

3. Anorganische Funktionsmaterialien

3.1. Pigmente

3.1.1 Definition und Einteilung

3.1.2 Ökonomische Bedeutung

3.1.3 Gewinnung und Synthese

3.1.4 Katalytische Pigmente

3.1.5 Korrosionsschutzpigmente

3.1.6 Magnetische Pigmente

3.1.7 Farbpigmente

3.1.8 Glanzpigmente

3.1.9 Füller

3.1.1 Definition und Klassifizierung

Definition

Anorganische Pigmente (lat: pigmentum = Malerfarbe) bestehen aus Mikro- oder Nanopartikeln, welche in dem Anwendungssystem (Suspensionsmittel) praktisch unlöslich sind

Klassifizierung

<u>Anwendungsgebiet</u>	<u>Beispiel</u>	<u>Abschnitt</u>
1. Katalytische Pigmente	TiO ₂	3.1.4
2. Korrosionsschutzpigmente	Pb ₃ O ₄	3.1.5
3. Magnetische Pigmente	Fe ₃ O ₄	3.1.6
4. Farbpigmente	CoAl ₂ O ₄	3.1.7
5. Glanzpigmente	TiO ₂ auf Mica	3.1.8
6. Lumineszenzpigmente	ZnS:Ag	3.2.
7. Füller	SiO ₂	3.1.9
8. Flame Retardants	MgO	

3.1.2 Ökonomische Bedeutung

Produktion anorganischer Pigmente in 1995

	1995	2006
World	$4.85 \cdot 10^6 \text{ t} \Rightarrow 13 \cdot 10^9 \text{ \$}$	$7.4 \cdot 10^6 \text{ t} \Rightarrow 18 \cdot 10^9 \text{ \$}$
Germany	$2.0 \cdot 10^6 \text{ t}$	

Pigment	Anteil	Anwendungsgebiete
TiO ₂	66% ($3.2 \cdot 10^6 \text{ t}$)	Weißpigment, Katalyse, Schutzpigment
Fe ₂ O ₃	14%	Rotpigment, Magnetpigment
Carbon Black	10%	Schwarzpigment
ZnS/BaSO ₄	4%	Weißpigment
Chromate	3%	Gelbpigment, Schutzpigment
Cr ₂ O ₃	1%	Grünpigment
Me ^I [Fe ^{II} Fe ^{III} (CN) ₆]·H ₂ O	< 0.5%	Blaupigment
Ultramarin	< 0.5%	Blaupigment

3.1.3 Gewinnung und Synthese

TiO₂

Vorkommen in der Natur

FeTiO₃ Ilmenit

TiO₂ Rutil, Anatas

(beide mit Fe₂O₃ und Fe₃O₄ verunreinigt)



Abbau + Mahlprozess



Aufschlämmung +

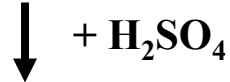
Magnetische Trennung



Angereichertes Erz

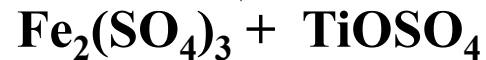
Sulfatprozess

Ilmenit

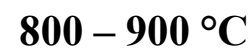
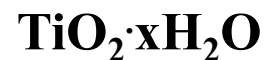
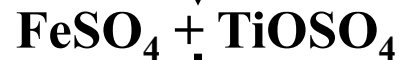


Sulfatkuchen

↓ Auslaugen

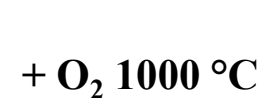
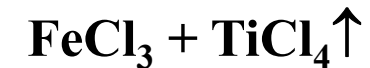


↓ Reduktion



Chloridprozess

Rutil



3.1.3 Gewinnung und Synthese

Fe₂O₃ und Fe₃O₄

Vorkommen in der Natur

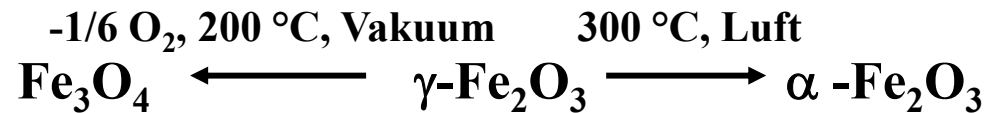
α-Fe₂O₃

Hämatit

Fe₃O₄

Magnetit

Stabilität des metastabilen γ-Fe₂O₃

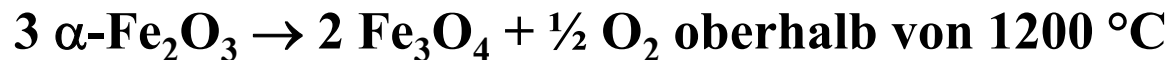
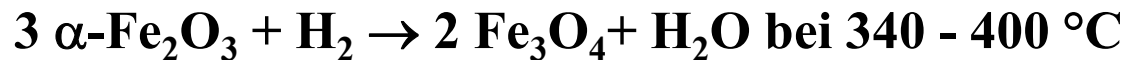


Synthese der Eisenoxidpigmente (ausgehend von FeSO₄)

- α-Fe₂O₃ (rot-braun, antiferromagnetisch, Korundstruktur)



- Fe₃O₄ (schwarz, ferrimagnetisch, inverser Spinell: [Fe^{III}]_T[Fe^{II}Fe^{III}]_OO₄)



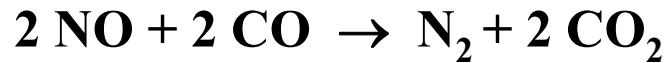
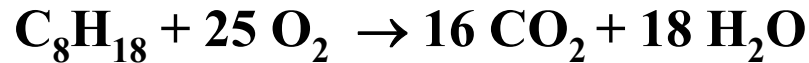
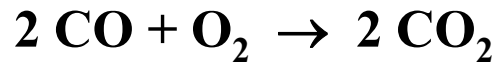
- γ-Fe₂O₃ (braun, ferromagnetisch, inverser Spinell: [Fe^{III}]_T[_{0.33}Fe^{III}_{1.67}]_OO₄)



3.1.4 Katalytische Pigmente

Heterogene Katalyse

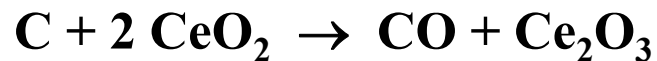
Autokatalysator Pd/Pt-Pigment
auf keramischen Substrat



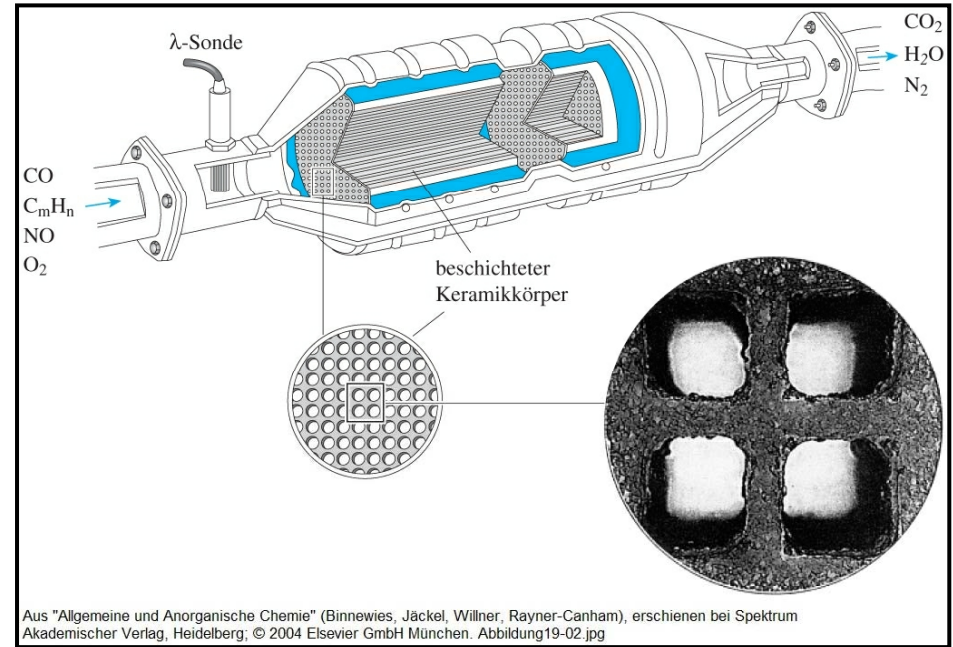
Sauerstoffregulation durch CeO_2



Verbrennung von Ruß durch CeO_2



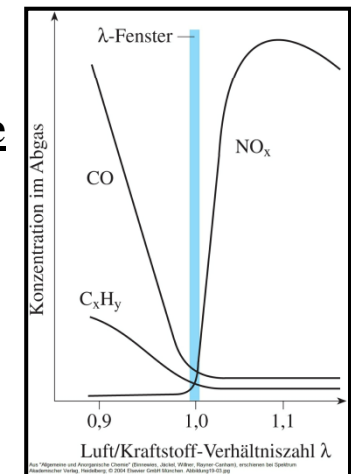
(Dieselfahrzeuge, Peugeot + Rhodia)



Sauerstoffmessung mittels der λ-Sonde

Elektrochemische Kette zur Messung
des O₂-Partialdruckes im Katalysator

⇒ Sauerstoffionenleiter $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$

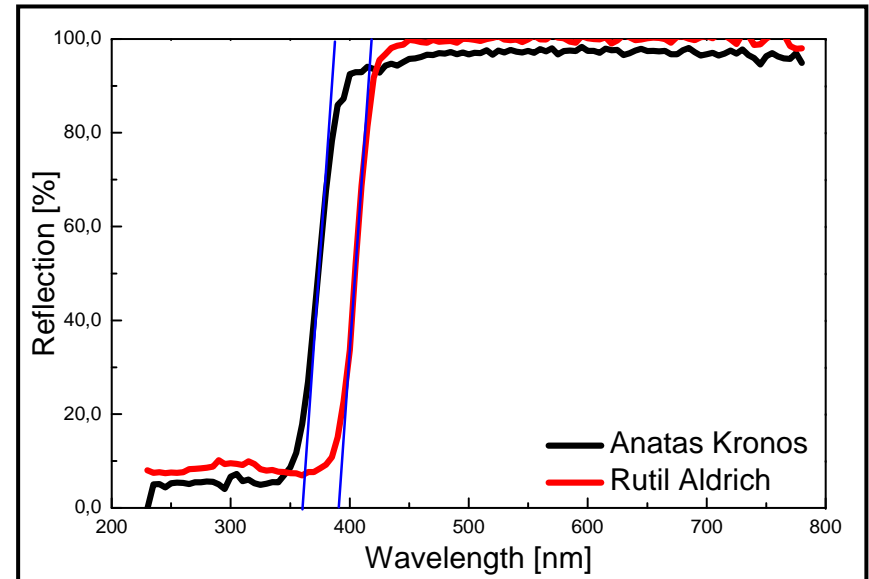


3.1.4 Katalytische Pigmente

UV-Absorption und Photochemie

⇒ **TiO₂ Pigmente**

Modifikation	E_g [eV]	E_g [nm]	n
Anatas	3.5	360	2.55
Rutil	3.2	390	2.79

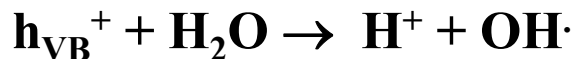
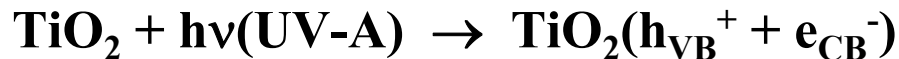


1. UV-Absorption (Schutzpigment)

⇒ **Anwendung von Rutil in Sonnenschutzcremes, Fensterrahmen, Plastiktüten.....**

2. Photochemie

⇒ **Anwendung von Anatas zur Wasser- und Oberflächenreinigung**



3.1.5 Korrosionsschutzpigmente

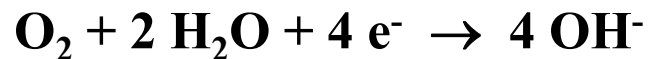
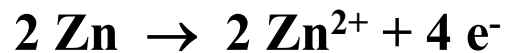
Als Korrosion (lat.: corrodere = zernagen) bezeichnet man die Zersetzung wirtschaftlich bedeutender Materialien

Gegenmaßnahme: Beschichtung wertvoller Materialien mit Schutzpigmenten

1. Kathodischer Schutz (Aufbringung reduzierend wirkender Pigmente)

Anwendung von Zn auf Fe-Blechen

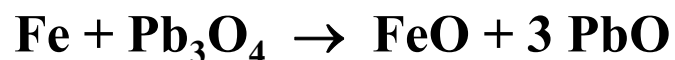
Oxidation des unedleren Metalls gemäß



2. Passivierung (Bildung von diffusionsdichten Oxidschutzschichten)

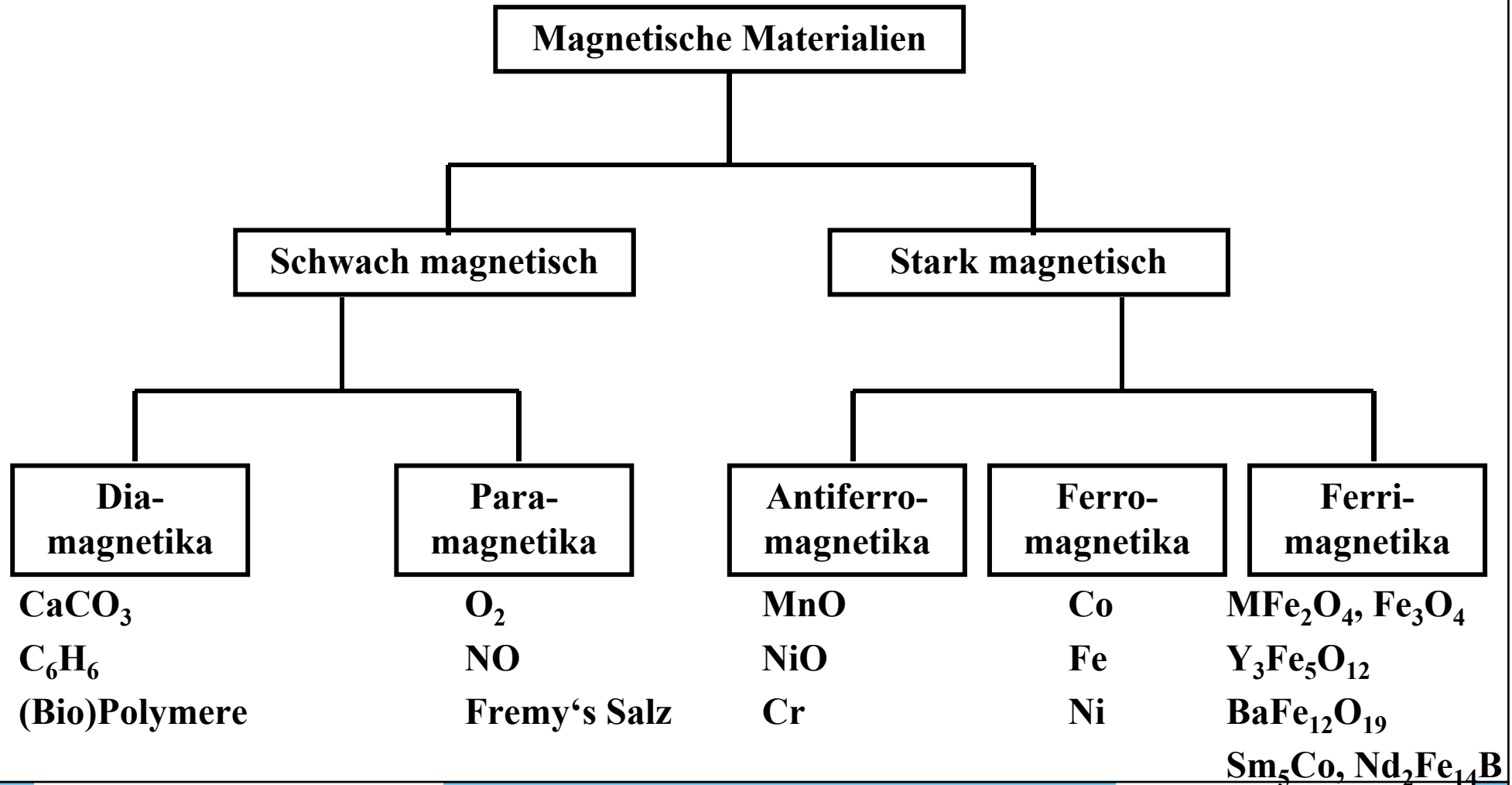
Anwendung von Pb_3O_4 ($\text{Pb}^{\text{II}}_2[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4]$), Ca_2PbO_4 , oder PbCrO_4

Oxidation des Metalls an der Grenzschicht gemäß



3.1.6 Magnetische Pigmente

Einteilung magnetischer Materialien



3.1.6 Magnetische Pigmente

Magnetische Pigmente werden zur Informationsspeicherung in Magnet- bzw. Tonbändern eingesetzt (magnetic audio or video tapes)

Welche Bedingungen muss ein magnetisches Pigment erfüllen?

