
Verwendung von metallorganischen Verbindungen in der Keramik

Helmut Schmidt

Metallorganische Verbindungen, wie z. B. Komplexverbindungen, Alkoxide, aber auch Metallorganyle oder Salze organischer Säuren lassen sich über chemische Reaktionen (z. B. über den Sol-Gel-Prozeß) zu Ausgangsmaterialien für Gläser oder keramische Werkstoffe umsetzen. Vorteile solcher Reaktionswege sind Zwischenprodukte mit speziellen Verarbeitungseigenschaften (z. B. für Beschichtungen, zum Faserziehen), die Herstellung sehr reiner Materialien, die Anwendung sehr niedriger Prozeßtemperaturen und die Synthese neuer anorganisch-organischer molekularer Komposite.

● **Use of organometallic compounds in ceramics.** Organometallic compounds play a more and more important role as precursors for glasses and ceramic materials. There are numerous methods to process these compounds like thermal decomposition or hydrolysis and condensation (sol-gel process). Depending on the type of the precursor, non-oxide as well as oxide materials can be prepared (e.g. nitrogen and carbon containing precursors for nitrides and carbides, alkoxides or salts of organic acids for oxides). Alkoxides are used more widely for sol-gel technologies, than they are soluble in organic solvents and can be easily processed to glasses and ceramics. They can be purified and thus provide precursors for ultrapure materials. Glasses can be obtained at temperatures

below those of conventional melting processes. One of the main advantages is the possibility to prepare intermediates with special properties, like liquids with controlled rheological parameters for coating and fiber drawing or ceramic slips with very small particle sizes for powderless processing. Another interesting feature, based on the ability of the sol-gel process to form inorganic-organic backbones by condensation at low temperatures, is the incorporation of organic components into the inorganic matrix. New molecular composites with interesting mechanical, optical and chemical properties can be synthesized.

● **Utilisation des composés organométalliques pour des matériaux céramiques**

● **El empleo de compuestos metalorgánicos en la cerámica**

Dr. *H. Schmidt*, Leiter d. Fraunhofer-Institut f. Silicatforschung, Neunerplatz 2, D-8700 Würzburg 2.

Vortrag bei der Herbsttagung des GDMB-Fachausschusses für Sondermetalle am 5. Okt. 1989 in Wolfshagen/Harz.

Manuskripteingang: 5. 10. 1989

Mit dieser Übersicht wird bewußt der wohldefinierte Bereich metallorganischer Chemie verlassen und versucht, die Relation zu werkstoffwissenschaftlichen Fragen herauszustellen.

In der Werkstoffforschung steht als Zielsetzung die Entwicklung und Gestaltung von Werkstoffen im Vordergrund, und die Chemie kann dabei eine hervorragende Rolle bei der Erreichung dieses Ziels spielen. Ein Paradebeispiel hierfür bietet die Polymer-Entwicklung.

Selbstverständlich spielten metallorganische Verbindungen im Zusammenhang mit Werkstoffen schon immer eine Rolle, sei es bei der Synthese von Polymeren, z. B. als Katalysatoren im Ziegler-Natter-Prozeß [1], bei der Siliconsynthese [2] oder als Beschichtungsmaterialien und für ‚hot end coatings‘ auf Glas [3; 4]. Bei den letztgenannten Anwendungen wird aus metallorganischen Ausgangsverbindungen ein „Werkstoff“ in Form einer Beschichtung erzeugt. Prinzip dabei ist, daß monomere oder oligomere Verbindungen eine chemische Reaktion, d. h. in diesem Fall einen Polykondensationsschritt zu einem „makromolekularen“ Material, dem Werkstoff durchlaufen. Dabei wird in einem vorgeschalteten Schritt das metallorganische Molekül „zerstört“. Diese Zerstörung der ursprünglichen Struktur und der Aufbau neuer, polymerer Strukturen ist der prinzipielle Unterschied zwischen auf molekulare Strukturen ausgerichteter metallorganischer Chemie und Werkstoffsynthesen. Die herausragendste Rolle für den letzteren Prozeß spielen dabei Verbindungen, die sich zum Aufbau polymerer anorganischer Netzwerke eignen, d. h. Elemente, die für Werkstoffe wie Glas oder Keramik verwendbar sind. Dies sind Si, Al, Zr, Ti, Y, Nb, Ta, Cr, um nur einige zu nennen, und dazu kommen Elemente, die diese Netzwerke modifizieren bzw. zu bestimmten kristallinen Strukturen führen, wie Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Fe, Cu, Ni, Pb, um auch hier einige zu nennen.

