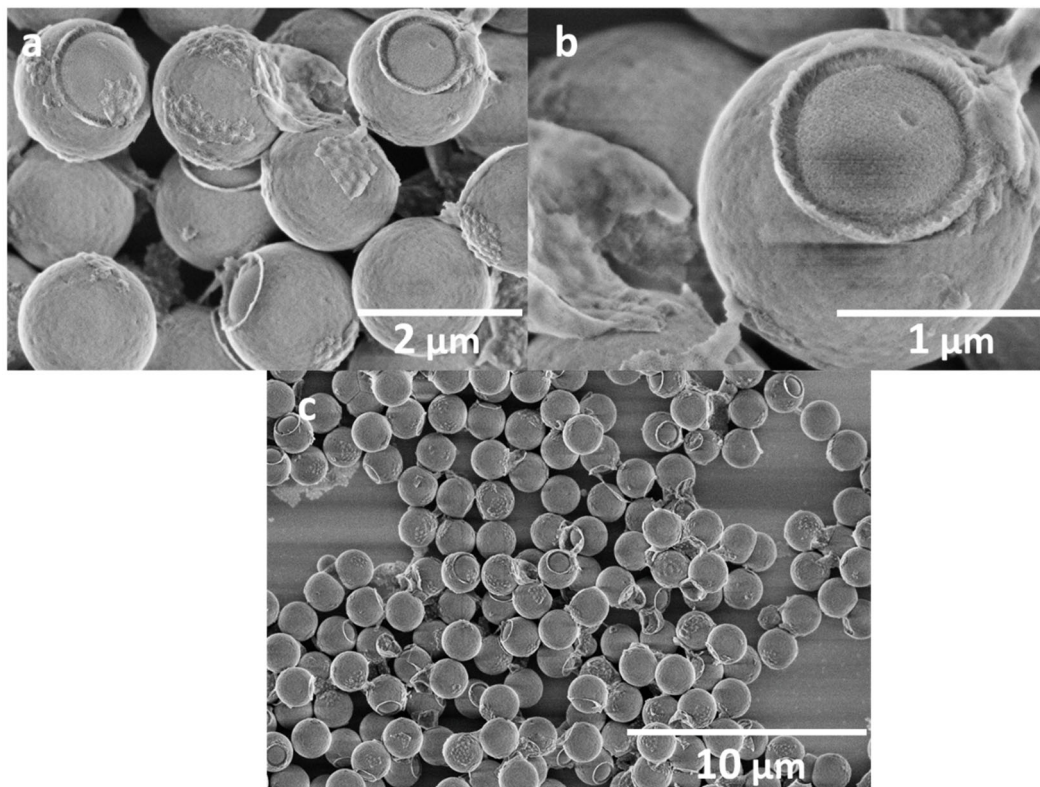


Abbildung 75: REM Aufnahmen (a,b,c) von dumbbell Partikeln mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ als Ätzmittel; Synthesebedingungen ansonsten identisch mit den **DKS10** Partikeln

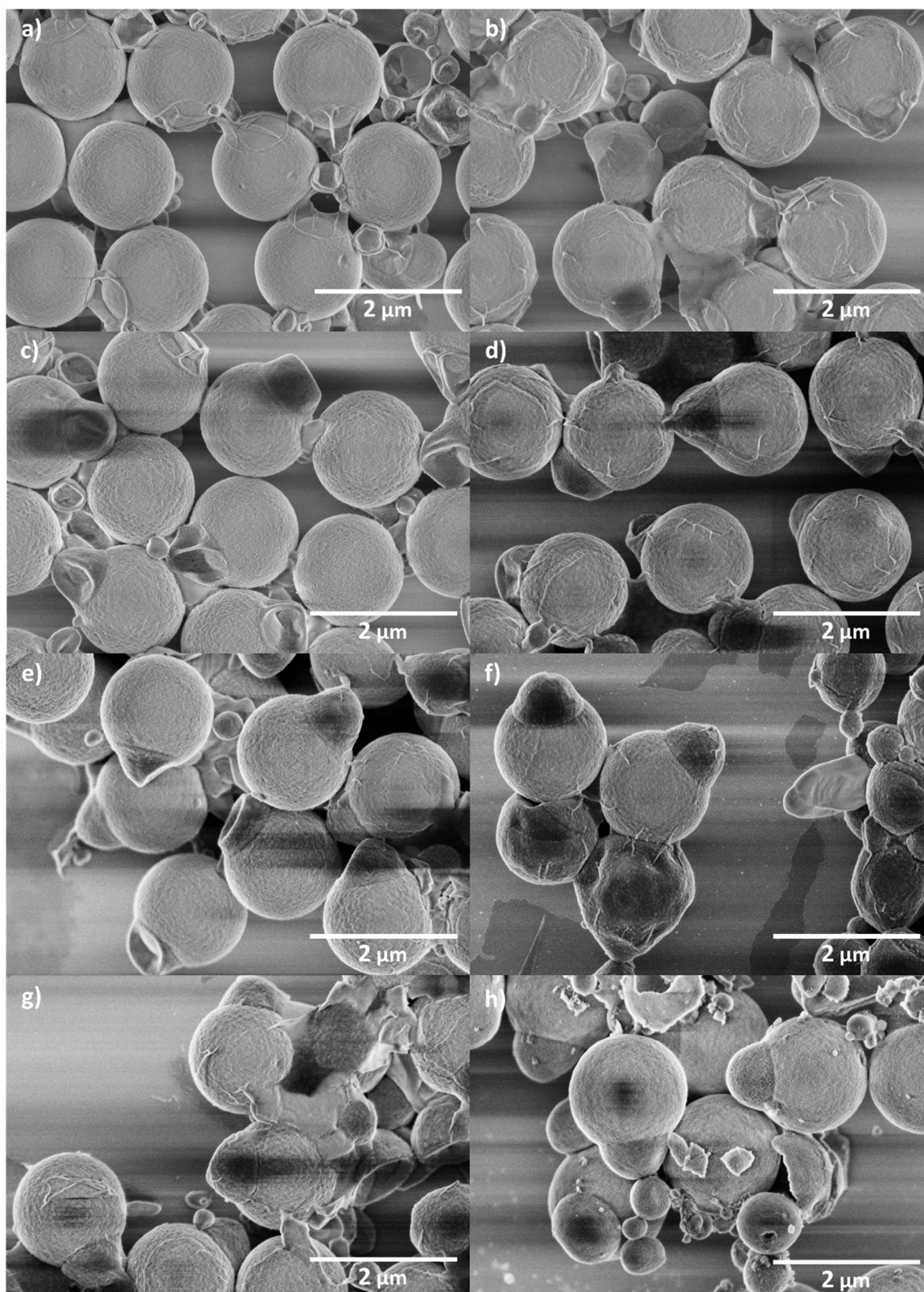


Abbildung 76: REM-Aufnahmen aus der Synthese der **DKS5** Partikel (a) 45 min, (b) 90 min, (c) 150 min, (d) 210 min, (e) 270 min, (f) 330 min, (g) 390 min und (h) 24 h nach Zugabe von NH_4OH und NH_4F