- 1. Kooperativer Magnetismus (Fähigkeit zur permanenten Magnetisierung M)**
 - ferromagnetisch: Fe, CrO₂, γ -Fe₂O₃
 - ferrimagnetisch: Fe₃O₄
 - hohe Remanenz (Restmagnetisierung nach Abschalten des Magnetfeldes)
 - nadelförmige Partikel (Ausrichtung im Magnetfeld)
- 2. Kein Verlust der Magnetisierung M durch Erwärmung des Magnetbandes**
 - Hohe Curie- bzw. Néel-Temperatur
- 3. Gutes Signal/Rausch-Verhältnis**
 - Pigment mit möglichst kleiner Partikelgröße (einheitliche Domäne/Partikel)
- 4. Möglichkeit zur vollständigen Löschung der Magnetisierung**
 - Mittlere Koerzitivfeldstärke H_c (erforderliche Feldstärke zur Entmagnetisierung der Partikel)

3.1.6 Magnetische Pigmente

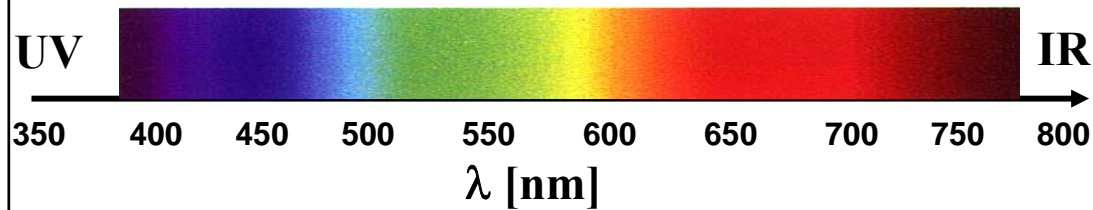
Typische Eigenschaften magnetischer Pigmente für Magnetbänder

Pigment	Anwendung	Teilchenlänge [μm]	Spezifische Oberfläche [m^2/g]	Koerzitivfeldstärke [kA/m]	Sättigungsmagnetisierung M_S/δ [$\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$]	M_R/M_S
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Studio radio tapes	0.40	17 – 20	23 – 27	85 – 92	0.80 – 0.85
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Kassetten IEC I	0.35	20 – 25	27 – 30	87 - 92	0.80 – 0.90
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Co-coated)	Kassetten IEC II	0.30	30 – 40	52 – 57	94 - 98	0.85 – 0.92
Fe (metallisch)	8 mm Video	0.25	50 - 60	115 - 127	130 - 160	0.85 – 0.90

3.1.7 Farbpigmente

Ursache der Farbigkeit: Selektive Absorption im sichtbaren Spektralbereich

⇒ subtraktive Farbmischung, d.h. durch Farbfilterung



⇒ Gelb



⇒ Magenta



⇒ Cyan



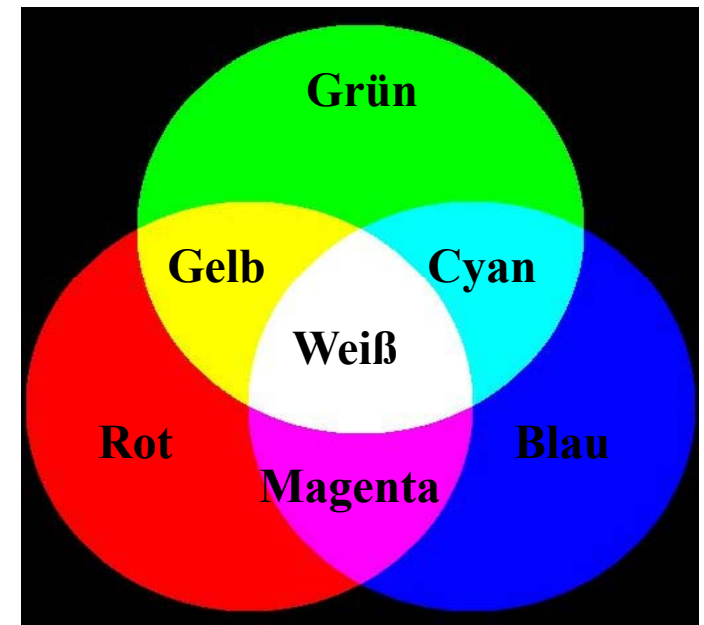
⇒ Rot



⇒ Grün



⇒ Blau



Malerei, Farbdrucker

3.1.7 Farbpigmente

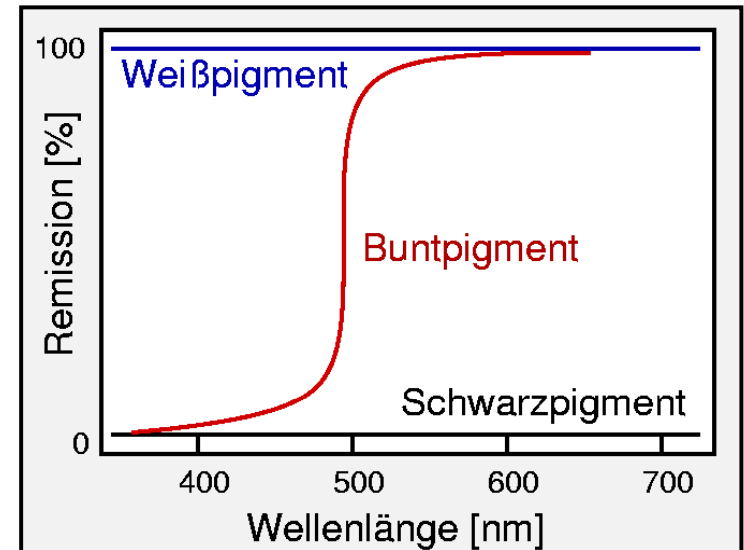
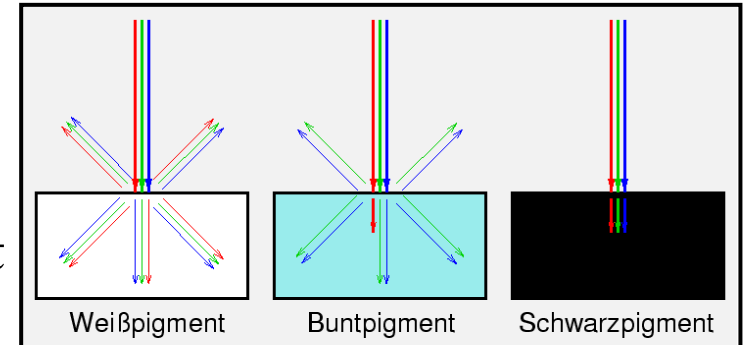
Allgemeine Anforderung

Technisch gewünscht

- **Hohe Sättigung: Hohe Absorptionsstärke**
- **Hohes Deckvermögen: Hoher Brechungsindex**
- **Hohe Lichtechtheit: (Photo)Chemische Stabilität**
- **Ökologische Unbedenklichkeit**

Konsequenz

- **Erlaubte optische Übergänge**
 - VB-LB Übergänge: CdS
 - CT-Übergänge: CrO_4^{2-} , MnO_4^-
 - Intervallenz-Übergänge (MMCT): $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
 - 3d-3d-Übergänge: Co^{2+}
 - 4f-5d-Übergänge: Ce^{3+}
- **Hohe Dichte**
- **Anorganische Materialien**



3.1.7 Farbpigmente

Chemische Zusammensetzung moderner Farbpigmente

Weißpigmente

$\text{PbCO}_3\text{-Pb(OH)}_2$	Bleiweiß
ZnO	Zinkweiß
TiO_2	Titanweiß
BaSO_4	Bariumsulfat
Sb_2O_3	Antimonweiß

Blaupigmente

$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$	Ultramarin
CoAl_2O_4	Thenard's Blau
$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Berliner Blau

Grünpigmente

Cr_2O_3	Chromgrün
ZnCo_2O_4	Rinmann's Grün

Gelbpigmente

CdS	Cadmiumgelb
PbCrO_4	Chromgelb
FeO(OH)	Lepidokrokit
$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$	Antimongelb
BiVO_4	Bismutvanadat
$\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Kobaltgelb

Rotpigmente

HgS	Zinnober
Fe_2O_3	Oxidrot
Pb_3O_4	Mennige
$\text{PbCrO}_4\cdot\text{PbO}$	Chromorange
CdS-HgS	Cadmiumzinnober
LaTaON_2	Lanthantantaloxynitrid

Anwendungen: Anstrichfarbe, Künstlerfarbe, Porzellanfarbe, Kunststoffeinfärbung

3.1.7 Farbpigmente

Technische Anwendungen

- **Farben** ⇒ **Mikropartikuläre Pigmente (streuend)**

Malerei

Anstriche

Gefärbte Kunststoffe (Reifen, Plastik)



- **Farbfilter** ⇒ **Nanopartikuläre Pigmente (nicht streuend)**

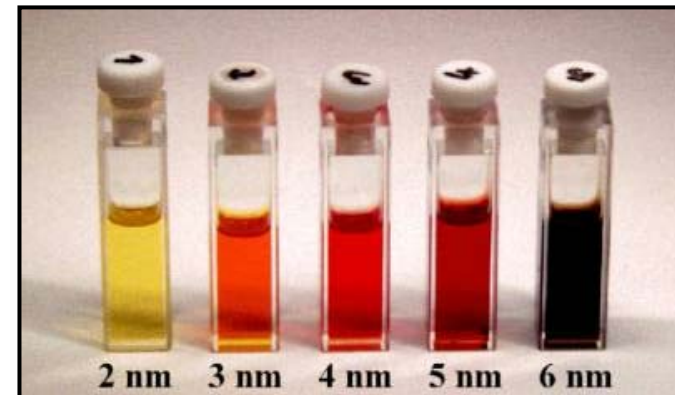
Glühlampen

Fluoreszenzlampen

Kathodenstrahlröhren

Plasmafernseher

LCDs



Größenabhängigkeit der Farbe
von CdSe-Nanopartikel

3.1.7 Farbpigmente

Technische Anwendungen

Farbfilter auf Lichtquellen: Dekolampen, IR-A Strahler, Brems- und Rücklichter

Schematischer Aufbau des Farbfilters

Glas
SiO ₂ -Haftschicht
Fe ₂ O ₃ -Nanopigment
Polymerlack



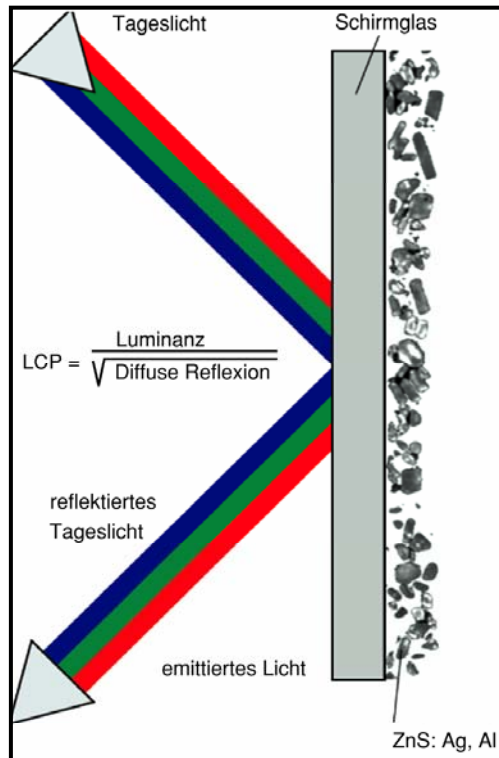
3.1.7 Farbpigmente

Technische Anwendungen

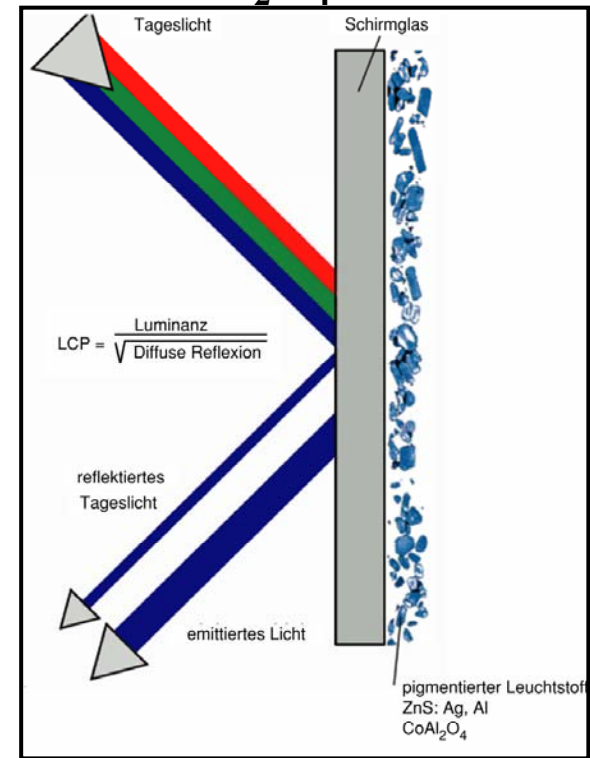
Kontrastverstärkung in Kathodenstrahlröhren

$$LCP = \frac{L}{\sqrt{R}}$$

ohne Farbfilter



mit CoAl_2O_4 Farbfilter

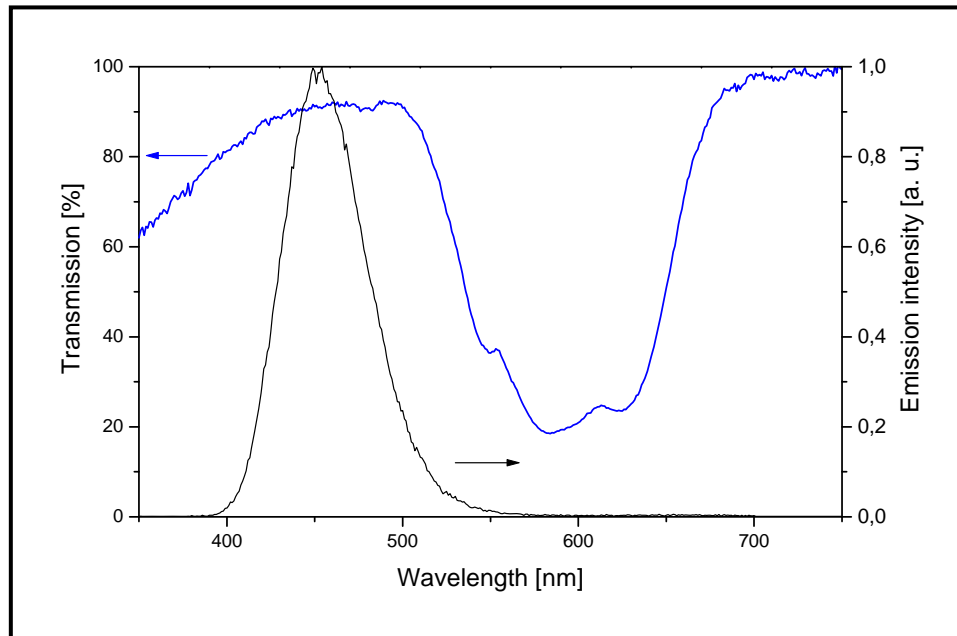


3.1.7 Farbpigmente

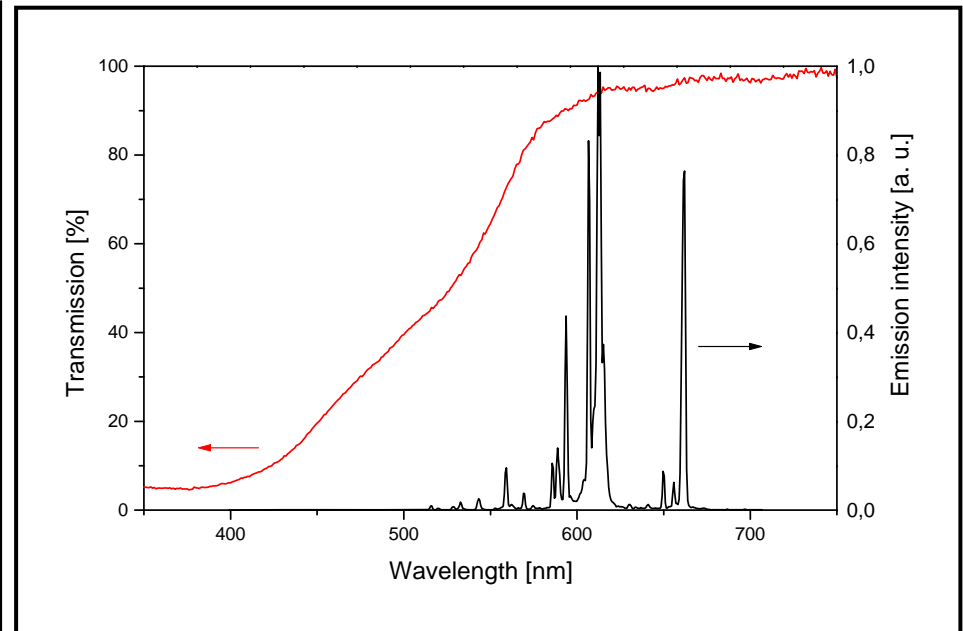
Technische Anwendungen

Emissions- und Reflexionsspektrum der Pigmente in Kathodenstrahlröhren

CoAl₂O₄ für Blau (ZnS:Ag)



Fe₂O₃ für Rot (Y₂O₂S:Eu)



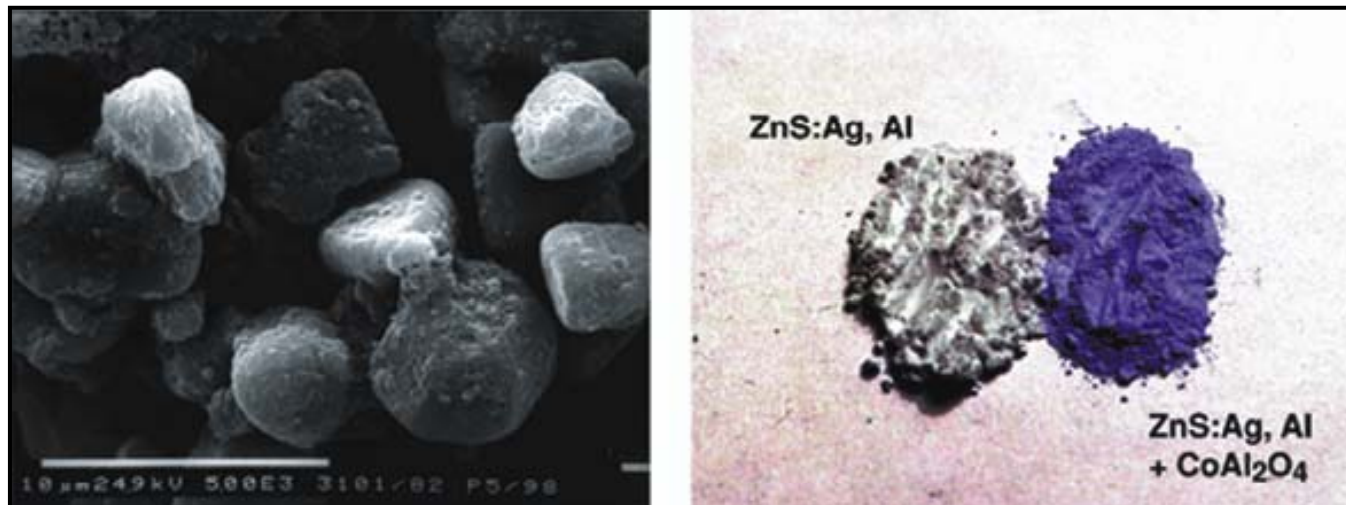
3.1.7 Farbpigmente

Technische Anwendungen: Pigmentierung von ZnS:Ag mit CoAl_2O_4

Vorgehen

- Co-Präzipitation von Co^{2+} und Al^{3+} durch Hydrolyse von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ in wässriger Lösung
- Kalzinierung: Hydroxidgemisch $\rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (Thenard's Blau – ein Spinell)

Nanoskalige Pigmentpartikel bilden sich auf den mikroskaligen Leuchtstoffpartikeln



3. Anorganische Funktionsmaterialien

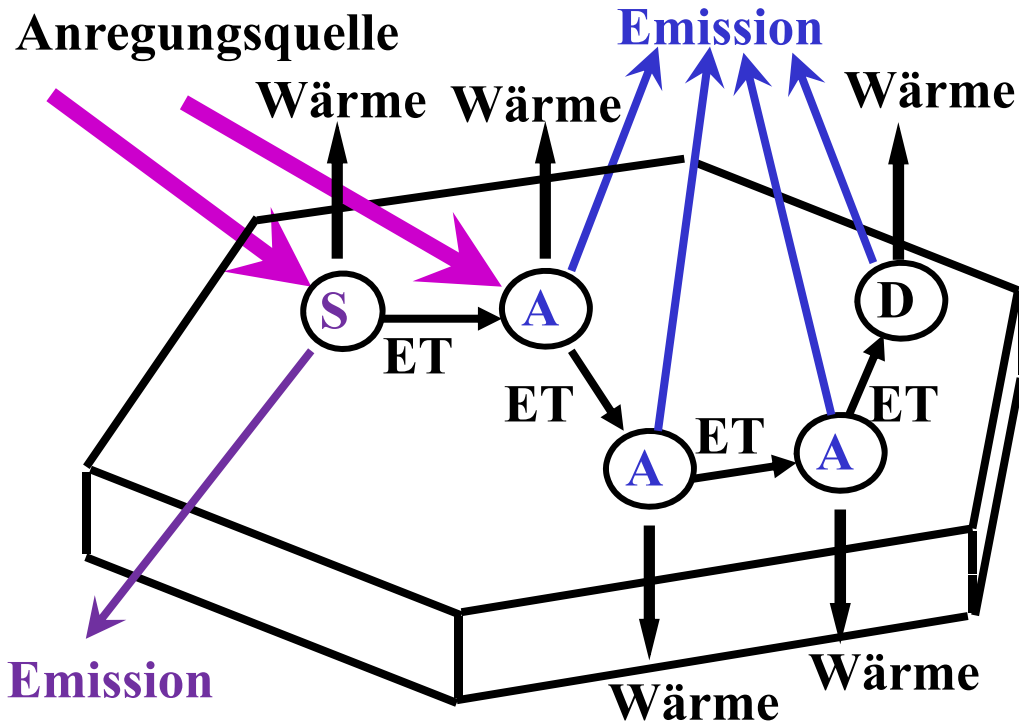
3.2 Leuchtstoffe (Leuchtpigmente)

- 3.2.1 Funktionsweise
- 3.2.2 Zusammensetzung
- 3.2.3 Synthese von Leuchtstoffen
- 3.2.4 Anwendungsgebiete
- 3.2.5 Verarbeitung von Leuchtstoffen
- 3.2.6 Degradation
- 3.2.7 Teilchenbeschichtung
- 3.2.8 Recycling
- 3.2.9 Nanoskalige Leuchtstoffe
- 3.2.10 Nitridische Leuchtstoffe

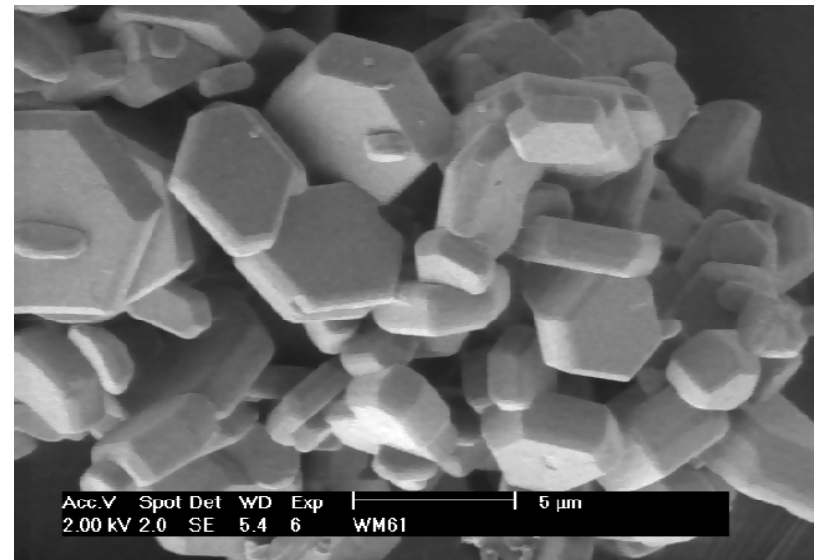
3.2.1 Funktionsweise

Fundamentale Schritte

- 1. Anregung: Absorption von Energy von einer externen Quelle
- 2. Energietransfer: Zu aktivatoren oder Defekten (Speicherung)
- 3. Relaxation: Strahlend: Emission (Lumineszenz) → Leuchtstoffe
Nicht-strahlend: Wärme (Phononen) → Pigmente



REM Aufnahme von $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$



Mittlere Partikelgröße ~ 1 - 10 μm

Energietransfer (ET) findet vor dem Emissionsprozess häufig statt

3.2.2 Zusammensetzung

Leuchtstoff = Wirtsgitter + Dotierungen + Verunreinigungen + Defekte

1 Wirtsgitter = Halogenide, Oxide, Sulfide, Nitride, Phosphide, **18**

Dotierungen = Aktivatoren/Sensibilis. = RE-Ionen, ÜM-Ionen, s²-Ionen

1																	2	1					
1																	2	1					
H																	He						
2																	13	14	15	16	17	2	2
3	4											5	6	7	8	9	10	2					
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne						
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	3					
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar						
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	4					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	5					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	6					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111							7						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg													
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	6						
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	7						
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

3.2.2 Zusammensetzung

Dotierungen

- | | | |
|---|--|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Aktivatoren<ul style="list-style-type: none">– Lanthanoidionen– Übergangsmetallionen– s^2-Ionen | Beispiele
$\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
$\text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ | opt. Übergang
$4f - 5d; 4f - 4f$
$3d - 3d$
$ns^x - ns^{x-1}np^1$ |
| <ul style="list-style-type: none">• Sensibilisatoren<ul style="list-style-type: none">– Lanthanoidionen– komplexe Anionen | Ce^{3+}
VO_4^{3-} | $4f^1 - 5d^1$
Charge-Transfer |

Verunreinigungen

- | | |
|-------------------------------|--|
| • Übergangsmetallionen | $\text{Co}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ (konkurrierende Absorption) |
| • Lanthanoidionen | Eu^{3+} in Tb^{3+} Leuchtstoffen (Energietransfer) |
| • Flussmittelreste | $\text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{BO}_3^{3-}, \dots$ (Defekte) |

3.2.2 Zusammensetzung

Defekte

Typen

- **Fehlstellen: Anionen- oder Kationenfehlstellen "Vacancies" V_K , V_A**
- **Ionen auf Zwischengitterplätzen "Interstitials"**

Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften

- **Afterglow (Nachleuchten)**
- **Quenching der Lumineszenz**
 - konkurrierende Absorption
 - Energietransfer zu Defekten
 - + nicht-strahlende Relaxation
 - Re-absorption der Emission
- **Farbpunktverschiebung**
- **Stabilitätsreduktion**
 - **Bildung von Farbzentren durch Elektroneneinfang**

3.2.2 Zusammensetzung

Abweichung von der idealen Zusammensetzung: Verlustmechanismen

1. The absorbed energy does not reach the activator ion (η_{Transfer})
 - a) Competitive absorption
 - b) ET to defects or non-luminescent impurity ions
 - c) Excited state absorption (ESA)
 - d) Auger processes

2. The absorbed energy reaches the activator ion, but non-radiative channels exist at the cost of radiative return to the ground state (η_{Act})
 - a) Crossing of excited and ground state parabola
 - b) Multi-phonon relaxation (MPR)
 - c) Cross-relaxation (CR)
 - d) Photoionisation (PI)
 - e) Energy transfer to quenching sites $\eta_{\text{ET}} = f(\text{spectral overlap, } p, T, \dots)$

3. Emitted radiation is re-absorbed by the luminescent material (η_{Esc})
 - a) Self-absorption due to spectral overlap between excitation and emission band
 - b) Additional absorption bands due to degradation of the material, e.g. by colour centre formation

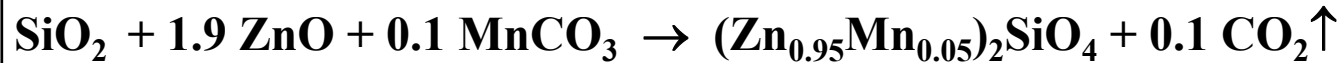
3.2.3 Synthese von Leuchtstoffen

Keramische Methode: Allgemeiner Ablauf (siehe auch Kap. 2.1)

1. Gewinnung bzw. Einkauf und Reinigung der Edukte
2. Homogenisierung der Edukte
3. Vorsintern
4. Sintern
5. Waschen
6. Mahlen
7. Ggf. thermische Nachbehandlung
8. Fraktionierung („Binning“)

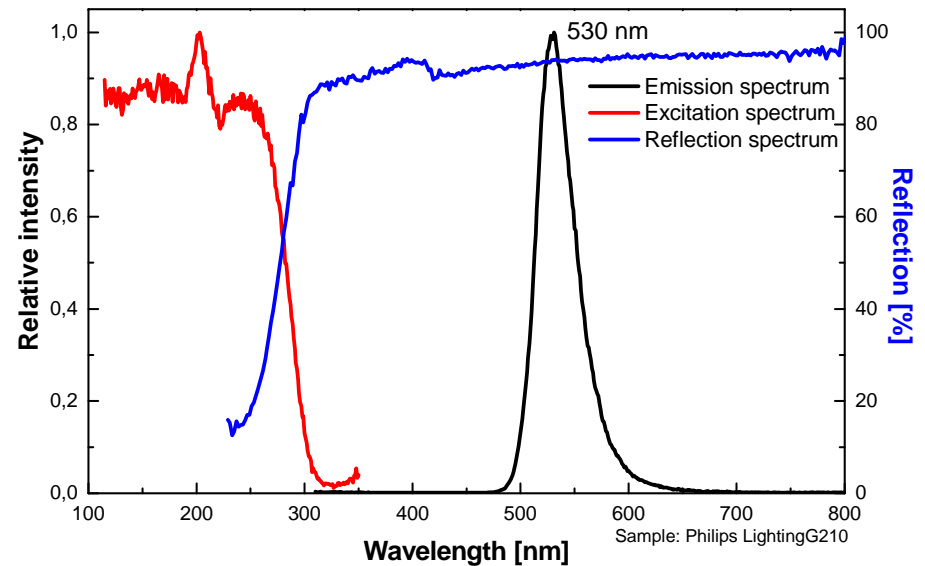
3.2.3 Synthese von Leuchtstoffen

Keramische Methode: am Beispiel der Synthese von $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$



Syntheseablauf

- (Metall)gehalt der Edukte bestimmen
- Edukte in Wasser oder Ethanol suspendieren
- 10 Minuten Ultraschall-Bad Behandlung
- Einengen am Rotationsverdampfer
- Rückstand bei 100 °C trocknen
- 2 h unter Stickstoff /Wasserstoff (5%) bei 1200 °C sintern (Flussmittel NH_4Cl)
- Mörsern
- Sieben



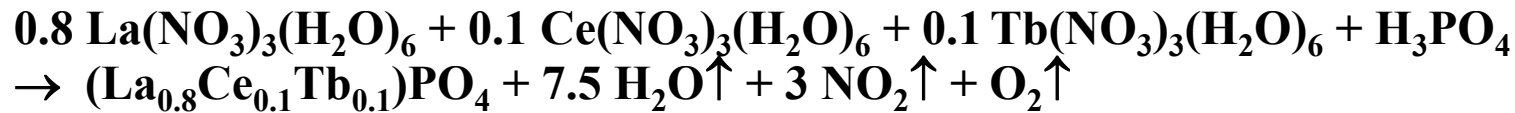
3.2.3 Synthese von Leuchtstoffen

Precursor Methode: Allgemeiner Ablauf

- 1. Herstellung einer Precursor-Lösung**
- 2. Fällung als Hydroxide, Carbonate, Sulfate, Phosphate, ...**
- 3. Aufarbeiten des Fällungsproduktes**
- 4. Sintern: Umsetzung zum Produkt**
- 5. Sintern: Kristallisation**
- 6. Mahlen**
- 7. Fraktionieren**

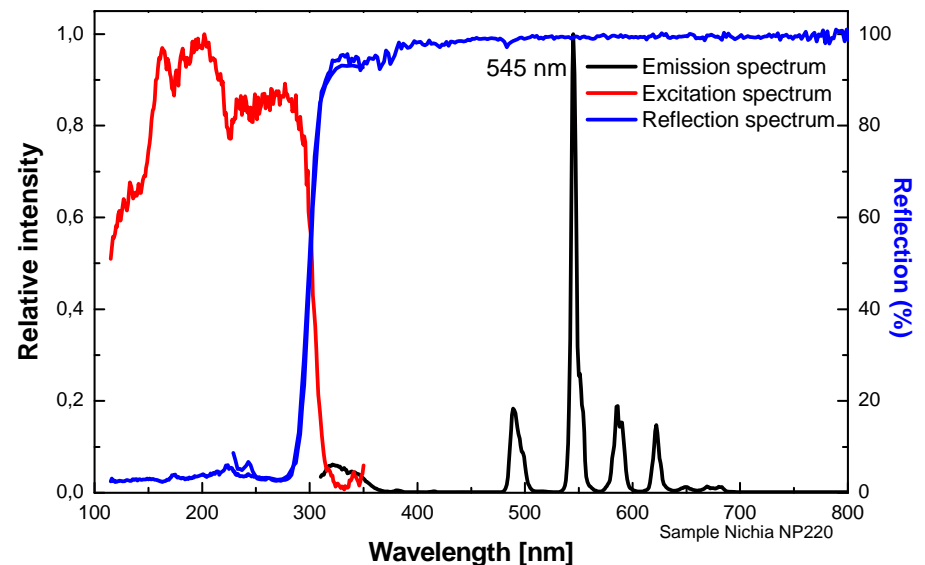
3.2.3 Synthese von Leuchtstoffen

Precursor Methode: Synthese von $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$



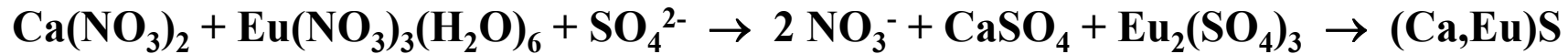
Syntheseablauf

- Nitrate in H_2O lösen
- Phosphorsäure hinzugeben + über Nacht rühren
- Einengen am Rotationsverdampfer
- 2 h bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ unter CO sintern
- LiF zugeben und mörsern
- 2 h bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ unter CO sintern
- In 4 h auf RT abkühlen lassen
- Leuchtstoff in verd. HNO_3 waschen
- absaugen, säurefrei waschen
- Bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ trocknen
- Mörsern und sieben



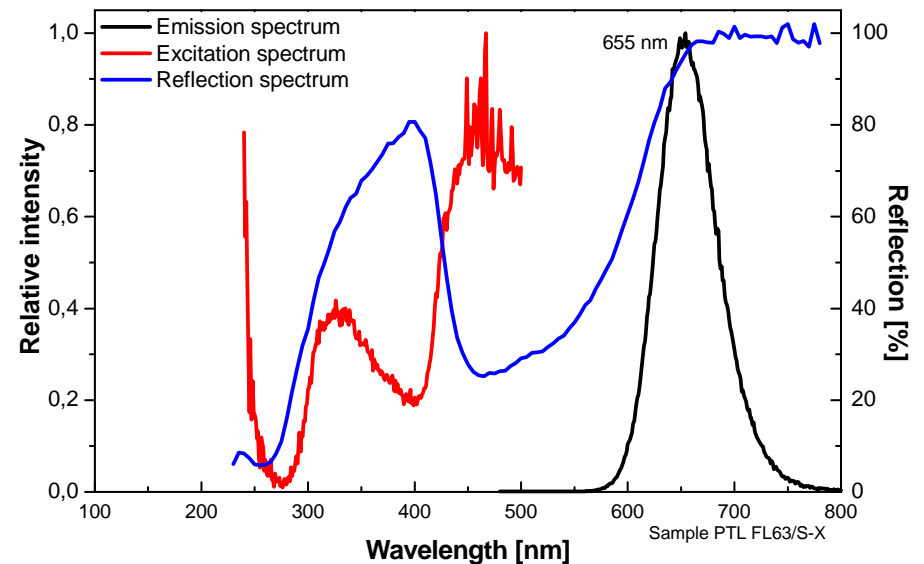
3.2.3 Synthese von Leuchtstoffen

Precursor Methode: Synthese von CaS:Eu



Syntheseablauf

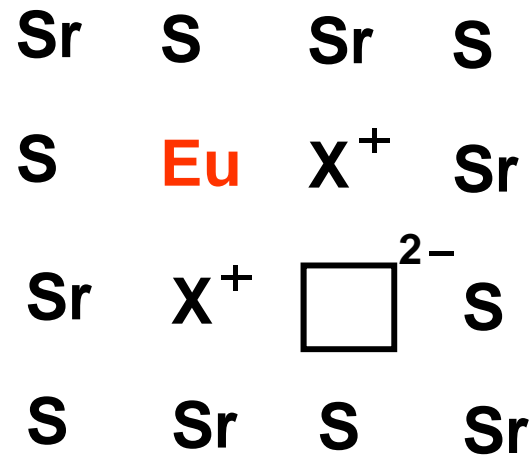
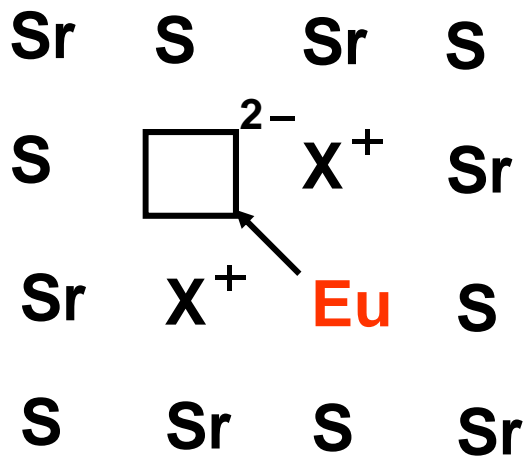
- Nitrate in H₂O lösen
- Fällung als Sulfate
- Waschen
- 2 h bei 500 °C an Luft sintern
- 24 h bei 1000 °C unter N₂/H₂/H₂S sintern
- NH₄I zugeben und mörsern
- 4 h bei 1100 °C unter N₂ sintern
- Mahlen in Cyclohexan
- Absaugen
- Trocknen
- Mörsern und sieben



3.2.3 Synthese von Leuchtstoffen

Effekt eines Halogenid-Flussmittels

- Erhöhung der Eu^{2+} -Ionen Mobilität im Wirtsgitter
- Keine Clusterbildung von Eu^{2+} -Ionen \Rightarrow Reduktion des Konzentrationsquenching



3.2.4 Anwendung von Leuchtstoffen

Technischer Bereich

Beleuchtung

Hg-Niederdrucklampen

Hg-Hochdrucklampen

Ne-Entladungslampen

Xe-Excimerlampen

Anorganische LEDs

OLED Lichtquellen

Bildwiedergabe

Kathodenstrahlröhren

Plasmabildschirme

Elektrolumineszenzbildschirme

(Emissive) LCDs

OLED Bildschirme

Anwendungsbeispiele

Leuchtstoffröhren, Energiesparlampen

Straßenbeleuchtung

Blinkerleuchten

Hintergrundbeleuchtung (Backlighting)

Weiß und farbige LEDs

Flache und flexible Lichtquellen

RGB + S/W Fernseher oder Monitore

RGB + S/W Fernseher

Radarschirme

Monitore

Mobiltelefone, Digitalkameras, Rasierer

3.2.4 Anwendung von Leuchtstoffen

Technischer Bereich

Optische Aufheller

Sicherheitsmarkierungen

Sicherheit

Werbung

Medizin

Zahnmedizin

Astronomie

Biochemie

Analytik

Lithographie

Kosmetik

Wasserreinigung

Anwendungsbeispiele

Farbe, Papier, Kleidung, Waschmittel

Banknoten, Briefmarken, Kreditkarten,
Urkunden + Dokumente

Fluchtwegbeleuchtung

Ne-Entladungslampen

Röntgenfilme, Positronenemissionstomographen

Psoriasislampen, Bilirubinlampen

Zahnkeramiken

EUV/VUV-Verstärker

Fluoreszenzmarker für DNA, RNA, Proteine

Immunoassays

Photokopierer

Sonnenbanklampen

Xe-Excimerlampen

3.2.5 Verarbeitung von Leuchtstoffen

Pulver → Suspension, Paste, Keramik → Leuchtstoffschicht

1. Leuchtstoffpulver → Leuchtstoffsuspension, Druckpaste, Lumin. Keramik

Lösungsmittel

Butylacetat

Destilliertes Wasser

Binder

Nitrocellulose

Polyethylenoxid

Haftungsmittel

Alon-C (Al_2O_3)

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dispersionsmittel

2-Methoxy-1-propanol

Polyacrylsäure

$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$

2. Leuchtstoffsuspension → Leuchtstoffschicht

Bildschirme: Flowcoating

Druckverfahren (Siebdruck, Flexidruck, etc.)

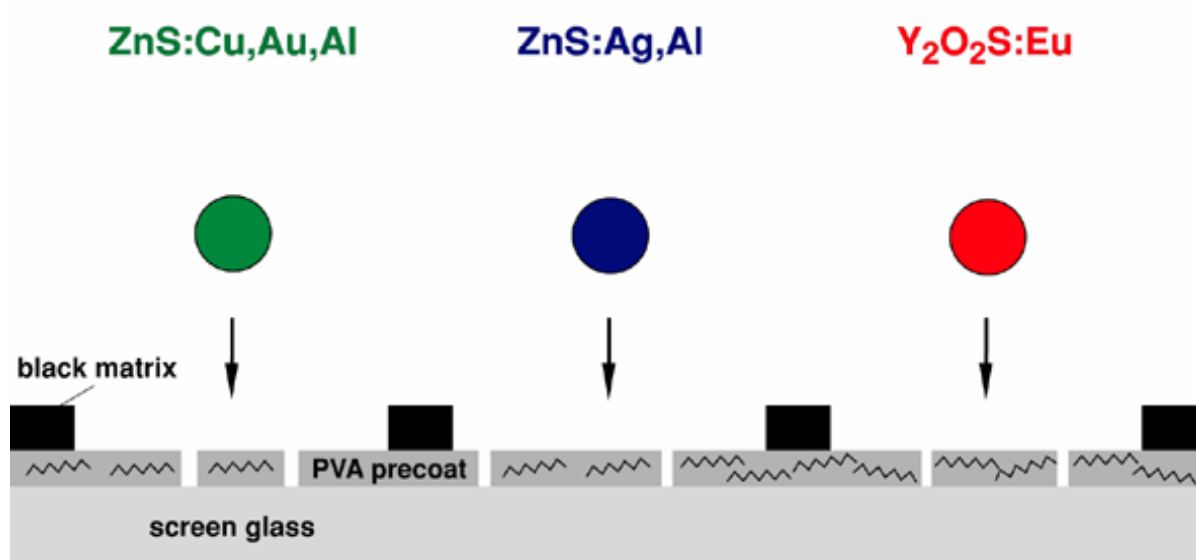
Lichtquellen: Sedimentation

Up-Flushing

Elektrophoretische Beschichtung (EPD)

3.2.5 Verarbeitung von Leuchtstoffen

Flowcoating: Beschichtung von RGB Kathodenstrahlröhren



Prozessablauf

- **Aufbringen**
Leuchtstoffsuspension Grün
- **Belichten**
- **Spülen**
- **Aufbringen**
Leuchtstoffsuspension Blau
- **Belichten**
- **Spülen**
- **Aufbringen**
Leuchtstoffsuspension Rot
- **Belichten**
- **Spülen**



3.2.6 Degradation von Leuchtstoffen

Degradationsmechanismen

Beispiel

- **Thermische Oxidation bzw. Reduktion des Aktivators** $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$
- **Photooxidation bzw. -reduktion des Aktivators** $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$
- **Auflösung/Zersetzung in Suspension** $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$
- **Reaktionen mit der Glaswand** $(\text{Ce,Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$
- **Hg-Aufnahme in Fluoreszenzlampen** $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$
- **Hydrolyse durch Feuchtigkeit** $\text{CaS}:\text{Eu}$

⇒ **Teilchenbeschichtung (Particle Coatings), auch bei Farbpigmenten nützlich**

3.2.7 Teilchenbeschichtungen

Techniken

- **Verkapselung mit Polymeren**
- **Päzipitationsmethoden**
 - **homogen**
 - **nicht homogen**
- **Pigmentierung mit Nanopartikeln**
 - **durch Adhäsion in Suspension**
 - **durch Beimischen zum trockenen Leuchtstoffpulver**
- **Gasphasenabscheidung (Fluidised Bed Chemical Vapour Deposition, FB-CVD)**
 - **Oxidation von Metalloorganen, z.B. $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$**
 - **Abscheidung von Elementen, z. B. diamantartiger Kohlenstoff (DLC)**

3.2.7 Teilchenbeschichtungen

Ablauf einer homogenen Präzipitation zur Teilchenbeschichtung

- **Anfertigung der Phosphorsuspension und pH-Wert Einstellung (puffern)**
- **Auflösen von Vorstufen des Coating-Materials (Nitrate), evtl. Zugabe eines Komplexbildners**
- **Präzipitation**
 - **durch homogene pH-Wert Erhöhung, z.B. Hydrolyse von Harnstoff**
$$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$$
- **Separation**
 - **Filtration**
 - **Zentrifugation**
 - **Sedimentation**
- **Verdichtung der Teilchenbeschichtung**
 - **Kalzination (Hydroxide \rightarrow Oxide)**

3.2.7 Teilchenbeschichtungen

Materialien für die Teilchenbeschichtung

Anforderungen

- Chemische und thermische Stabilität
- Optische Transparenz (→ Hohe Bandlücke)
- Geeigneter isoelektrischer Punkt

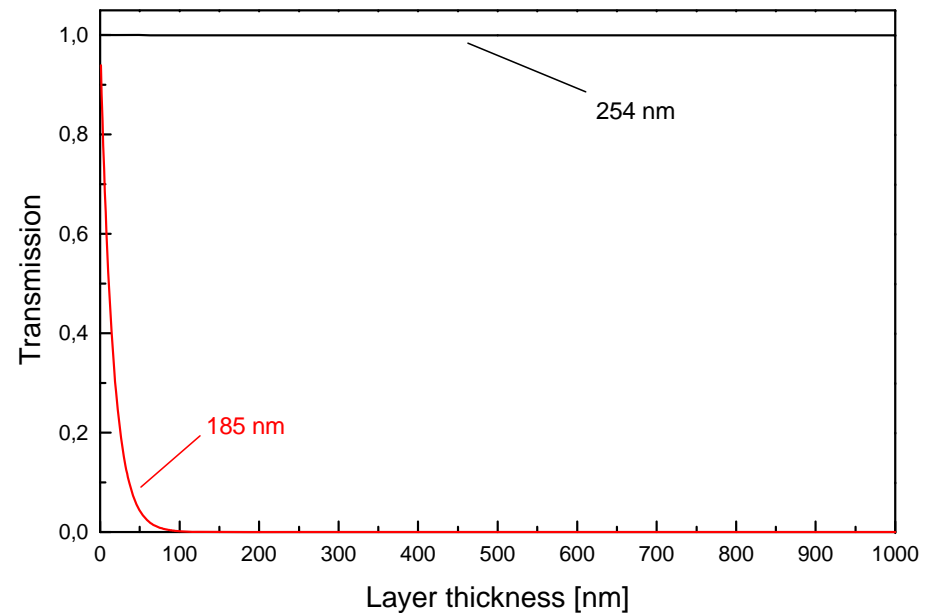
Schutz-Coating Bandlücke [eV]

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 8.7
- LaPO_4 8.6
- SiO_2 8.4
- $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 8.3
- MgO 8.0
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 7.3
- Y_2O_3 5.6
- La_2O_3 5.5
- C (Diamant) 5.4

Farbfilter

- Fe_2O_3 rot
- CoAl_2O_4 blau

Transmission von Y_2O_3 bei 185 und 254 nm



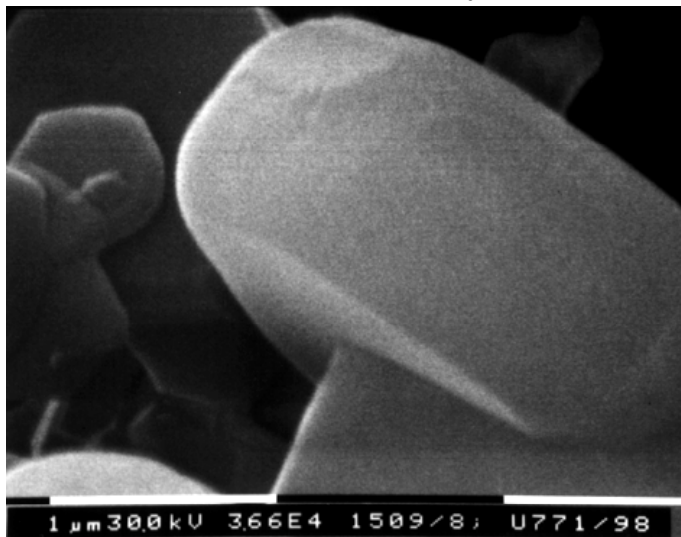
3.2.7 Teilchenbeschichtungen

Anwendungsbeispiel: Beschichtung von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ mit MgO

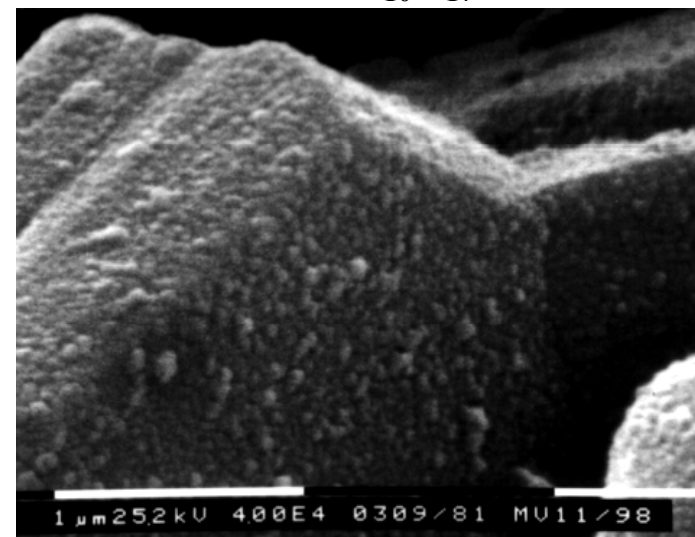
Beschichtungsprozess

- Lösen von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser
 - pH-Wert Erhöhung: $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_4^+$
 - Kalzinieren bei 600°C : $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
- ⇒ **MgO Nanopartikel auf den Leuchtstoffteilchen**

SEM-Bild $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$



SEM-Bild $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (MgO)



3.2.7 Teilchenbeschichtungen

Anwendungsbeispiel: Beschichtung von $\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{:Pb}$ (BSP) mit La_2O_3

Problem: Hydrolyse in Wasser zum Hydroxid

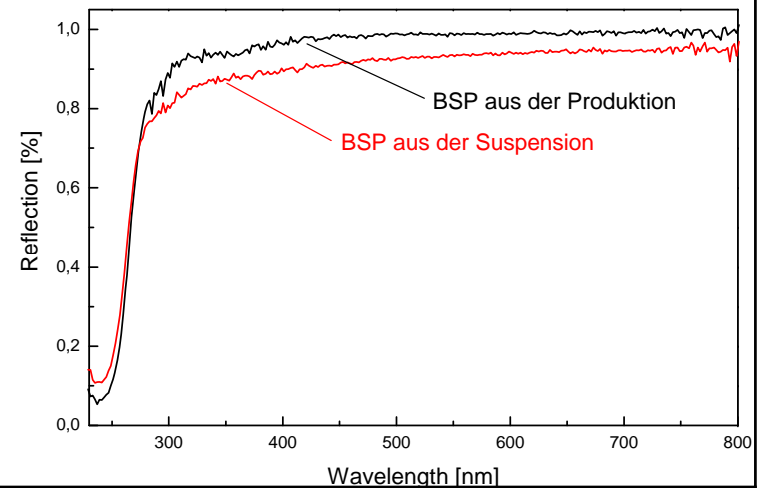
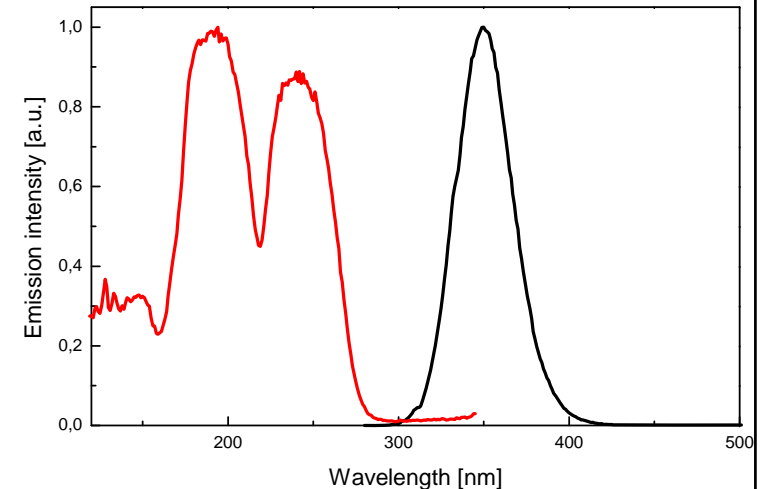
- $\text{BaSi}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 + 2 \text{SiO}_2$
 $\Rightarrow \text{pH } 9 - 10$
- Hydrolyse von Ln^{3+} bei $\text{pH} > 4-5 \rightarrow \text{La(OH)}_3$

Konsequenz

- Oberfläche wird porös
- Aktivator Pb^{2+} wird ausgewaschen
- Beschichtung bei niedrigen pH nicht möglich

Der Beschichtungsprozess

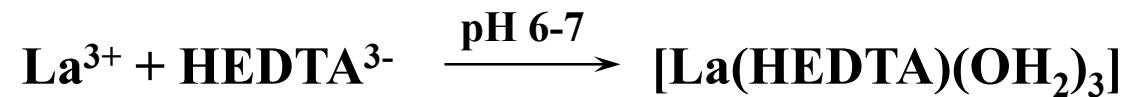
- Neutrale bis alkalische Suspension
- Fällung bei pH 8 - 10
- Maskierung von La^{3+} notwendig



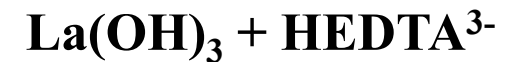
3.2.7 Teilchenbeschichtungen

Anwendungsbeispiel: Beschichtung von $\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{:Pb}$ mit La_2O_3

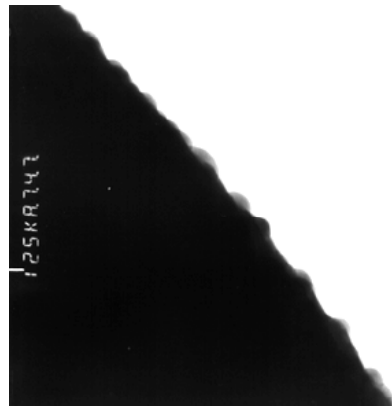
Maskierung von La^{3+} mit EDTA und Fällung im Alkalischen



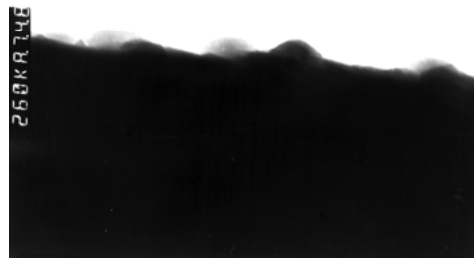
Fällung bei pH 9



- 1) Waschen
- 2) ΔT



TEM-Bild (125000x)



TEM-Bild (260000x)

Oberfläche ist mit La_2O_3 „nanostrukturiert“

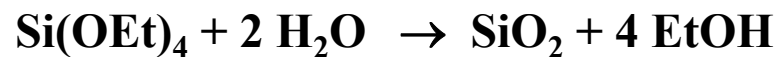
3.2.7 Teilchenbeschichtungen

Anwendungsbeispiel: Beschichtung von SrS:Eu mit SiO₂

SrS ist sehr hydrolyseempfindlich!

⇒ Beschichtung kann nicht in einer wässrigen Suspension durchgeführt werden

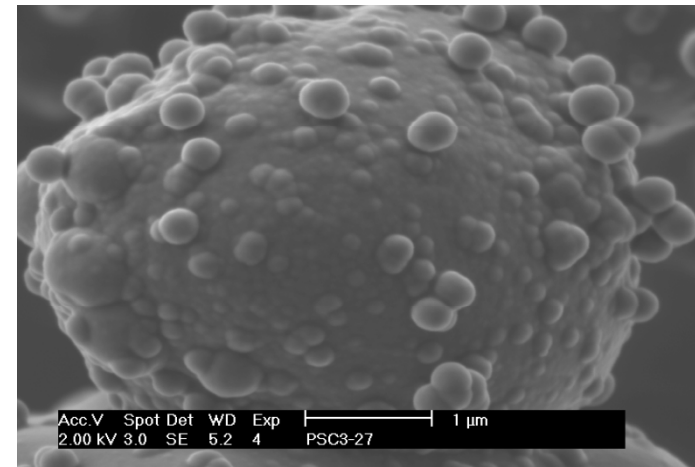
⇒ Beschichtungsprozess in Ethanol oder Propanol



“TEOS”

Die Beschichtung ist diffusionsdicht und erhöht damit die Beständigkeit gegenüber Hydrolyse

Die Beschichtung ist nanostrukturiert und erhöht die Lichtausbeute des Leuchstoffes um ca. 5% durch Brechungsindexanpassung (Entspiegelung)



„Mottenaugenbeschichtung“

3.2.8 Recycling

Fluoreszenzlampen

Aufgrund des recht hohen Preises der seltenen Erden lohnt sich ihre Wiedergewinnung (Y_2O_3 : 150 €/kg, Lu_2O_3 : 900 €/kg, Eu_2O_3 , Tb_4O_7 : ~ 1200 €/kg “Stand 2010”)
⇒ Recycling von Leuchtstofflampen (Röhren und Energiesparlampen)

Vorgehen

1. Entfernung der Al- oder Kunststoffkappen samt Elektroden
2. Auswaschen des Leuchtstoffes
3. Entfernen des Hg durch Sublimation
4. Aufarbeiten des Leuchtstoffes

Halophosphate

⇒ Entsorgung

Trichromatische Leuchtstoffmischungen

⇒ Direkte Wiederverwendung oder Rückgewinnung der seltenen Erden mittels Aufschlussverfahren

3.2.8 Recycling

Fluoreszenzlampen

Zurzeit werden in Deutschland rund 100 Millionen Entladungslampen eingesetzt. Darum besitzt das Recycling im Hinblick auf den Quecksilbergehalt eine hohe Umweltrelevanz:

Quecksilbergehalt in gebrauchten Entladungslampen

- Standard-Leuchtstoffröhren < 15.0 mg
- Einschicht-Dreibanden-Leuchtstoffröhren < 7.5 mg
- Kompaktleuchtstofflampen < 7.0 mg
- Hochdruck-Entladungslampen < 30.0 mg
- Spezialstrahler 1.5 g

Hg diffundiert vor allem in das Lampenglas hinein (im Austausch gegen Na)

⇒ Der Quecksilbergehalt im aufbereiteten Glas gebrauchter Leuchtstofflampen liegt in der Regel zwischen 4 und 6 mg/kg Glas

3.2.9 Nanoskalige Leuchtstoffe

Leuchtstoffe mit einer mittleren Partikelgröße zwischen 1 und 100 nm

Anwendungen nanoskaliger Leuchtstoffe

1. Transparente Dispersionen, Schichten und Konverterkeramiken
2. Sicherheitsmarkierungen (Banknoten)
3. Farbkonverter in ILEDs und OLEDs
4. Luminophore in Fluoreszenzlampen
5. Emissive Bildschirme (CRTs, PDPs, emissive LCDs)

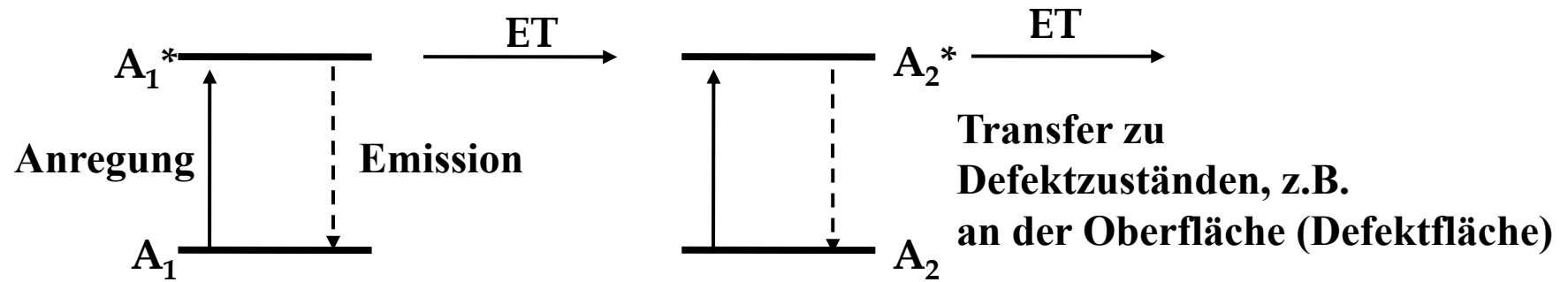
Probleme in der Anwendung

- Plasma-Leuchtstoff-Wechselwirkung (Ar^+ , Ne^+ , Xe^+ , e^-)
- Hg/Hg⁺-Aufnahme
- Chemische Stabilität in Suspension
- Agglomeration in Suspension
- Adsorption von Kohlenwasserstoffen und H₂O
- Starke Streuung bzw. geringe Absorption
- Löschung der Lumineszenz durch Oberflächendefekte
⇒ geringere Quantenausbeute im Vergleich zu mikroskaligen Leuchtstoffen
- Produktionskosten

3.2.9 Nanoskalige Leuchtstoffe

Nanoskalige Leuchtstoffe

Lumineszenzlöschung tritt durch Energietransfer (ET) zur Oberfläche auf:



Typische Übergangszeiten $\sim 1 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-8}$ s

Leuchtstoffe, die kurze intrinsische Abklingzeiten ($\tau < 1 \cdot 10^{-7}$ s) aufweisen, können auch als nanoskalige Materialien sehr effizient sein

- ⇒ Quantum Dots (GaN, GaP, GaAs, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe, ...)
- ⇒ Aktivatoren mit 4f-5d Übergängen, z. B. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+}

Allerdings ist bei sehr kleinen Teilchen (< 10 nm) auch dann meist eine Oberflächenaktivierung durch Beschichtung angezeigt

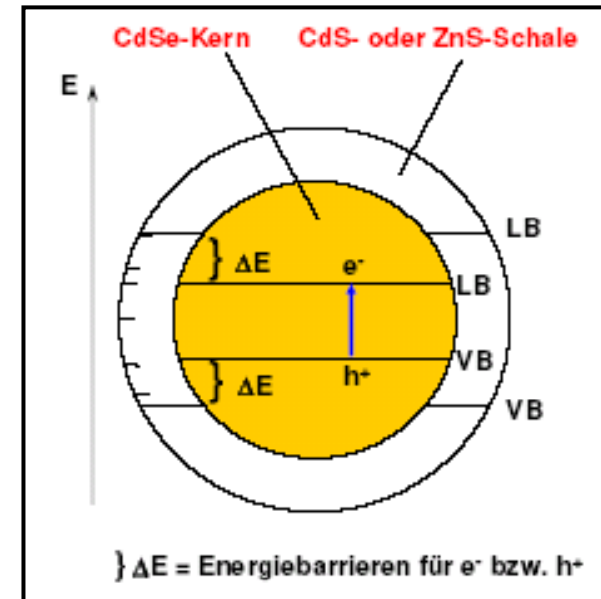
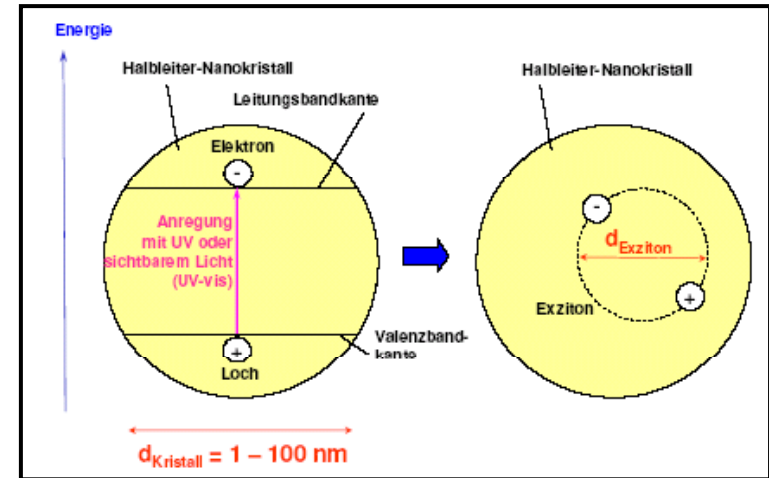
3.2.9 Nanoskalige Leuchtstoffe

Nanoskalige Halbleiter-Leuchtstoffe

Problem:
Surface Quenching (Oberflächenlöschung)
 der angeregten Zustände, da Exzitonen
 in Halbleitern einen erheblichen Radius
 aufweisen

Halbleiter	Bohrradius [nm]	Bandlücke [eV]
CuCl	1.3	3.4
ZnSe	8.4	2.58
CdS	5.6	2.53
CdSe	10.6	1.74
CdTe	15.0	1.50
GaAs	28.0	1.43
PbS	40.0	0.41

Lösung:
Epitaktische Beschichtung mit einem Material
höherer Bandlücke (Exciton Reflective Coating)

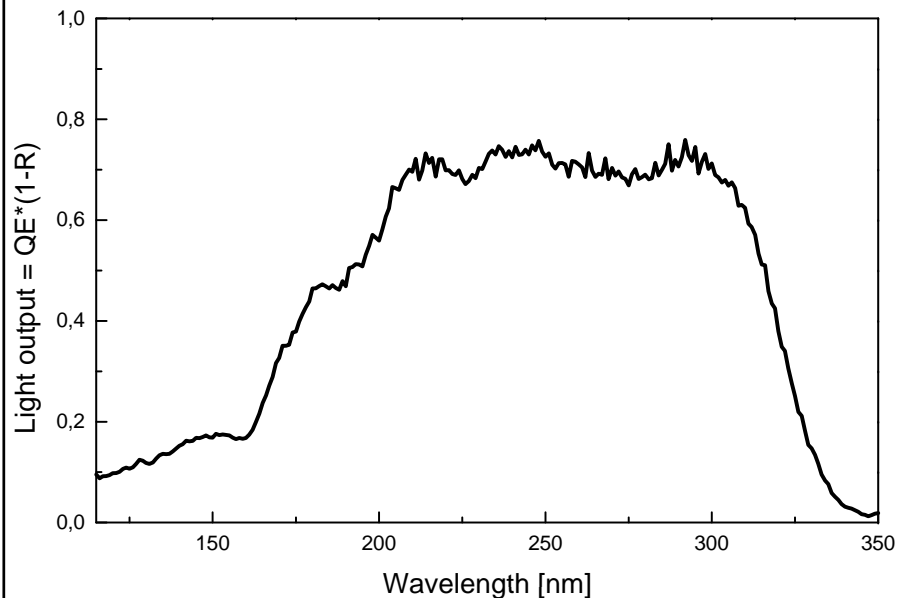


3.2.9 Nanoskalige Leuchtstoffe

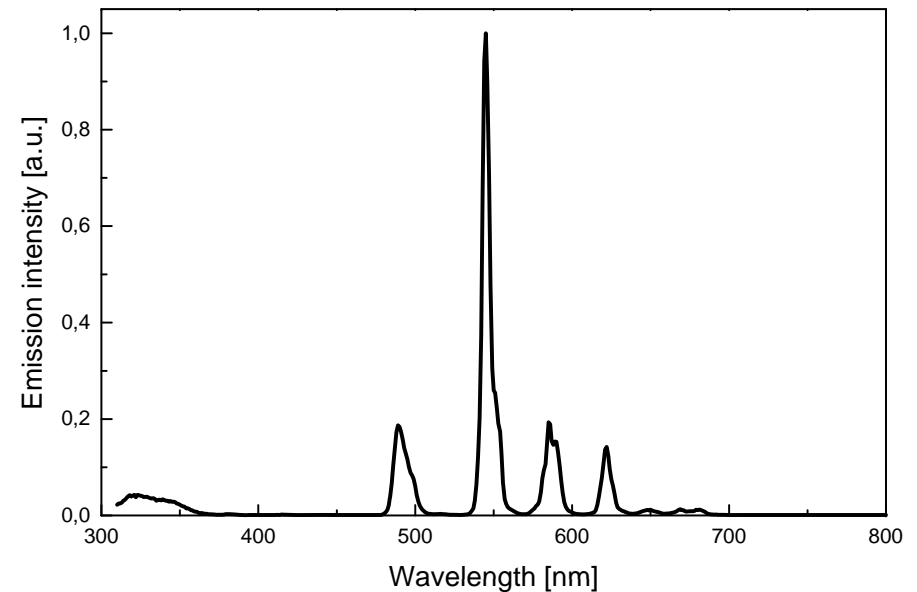
Kolloidale Leuchtstoffe, die stabile Suspensionen bilden

Beispiel: $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ als nanoskaliger Leuchtstoff ($d_{50} \sim 10 \text{ nm}$)

Lichtausbeute



Emissionsspektrum



- **QE ~ 60% (40% Tb^{3+} + 20% Ce^{3+})**
- **Ce^{3+} ist ein $[\text{Xe}]4f^1 - [\text{Xe}]5d^1$ Emitter mit einer Abklingzeit von ca. 20 - 100 ns**
- **Effizienter ET zu Tb^{3+} , aber nicht zwischen den Tb^{3+} Ionen**

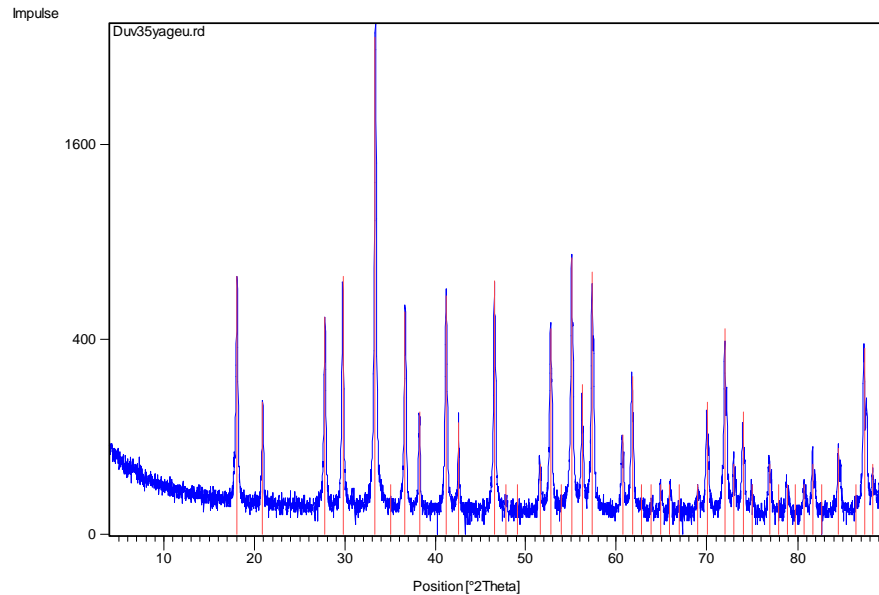
3.2.9 Nanoskalige Leuchtstoffe

Synthese nanoskaliger Granate und Oxide

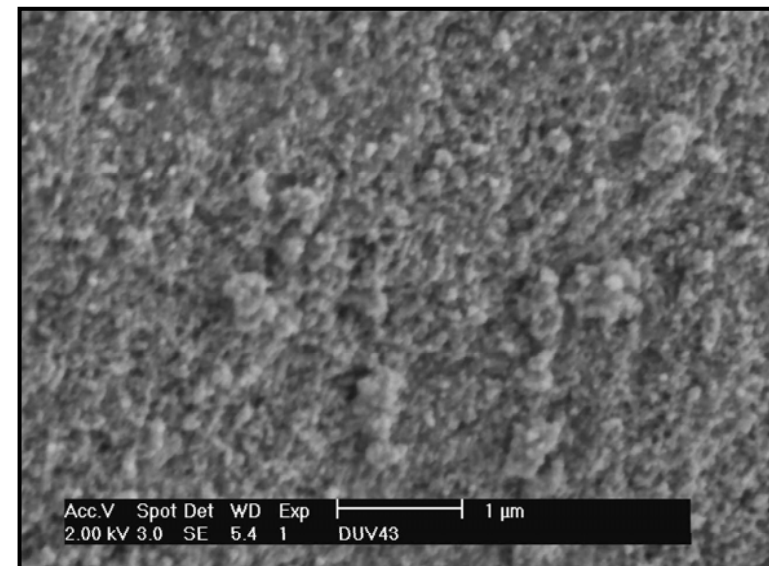
Beispiel: Hydrogencarbonatfällung zur Synthese von $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Nanopartikeln

- Präzipitation von Ln^{3+} and Al^{3+} durch Zugabe von NH_4HCO_3
$$3 \text{Ln}^{3+} + 5 \text{Al}^{3+} + 12 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow [3 \text{LnOHCO}_3 / 5 \text{AlOOH}]_{\text{Gel}} + 3 \text{H}_2\text{O}$$
- Sintern: $[3 \text{LnOHCO}_3 / 5 \text{AlOOH}]_{\text{Gel}} \rightarrow \text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

XRD von $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$



SEM-Aufnahme von $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$



3.2.10 Nitridische Leuchtstoffe

Leuchtstoffe auf der Basis von Wirtsgitters, die das Nitridanion N^{3-} enthalten

Vorteile gegenüber oxidischen und sulfidischen Leuchtstoffen

- **Hochkondensierte Netzwerke**
 - ⇒ hohe Dichte
 - ⇒ hohe chemische Stabilität
 - ⇒ hohe Härte
 - ⇒ hohe thermische Löschttemperatur
- **Hohe Ladungsdichte zwischen dem Aktivator und den Nitridanionen**
Oxide < Oxynitride < Nitride < Nitridocarbide
 - ⇒ Starke Rotverschiebung der Bandlücke bzw. der Emissionsbande



	Si	X = O ²⁻	X = N ³⁻	X = C ⁴⁻
r [pm]	26	138	146	160
Elektronegativität χ	1.92	3.61	3.07	2.54
Ionenbindung Si-X [%]	-	51	28	9

3.2.10 Nitridische Leuchtstoffe

Sehr effiziente, langwellig absorbierende Emittter \Rightarrow Anwendung in Leuchtdioden

$(\text{Sr},\text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ $\lambda_{\text{em}} = 620 - 700 \text{ nm}$ H.T. Hintzen et al.

$(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ $\lambda_{\text{em}} = 610 - 650 \text{ nm}$ K. Uheda et al.

$\text{SrLi}[\text{Al}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ $\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$ W.S. Schnick et al.

$\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ $\lambda_{\text{em}} = 630 \text{ nm}$ W.S. Schnick et al.

$(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ $\lambda_{\text{em}} = 580 - 630 \text{ nm}$ W.S. Schnick et al.

$\text{YSiO}_2\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$ B. Hintzen et al.

$\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Tb}^{3+}$
 $\text{Gd}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Tb}^{3+}$

$(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ $\lambda_{\text{em}} = 505 - 565 \text{ nm}$ P.J. Schmidt et al.

$\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}:\text{Eu}^{2+}$ $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$ Osram

LEDs mit gelb-emittierendem $(\text{Y},\text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ und rot-emittierenden Nitridleuchtstoff $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ bzw. $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ sind seit Ende 2003 auf dem Markt

3.2.10 Nitridische Leuchtstoffe

Synthese nitridischer Leuchtstoffe

Ausgewählte Routen

1. **Klassische Festkörperreaktion (in Nb- oder Ta-Ampullen)**



2. **Umsetzung der Metalle mit Imiden/Amiden (Hochfrequenzofen)**



3. **Carbothermische Reduktion/Nitridierung, CRN-Methode (Rohrfen)**



4. **Gas-Reduktion/Nitridierung, GRN-Methode (Rohrfen)**



3. Anorganische Funktionsmaterialien

3.3. Keramiken

3.3.1 Definition und Klassifikation

3.3.2 Allgemeiner Aufbau

3.3.3 Eigenschaften

3.3.4 Herstellung kristalliner Keramiken

3.3.5 Rohstoffe

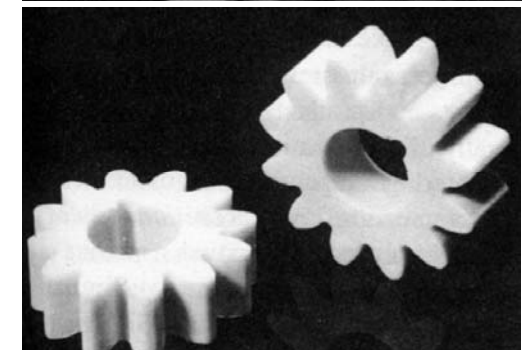
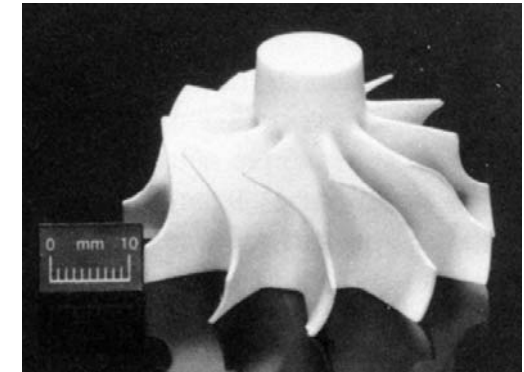
3.3.6 Technologie von Tonprodukten

3.3.7 Feuerfeste keramische Stoffe

3.3.8 Bindemittel (Zement)

3.3.9 Keramische Deckschichten

3.3.10 Moderne Formgebungsverfahren



3.3.1 Definition und Klassifikation

Unter Keramiken versteht man feste Werkstoffe, die anorganisch und nicht-metallisch sind, und welche aus einem Gefüge einer oder mehrerer Phasen (kristallin, glasartig) bestehen

Struktur- oder Konstruktionskeramik

Keramiken, die mechanischen Belastungen standhalten müssen.

Hochleistungskeramik

Hoch entwickelter, hoch leistungsfähiger keramischer Werkstoff.

Funktionskeramik

Hochleistungskeramik, bei der die innewohnenden Eigenschaften des Werkstoffs für eine aktive Funktion verwendet werden, z. B. bei keramischen Bauelementen, die elektrische, magnetische, dielektrische oder optische Kennwerte aufweisen.

Schneidkeramik

Hochleistungskeramik, die aufgrund hervorragender Verschleiß- und Hitzebeständigkeit als Werkzeug zur spanenden Bearbeitung (Drehen, Bohren, Fräsen) geeignet ist.

Biokeramik

Hochleistungskeramik für den Einsatz im medizinischen Bereich d. h. im menschlichen Körper. Es handelt sich um Erzeugnisse, die Knochen, Zähne oder hartes Gewebe ersetzen.

3.3.1 Definition und Klassifikation

Besser ist eine Einteilung der Keramiken nach ihrer chemischen bzw. nach ihrer mineralogischen Zusammensetzung

Silikat- oder Tonkeramik (klassische Strukturkeramik)

- Gefüge aus mehreren kristallinen Phasen und Glasphasen (silikatisch)
- Wichtigste Bestandteile:
Silikate \Rightarrow Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, Talk $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Montmorillonit, Feldspat
Additive \Rightarrow Tonerde Al_2O_3 , Zirkon ZrSiO_4

Oxidische Keramik

- Feinkörniges Gefüge aus einer kristallinen und meist binären oxidischen Phase und nur geringen Anteilen einer Glasphase
- Binäre Oxide: Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2
- Mischoxidkeramik: $(\text{Ba,Pb})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Nichtoxidische Keramik

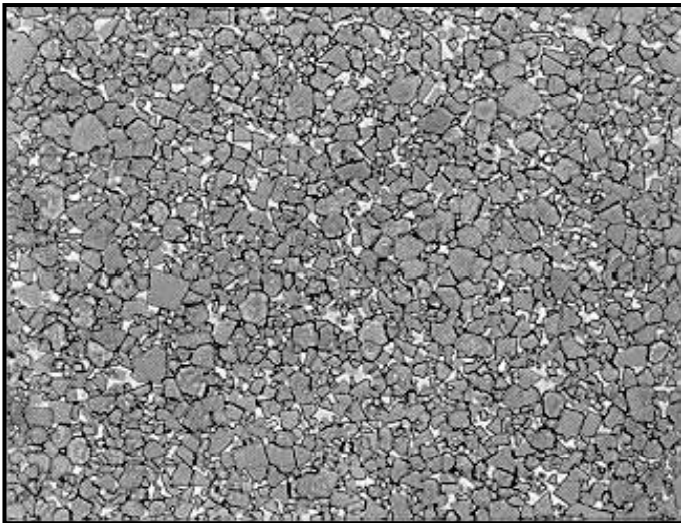
- Keramische Werkstoffe auf der Basis von Verbindungen von Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Silicium
- SiC , Si_3N_4 , AlN , BN , ...

3.3.2 Aufbau

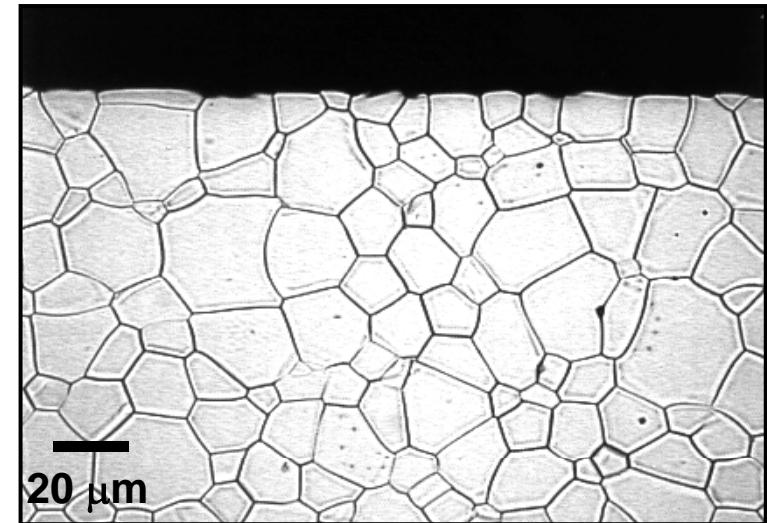
Keramiken bestehen aus mehr oder weniger statistisch orientierten, kristallinen Körnern (Kristalliten), amorphen Bereichen (Glasphasen) und Rissen bzw. Poren

(Mikro)Gefüge = Kristallite + Glasphasen + Poren + Risse

Gefüge einer Mischcarbidkeramik bestehend aus Kristalliten (dunkle) und Poren (helle Bereiche)



Gefüge einer dichten Al_2O_3 -Keramik bestehend aus Mikrokristalliten



Der Gefügebau ist von entscheidender Bedeutung für die mechanischen und physikalischen Eigenschaften eines keramischen Bauteils

3.3.3 Eigenschaften

Aufgrund ihrer ionischen oder kovalenten Bindungen besitzen keramische Werkstoffe eine Reihe charakteristischer Eigenschaften

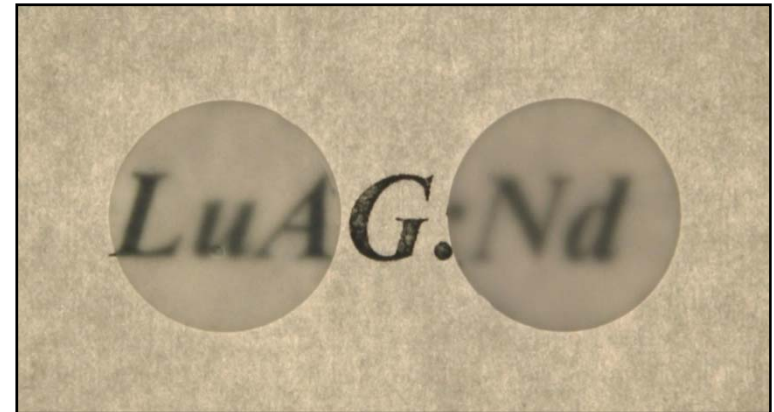
- geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit
- große Härte und Sprödigkeit
- hoher Schmelzpunkt ($> 1500\text{ °C}$)
- hohe chem. und therm. Stabilität
- niedrige Dichte

Material	Dichte [g/cm^3]	Zugfestigkeit [N/mm^2]
Al_2O_3	4.0	210
SiC	3.1	175
Si_3N_4	3.2	560
SiAlON	3.2	420
ZrO_2	5.8	455



Keramiken, bei denen funktionelle und nicht mechanische Eigenschaften im Vordergrund stehen, zeigen allerdings davon abweichende Eigenschaften, wie z.B.

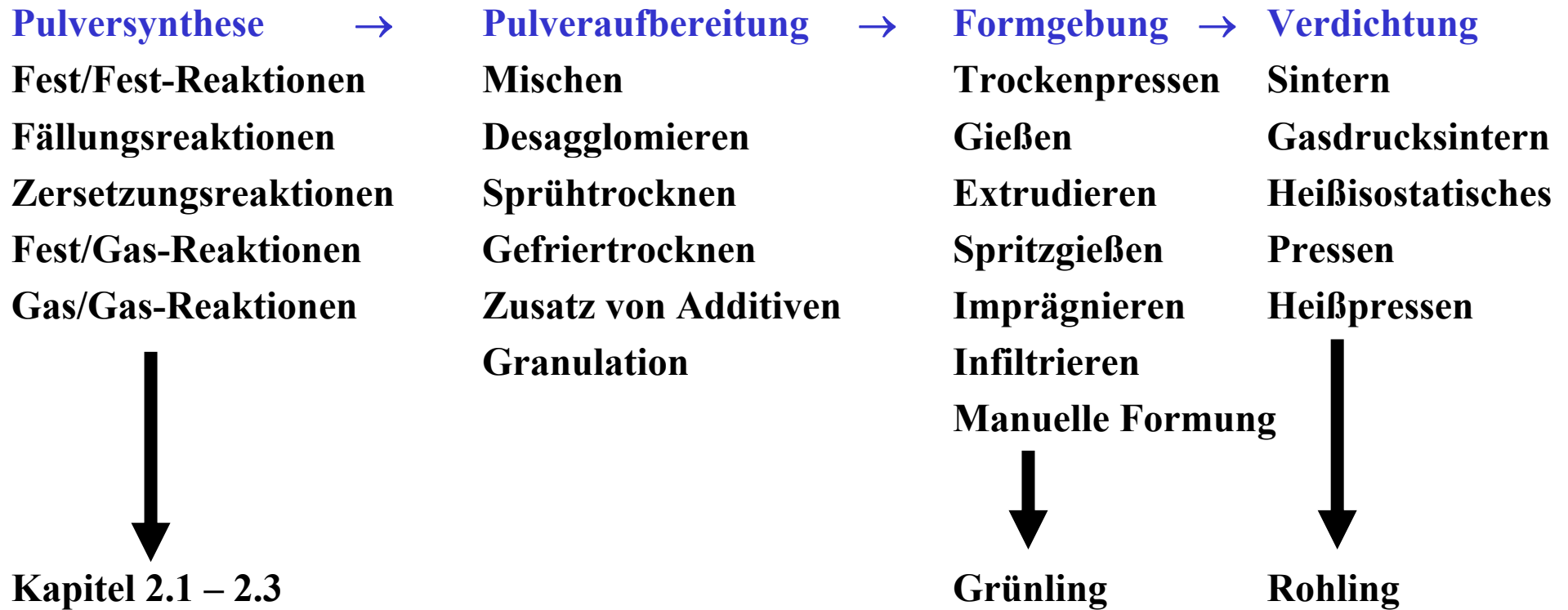
FeO , ZnO	Halbleiter
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	Supraleiter
$\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	Ionenleiter
CrO_2 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Magnetika
$(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$	Drucksensoren
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$	Szintillatoren für die CT
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	Lumineszenzkonverter für LEDs
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$	Festkörperlaser



3.3.4 Herstellung kristalliner Keramiken

Die grundsätzlichen Eigenschaften bzw. das Mikrogefüge eines keramischen Bauteils hängen von den ausgewählten Rohstoffe und vom Herstellungsverfahren ab

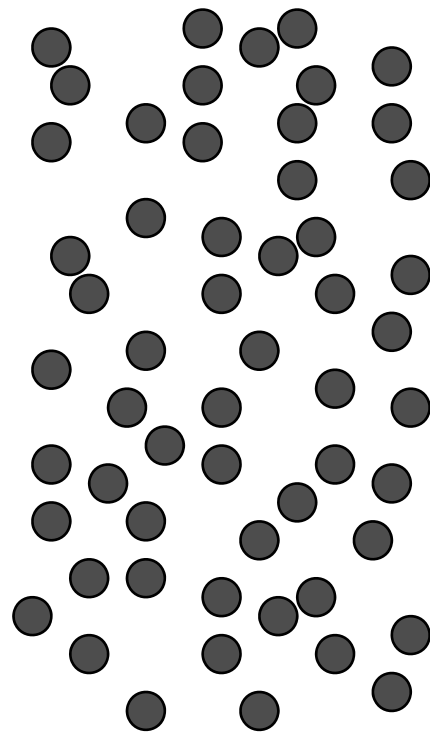
Allgemeines Flussdiagramm



Kapitel 2.1 – 2.3

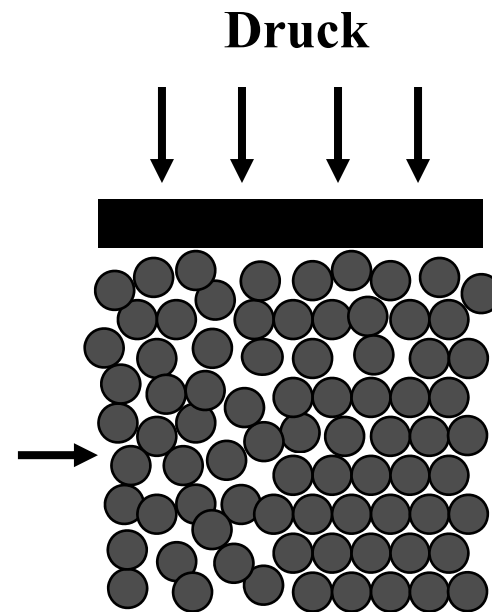
3.3.4 Herstellung kristalliner Keramiken

Herstellung einer Oxidkeramik für keramische Lichtquellen (CDM Lichtquellen)



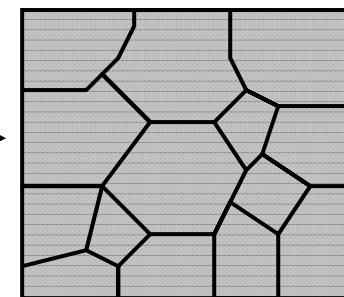
1. Al₂O₃ Pulver

$d = 0.6 \mu\text{m}$



2. Formgebung
(Pressen)

$\rho \sim 45\%$ der Theorie

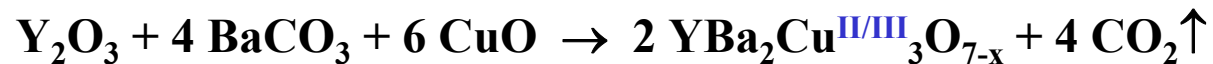


3. Sinterung (1900 °C)
(Verdichtung)

$\rho = \sim 100\%$ der Theorie

3.3.4 Herstellung kristalliner Keramiken

Herstellung eines Hochtemperatursupraleiterkeramik aus „YBaCu“



Herstellungsprozess

1. Mischung und Mahlung der Edukte BaCO_3 , Y_2O_3 , CuO in Aceton
2. Sinterung bei 890 °C an Luft
3. Feinstmahlung
4. Sinterung bei 930 °C an Luft
5. Feinstmahlung \Rightarrow YBaCu-Pulver
6. Formgebung \Rightarrow YBaCu-Grünling
7. Sinterung \Rightarrow YBaCu-Keramik \rightarrow Weiterverarbeitung zu Kabeln

3.3.5 Rohstoffe

Für die Keramikherstellung werden entweder natürlich vorkommende Rohstoffe, weiter aufbereitete Rohstoffe oder anorganische Chemikalien verwendet

Gruppe	Substanzen	
Nicht-bearbeitete Rohstoffe	Tonschiefer	Tonmineralien
	Rohbauxit	$\text{AlO(OH)} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$
Industriell aufbereitete Rohstoffe	Wollastonit	CaSiO_3 „Kettensilikat“
	Zirkon	ZrSiO_4
	Rutil	TiO_2
	Kaolinit	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
	Dolomit	$(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$
Industrielle anorganische Chemikalien	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{SiC}, \text{ZrO}_2, \text{UO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{BeO}, \text{Ta}_2\text{O}_5$ $\text{BaTiO}_3, \text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3, \text{Al}_2\text{TiO}_5, \text{MFe}_2\text{O}_4$ (M = Mn, Ni, ...) $\text{Si}_3\text{N}_4, \text{BN}, \text{AlN}, \text{B}_4\text{C}, \text{TiB}_2, \text{TiN}, \text{MoSi}_2$	

3.3.6 Technologie von Tonprodukten

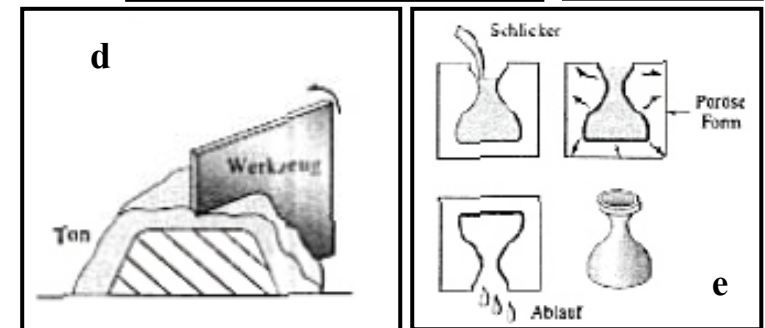
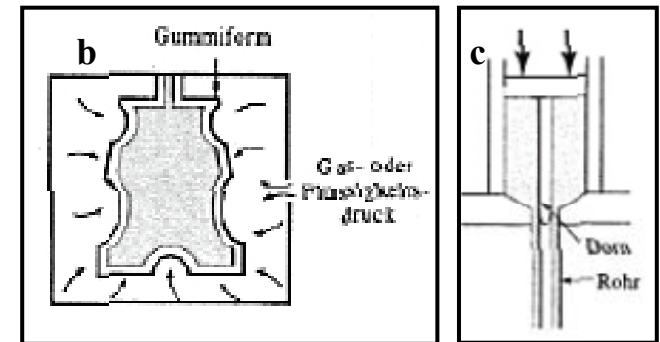
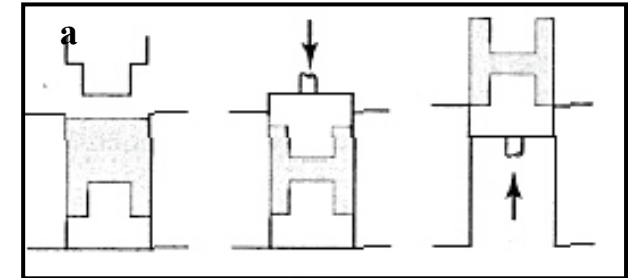
Tonprodukte werden für die Herstellung von Rohrleitungen, Ziegelsteinen, Kacheln, Töpferwaren etc. eingesetzt

Rohstoffe

- Tone, z. B. Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
- Initialbindemittel (meistens Wasser)
- Keramikpartikel (meistens SiO_2 -Quarzmehl)
- Flussmittel bei der nachfolgenden Wärmebehandlung, z. B. Feldspat $[(\text{K},\text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2]$

Formgebungsverfahren

- Pressen
- Isostatisches Pressen
- Strangpressen
- Manuelle Formung
- Schlickerguss (Slip casting)

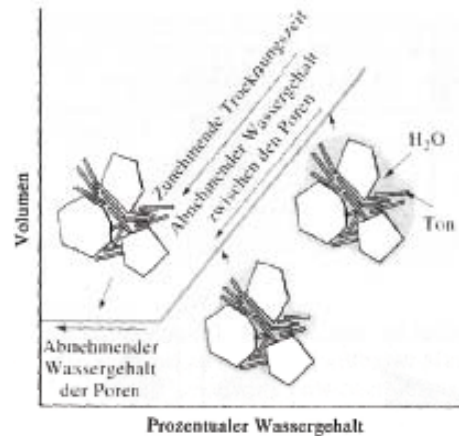


Nach D.R. Askeland, Materialwissenschaften, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996

3.3.6 Technologie von Tonprodukten

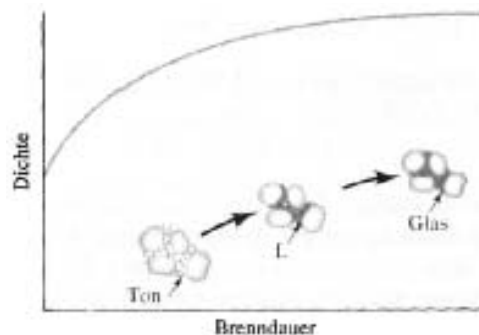
Trocknen und Brennen von Tonprodukten

a) Volumenabnahme beim Trocknen



Verdampfen des zwischen den Tonplättchen eingelagerten Wassers

b) Dichtezunahme beim Brennen



1. Dehydrierung des im Kaolinit gebundenen Wassers
2. Schmelzen des Flussmittels und des Silikats
3. Bildung einer Glasphase in den Tonmineralzwischenräumen

Nach D.R. Askeland, Materialwissenschaften, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996

3.3.7 Feuerfeste keramische Stoffe

Auskleidung von Öfen und anderen Hochtemperatureinrichtungen

Einteilung der Materialien geschieht nach ihrem chemischen Verhalten (→ IEP)

Materialklasse	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	MgO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	Cr ₂ O ₃ [%]	
Silica-Stein	95 - 97					sauer
Schamottestein	10 - 45	50 - 80				
Magnesit			83 - 93	2 - 7		neutral
Olivin	43		57			
Chromit	3 - 13	12 - 30	10 - 20	12 - 25	30 - 50	basisch
Chromit-Magnesit	2 - 8	20 - 24	30 - 39	9 - 12	30 - 50	

Spezielle feuerfeste Substanzen

- Graphit (unter Sauerstoffausschluss stabil) → Graphitöfen
- Zirkonverbindungen: ZrO₂, ZrO₂·SiO₂
- Siliciumcarbid: SiC reagiert in der Oberfläche zu SiO₂ → Passivierung bis etwa 1500 °C

3.3.9 Keramische Deckschichten

Keramische Stoffe dienen häufig auch als Schutzüberzüge → Glasuren und Emailen

Glasuren (engl.: glaze) Schutzschicht für keramische Unterlagen

Emailen (engl.: enamel) Schutzschicht für metallische Unterlagen

**Es handelt sich um Tonprodukte, die beim Sintern leicht verglasen, z. B. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
→ Transparente Glasur/Emaille**

Zusatz weiterer Mineralien führt zu gefärbten Schutzüberzügen

<u>Farbe</u>	<u>Additiv</u>
Weiß	ZrSiO_4
Blau	Co_2O_3
Grün	Cr_2O_3
Gelb	PbO
Rot	Se, CdS



3.3.10 Moderne Formgebungsverfahren

Für die Produktion moderner Keramiken aus hochreinen Rohmaterialien verwendet man spezielle Formgebungsverfahren

- **Pressen und Sintern (Heißpressen)**
HIP-Verfahren (Hot Isostatic Pressing): Grünling wird in einer Druckkammer unter Inertgas (N₂) gesintert

- **Reaktionssintern**
3 Si (Pulver bzw. Grünling) + 2 N₂ → Si₃N₄

- **Sol-Gel-Verfahren**
→ Kapitel 2.3.2

Mechanische Eigenschaften von Si₃N₄-Keramik

Herstellungsverfahren	Druckfestigkeit [N/mm²]	Biegefestigkeit [N/mm²]
Schlickerguss	140	70
Reaktionssintern	770	210
Heißpressen	3500	875

3. Anorganische Funktionsmaterialien

3.4. Ionenleiter

3.4.1 Ionenleitung im festen Zustand

3.4.2 Alkalimetallhalogenide: Lochleitung

3.4.3 Silberchlorid: Zwischengitterleitung

3.4.4 Festelektrolyte

3.4.5 β -Aluminiumoxid

3.4.6 Silberionenfestelektrolyte

3.4.7 Anionenleiter

3.4.8 Anwendungen

3.4.1 Ionenleitung im festen Zustand

Leitfähigkeit im Festkörper erfordert die Beweglichkeit der Kationen oder Anionen

Bei RT sind die allermeisten Festkörperverbindungen sehr schlechte Leiter, d. h. Isolatoren

Erhöhte Leitfähigkeit

- in bestimmten Kristallstrukturen (meist Schichtstrukturen)

Bsp: $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$)

- durch Erzeugung von Fehlstellen mittels Temperaturerhöhung (**intrinsisch**)

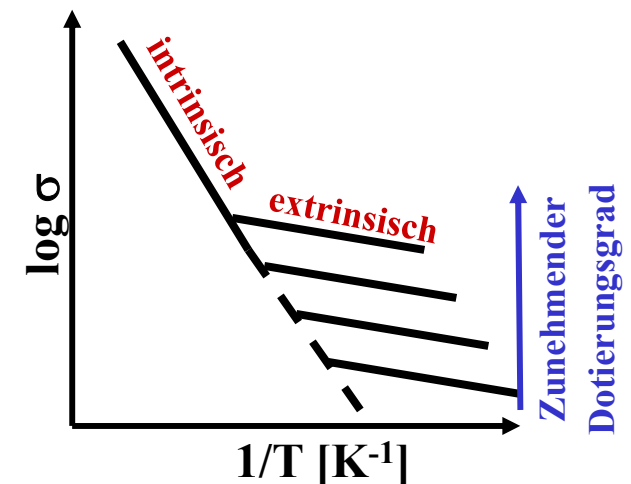
Bsp: NaCl

RT $\sigma < 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ $\sigma = A \cdot \exp[-E/RT]$

800 °C $\sigma \sim 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Arrhenius-Gleichung)

Knapp unterhalb des Schmelzpunktes eines Festkörpers nimmt die Leitfähigkeit stark zu

- durch den Einbau von Dotierungen (**extrinsisch**)



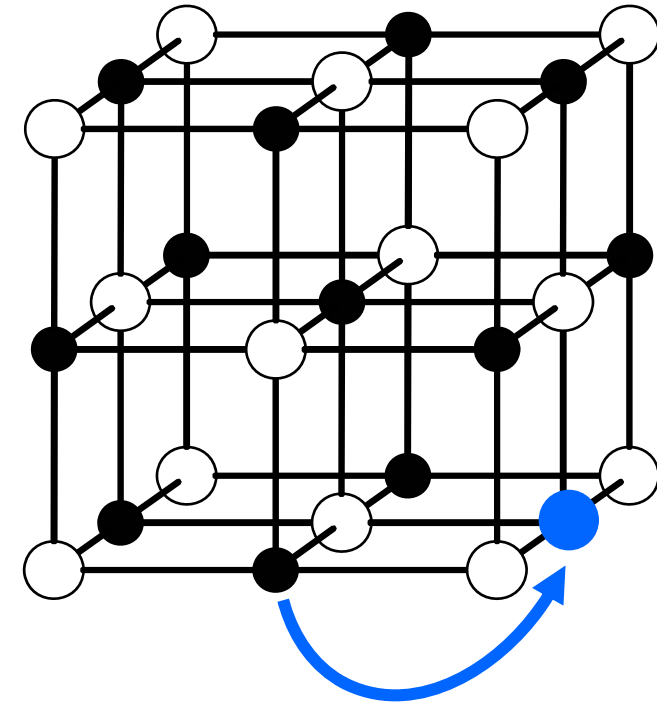
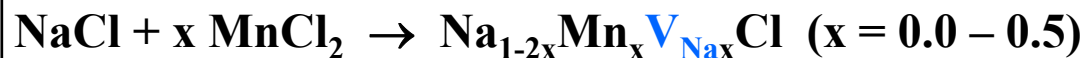
3.4.2 Alkalimetallhalogenide: Lochleitung

In Alkalimetallhalogeniden sind die kleineren Kationen besser beweglich als die Anionen → Lochleitung

Lochleitung = Wanderung von Kationenleerstellen **L**

Leitfähigkeit $\sigma = A \cdot c(L)$

Die Zahl der Kationleerstellen **L** kann durch Temperaturerhöhung oder durch den Einbau von Fremdkationen mit einer höheren Kationenladung als die des Na^+ -Ions erhöht werden:



Prozess	Aktivierungsenergie [eV]
Wanderung von Na^+	0.65 – 0.85
Wanderung von Cl^-	0.90 – 1.10

3.4.3 Silberchlorid: Zwischengitterleitung

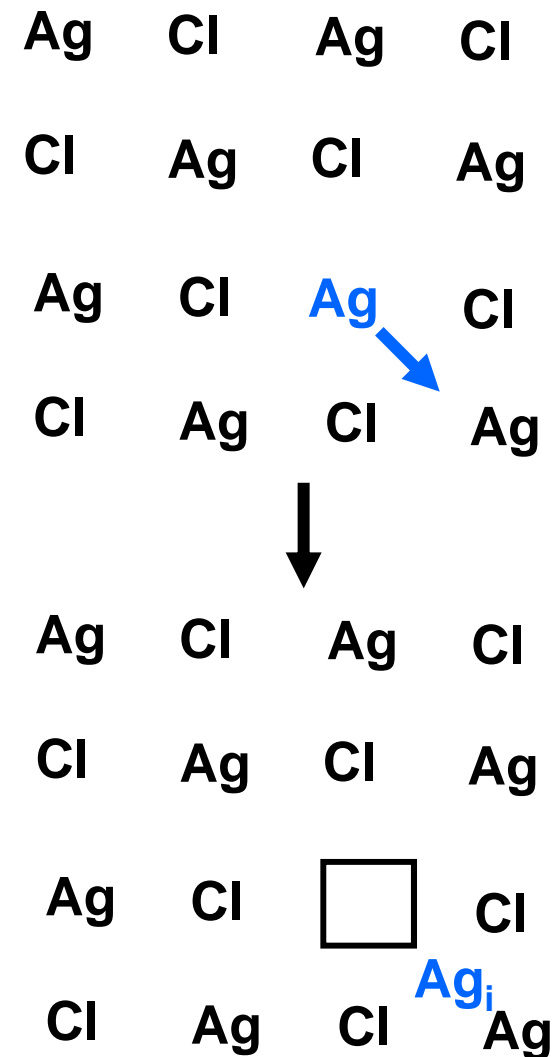
In AgCl sind Frenkel-Defekte bestimmend, d.h. Silberionen befinden sich auf Zwischengitterplätzen und sind an entsprechende Leerstellen gekoppelt

→ Kationenwanderung via Interstitials i

Bildung der Frenkel-Defekte



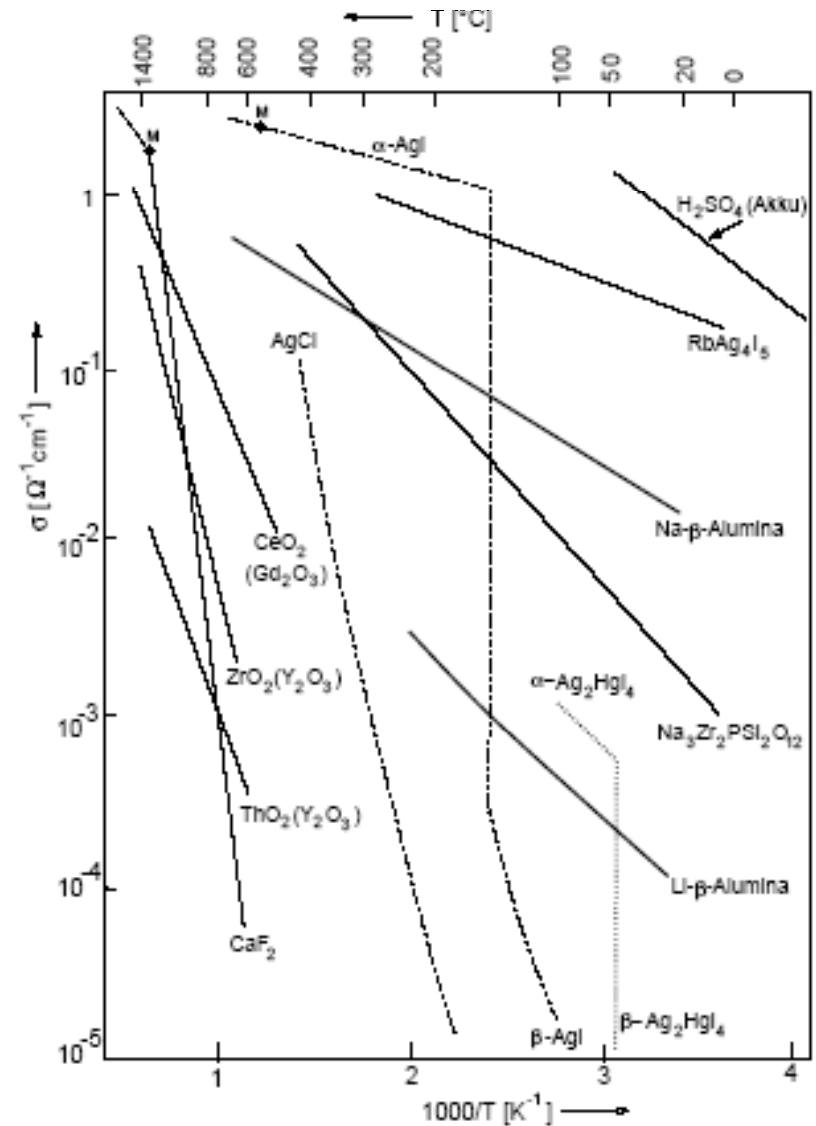
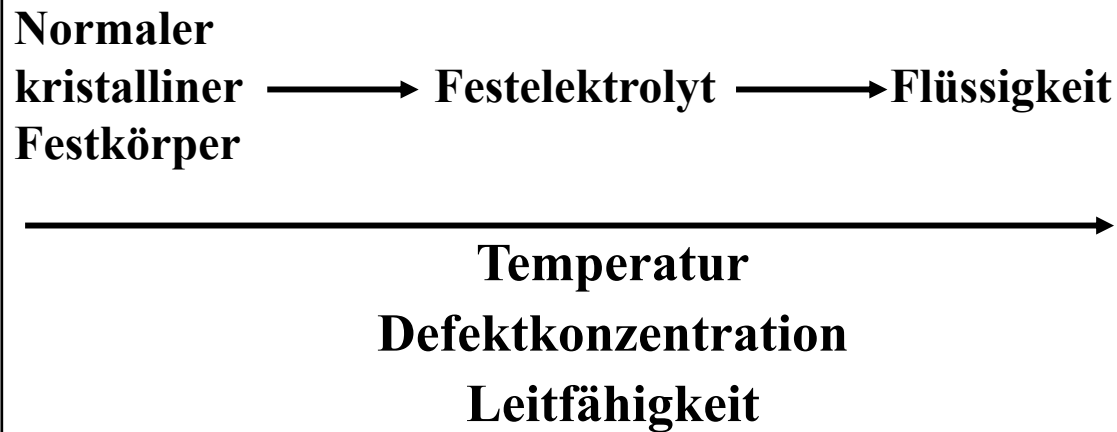
<u>Prozess</u>	<u>Aktivierungsenergie [eV]</u>
Bildung von Frenkel-Defekten	1.24
Wanderung der Kationenleerstellen	0.27 – 0.34
Wanderung der Ag_i^+ -Ionen	0.05 – 0.16



3.4.4 Festelektrolyte

Bei Festelektrolyten handelt es sich meist um Halogenide oder Oxide

Festelektrolyte lassen sich auch als Phase zwischen der kristallinen und der flüssigen Phase auffassen



3.4.5 β -Aluminiumoxid

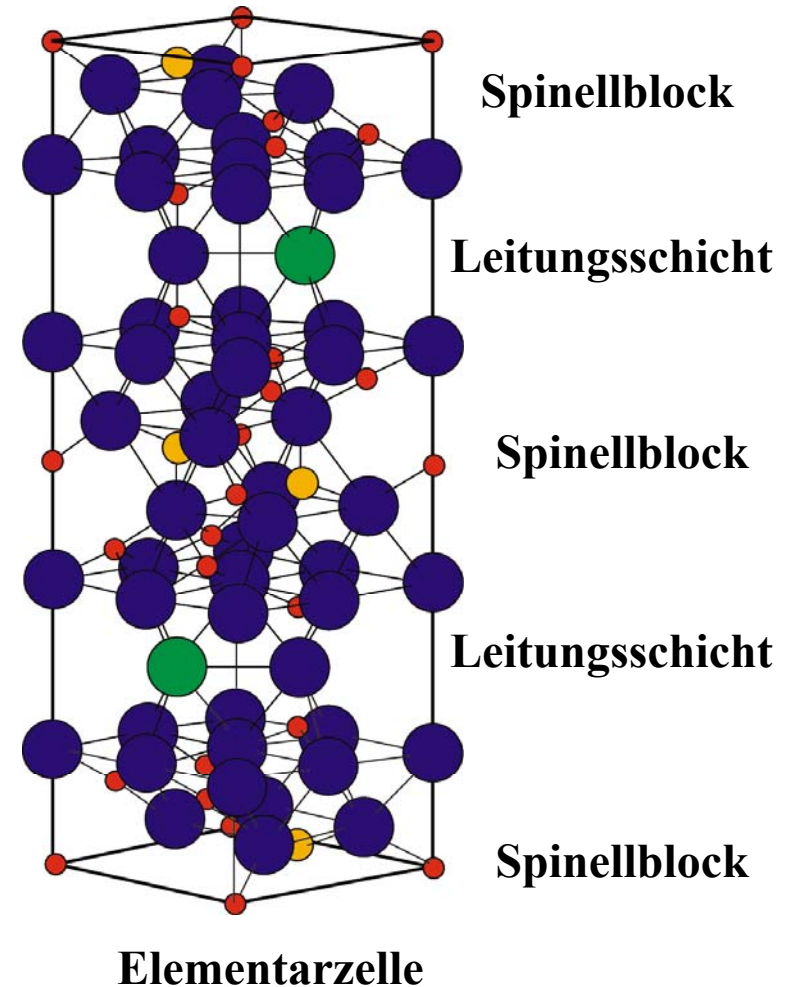
β -Aluminiumoxid besitzt durch die Einlagerung von Na^+ -Kationen eine Schicht-Struktur und ist somit ein zweidimensionaler Leiter

α -Aluminiumoxid	Al_2O_3
β -Aluminiumoxid	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
γ -Aluminiumoxid	Al_2O_3

Na^+ kann auch durch Li^+ , K^+ , Ag^+ und Tl^+ ersetzt werden

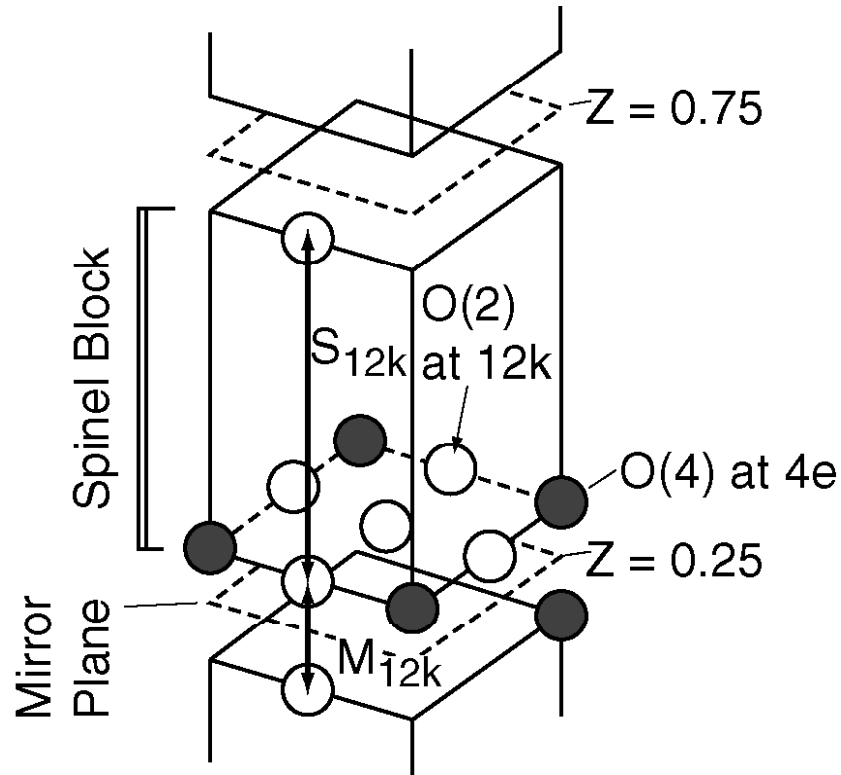
Die Kationen in den Leitungsschichten besitzen eine hohe Ionenbeweglichkeit (besonders kleine Kationen)

<u>Kation</u>	<u>Aktivierungsenergie [eV]</u>
Na	0.16
Ag	0.17
K	0.30
Tl	0.36

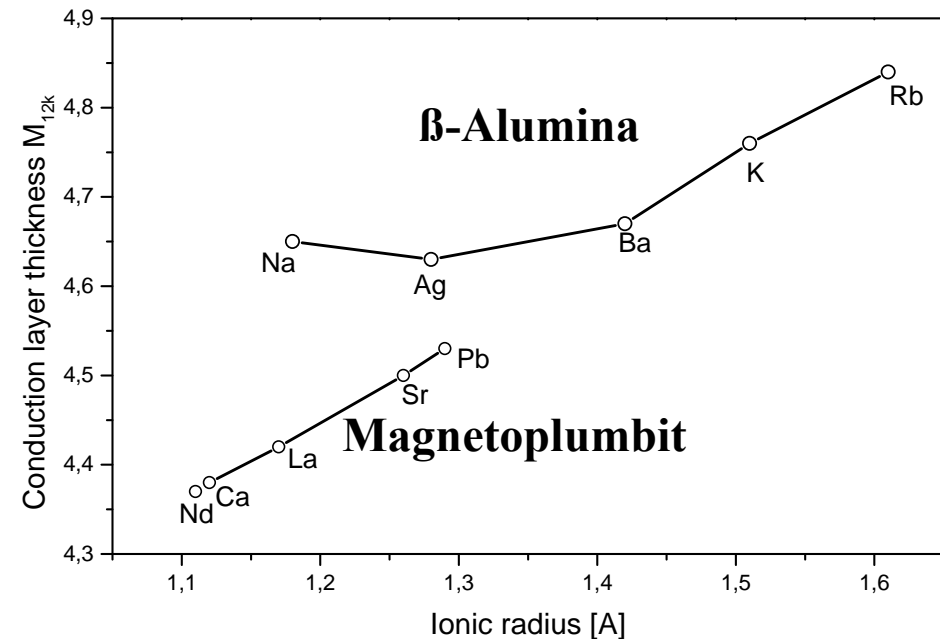


3.4.5 β -Aluminiumoxid

Thermodynamische Stabilität von β -Alumina



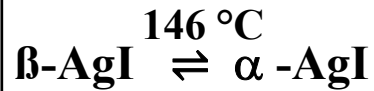
Struktureller Einfluss der Kationen in der Zwischenschicht



- Stabilitätsgrenze der β -Alumina Phase liegt bei $M_{12k} > 4.6 \text{ \AA}$
- Einbau kleiner Kationen destabilisiert die β -Alumina Phase (Sr^{2+} , Ca^{2+})
- Einbau großer Kationen stabilisiert die β -Alumina Phase (Rb^+ , K^+)

3.4.6 Silberionenfestelektrolyte

α -AgI und RbAg_4I_5 sind außerordentlich gute Ionenleiter



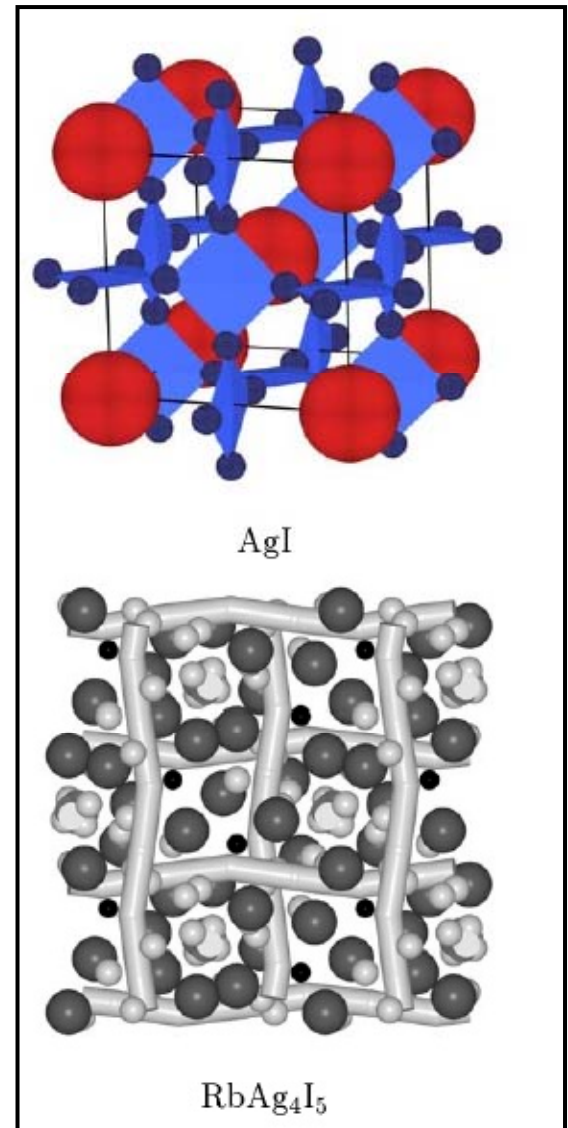
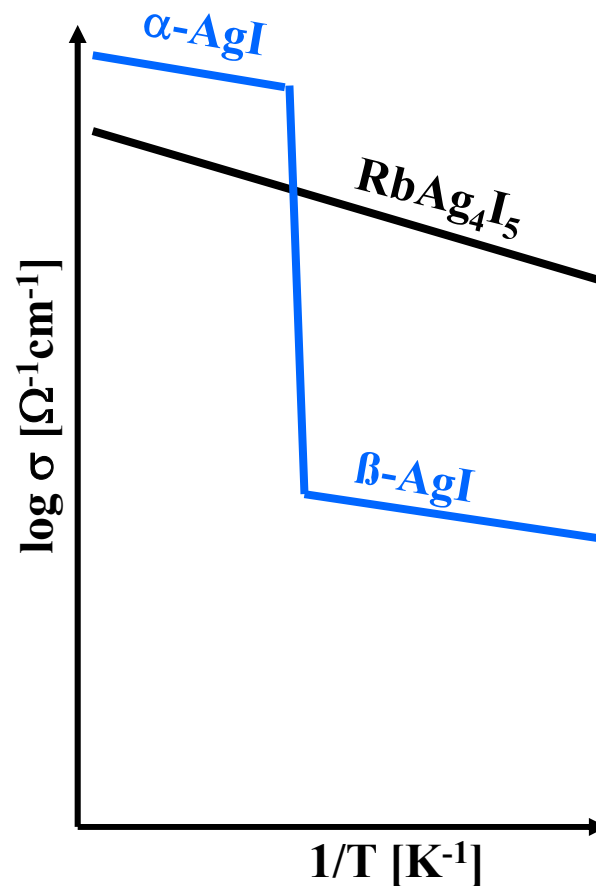
$$\sigma(\alpha\text{-AgI}) \sim 1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}!$$

Struktur von α -AgI

- kubisch-innenzentriert
Anordnung der Anionen
 - Die Ag^+ Ionen sind
statistisch über 36 trigonale
und tetraedrische Positionen
verteilt
- ⇒ Hohe Beweglichkeit
der Ag^+ -Ionen

Material mit der bisher höchsten
Leitfähigkeit bei RT ist RbAg_4I_5

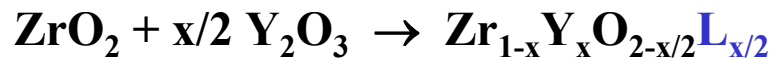
$$\Rightarrow \sigma(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \sim 0.25\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$



3.4.7 Anionenleiter

Anionenleiter sind Defekthalbleiter mit Defekten im Anionenteilgitter, z. B. ZrO_2

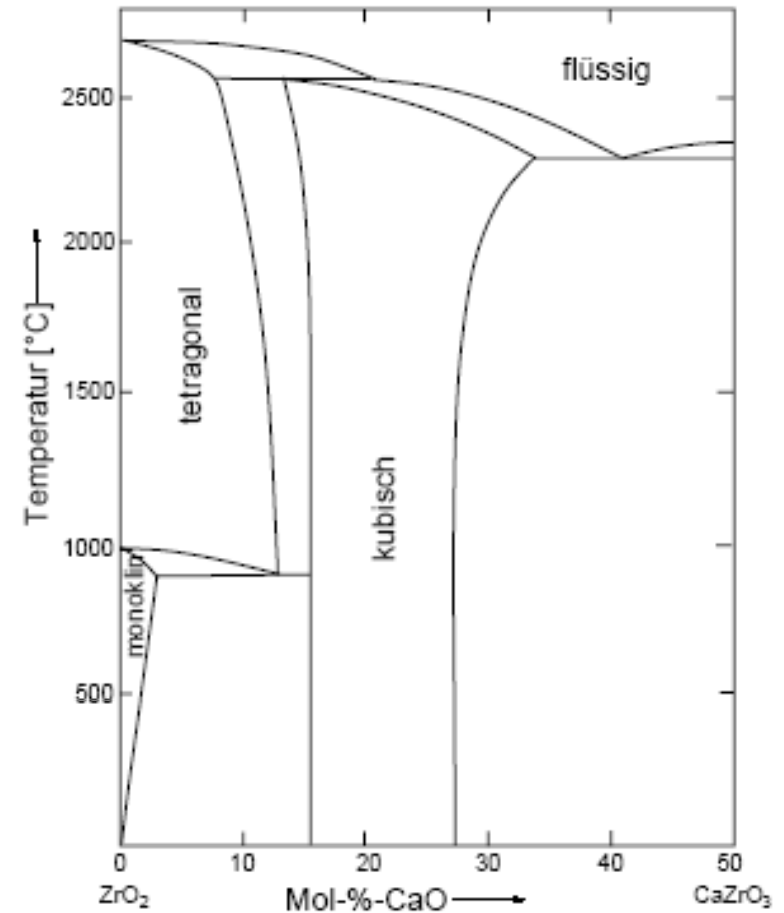
Bildung von Anionenleerstellen



Weitere Anionenleiter

- HfO_2 , ThO_2
- TiO_{2-x} , VO_{2-x}
- WO_{3-x} , MoO_{3-x}

Phasendiagramm ZrO_2 -CaO



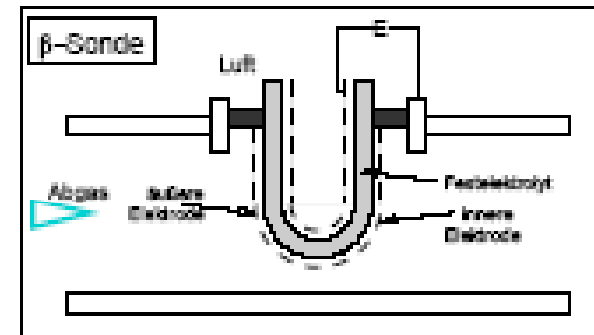
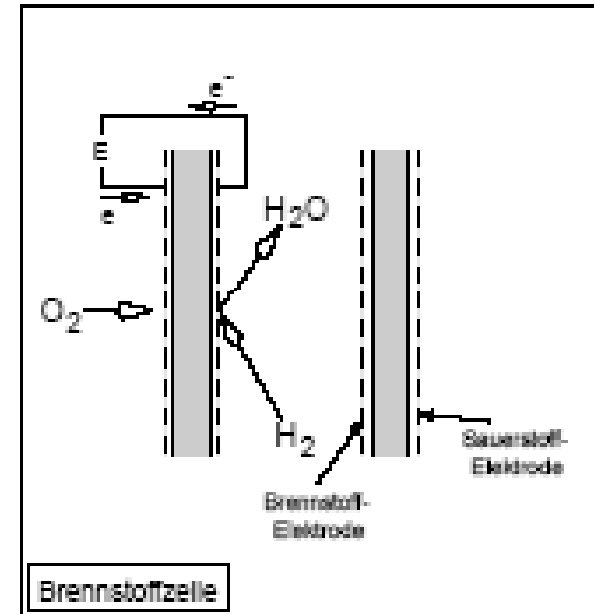
3.4.8 Anwendungen

Anforderungen an einen guten Ionenleiter

- Viele gleichartige Ionen müssen beweglich sein
- Für die mobilen Ionen müssen viele leere Positionen zur Verfügung stehen, die besetzt werden können.
- Die leeren und die besetzten Positionen müssen eine vergleichbare potentielle Energie aufweisen.
- Die Struktur muss ein 3-dim. Gerüst besitzen, das mit offenen Kanälen durchzogen ist, durch die sich mobile Ionen bewegen können.
- Das Anionen-Netzwerk muss leicht polarisierbar sein.

Technische Anwendungen

- Brennstoffzellen/Wasserdampfelektrolyse
- Messung von Sauerstoffpartialdrücken
- Batterien, wie z.B.
 - $\text{Na(l)}|\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3|\text{S(l)}$
 - $\text{Li(l)}|\text{LiI}|\text{I}_2\text{-PVP(Iodpoly-2-vinylpyridin)}$



3.5 Biomaterialien

Definitionen

Biologische Materialien: Materialien, die von Lebewesen natürlich eingesetzt werden.

Biomaterialien: Künstliche Materialien, die an Stelle biologischer Materialien eingesetzt werden, z.B. Implantatwerkstoffe

Biomimetische Materialien: Künstliche Materialien, deren Aufbau dem biologischer Materialien nachempfunden ist

Warum ist die Forschung an Biomaterialien von hoher Bedeutung?

- 1. Verständnis generieren**
Wie nutzen Lebewesen Materialien, um sich der Umwelt anzupassen?
- 2. Anwendung in den Materialwissenschaften**
Welche Konstruktionsideen lassen sich ableiten? ⇒ Biomimetische Materialien
- 3. Anwendung in der Medizin**
Wie können biologische Materialien behandelt bzw. ersetzt werden?

3.5 Biomaterialien

Klassifikation

Statische Strukturmaterialien

- **Innen-, Außenskelett (Stützfunktion)**
- **Zellwände, Fasern, Haare, Nägel, Sehnen, Spinnenseide, Perlmutter, ...**

Membranen

- **Strukturmaterial mit passivem Stofftransport; Zellmembran,**
- **intrazelluläre Membranen von Organellen, insbesondere Kernmembran**

Aktive funktionelle Materialien

- **Muskeln, aufgebaut aus Filamenten**

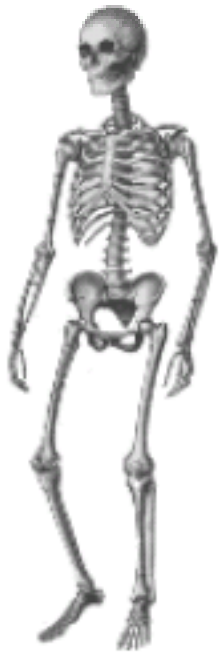
Alternative Klassifikationen

- **tierisch oder pflanzlich**
- **chemische Zusammensetzung**

3.5 Biomaterialien

Statisches Strukturmaterial

Endoskelette



Exoskelette



Fasern (Seide)



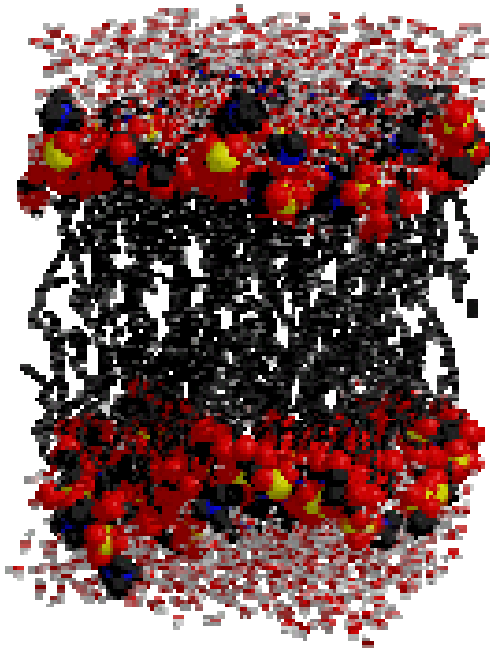
Zellwände (Holz)



3.5 Biomaterialien

Membranen und aktive funktionelle Strukturmaterialien

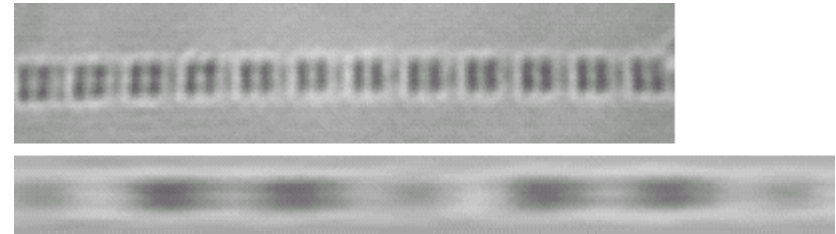
Zellmembran



Muskeln

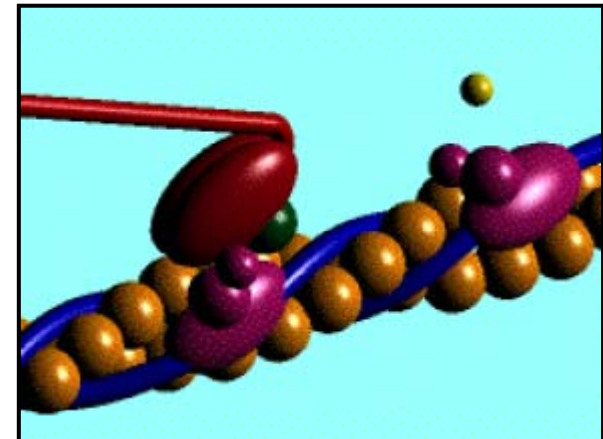


Muskeln (aktiv)
Sehnen (passiv)



Muskelfasern im REM
ungedehnt (oben), gedehnt (unten)

Der molekulare
Aktin-Myosin-Motor



3.5 Biomaterialien

Hierarchische Strukturierung (Bottom-up)

1. Nanoskopisch (0.1 - 1 nm)

Moleküle: häufig Polymere, auch anorganische Substanzen

- **Kohlenhydrate:** Zellulose, Chitin
- **Proteine:** Polyalanin (Spinnenseide), Collagen, Keratin, Aktin & Myosin (Muskelfibrille)
- **Anorganische Verb.:** Hydroxyapatit (Knochen), Calcit (Perlmutter), SiO_2 , Fe_2O_3
- **Komplexe Verb.:** Lignin (verschiedene Typen)

2. Mesoskopisch (1 – 100 nm)

strukturelle Einheiten: Ordnung, z. B. in Helices oder Kristallen

- harte, geordnete Einheiten (Kristalle) in weicherer, ungeordneter
- **Matrix \Rightarrow Kompositmaterial:** Veränderung mechanischer Eigenschaften
- **Zellulose-Mikrofibrillen, Mineralisierung von Sehnen und Knochen**
- **Proteinkristalle in Spinnenseide, lamellare Phasen von Membranen**
- **Helices als Basiseinheit vieler Fasern, z. B. in Sehnen (Collagen)**

3.5 Biomaterialien

Hierarchische Strukturierung (Bottom-up)

3. Mikroskopisch (0.1 - 100 μm)

Zellen, Gewebe

- **pflanzliche Zellwände, Faserzellen, Holzzellen**
- **Muskel-Filamente**

4. Makroskopisch (ab 0.1 mm)

Architektur

- **Jahresringe**
- **Knochen**
- ...