Die genannten Werkstofftypen wie Glas oder Keramik haben gemeinsam, daß ihnen dreidimensional verknüpfende Bausteine zugrunde liegen. Verknüpfungsprinzip ist entweder die Metall-Sauerstoff-, die Metall-Stickstoff- oder die Metall-Kohlenstoffbindung, selten andere, wie z. B. S, Se, Te.

Die größte Rolle spielen metallorganische Verbindungen bei der Synthese von metalloxidischen Werkstoffen. Die naheliegendsten Ausgangsverbindungen sind daher Alkoxide, seltener Alkyle. Auf der Reaktion von Alkoxiden hat sich in den letzten 20 Jahren ein neuer Forschungszweig entwickelt, der sich mit dem Sol-Gel-Prozeß befaßt. Obwohl die dabei ablaufenden Reaktionen, nämlich Hydrolyse und Kondensation, schon seit beinahe 150 Jahren bekannt sind [5] und im Prinzip auch ohne Alkoxide ablaufen können (z. B. Hydrolyse von Salzen), hat sich das Hauptinteresse auf die metallorganische Route verlagert [6 bis 16]. Der Grund hierfür ist hauptsächlich in den reaktionstechnischen Vorteilen zu suchen, die die Alkoxidroute mit sich bringt.

Die wesentlichen sind folgende:

- Alkoxide sind, von wenigen Ausnahmen abgesehen, gut lösliche Verbindungen und in vielen organischen Lösungsmitteln löslich.
- Es gibt für die meisten Elemente des Periodensystems praktikable Herstellungsmethoden [17 bis 19].
- Alkoxide gängiger Elemente (z. B. Si, Al, Ti, Zr) wer-

den großtechnisch hergestellt und sind im Handel erhältlich.

- Alkoxide sind in der Regel empfindlich gegenüber Feuchte. Daraus resultiert der einfache Weg, durch Wasserzugabe eine Reaktion einzuleiten und kondensationsfähige Monomere zu bilden.

- Bei der Wahl des geeigneten Lösungsmittels kann der Reaktionsablauf zunächst in homogener Phase durchgeführt werden, und es sind damit viele Methoden der instrumentellen Analytik für die Untersuchung der Reaktionsabläufe einsetzbar.

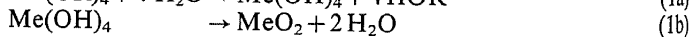
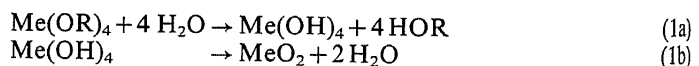
- Die netzwerkbildenden (Kondensations-)Reaktionen laufen schon bei recht niedrigen Temperaturen ab (z. B. Rückflußtemperatur des Lösungsmittels), und die entstehenden Gele können bei (im Vergleich zu konventionellen Sinter- und Schmelzprozessen) niedrigen Temperaturen zu Gläsern oder Keramiken weiterverarbeitet werden.

- Aufgrund der niedrigen Kondensationstemperaturen ist es auch möglich, organische Komponenten mit in die Kondensate zu integrieren und zu neuen anorganisch-organischen Kompositen zu gelangen.

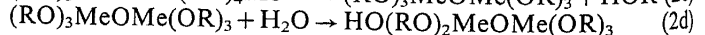
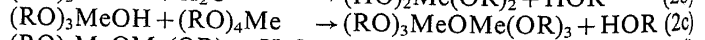
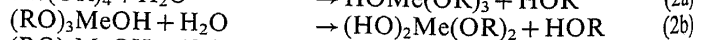
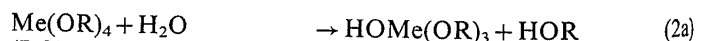
Aus den genannten Gründen hat sich ein hohes wissenschaftliches Interesse auf den Alkoxid-Sol-Gel-Prozeß konzentriert, dessen Anstoß aus den Werkstoffwissenschaften Glas und Keramik kam. Inzwischen sind schon eine Vielzahl von Verfahren auf dem Markt, die auf Sol-Gel-Techniken basieren. Neben Alkoxiden als Ausgangsverbindungen können auch Alkoxidkomplexe oder andere Komplexverbindungen eine Rolle spielen. Für Nichtoxid-Keramiken, wie SiC, Si₃N₄, AlN, BN u. a., sind Ausgangsverbindungen wie Alkylverbindungen oder Silazane von Interesse.

1 Der Alkoxid-Sol-Gel-Prozeß

Grundlage ist die Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden (Me = Metall, R = Alkyl):



Die einfach scheinende Reaktion ist jedoch sehr komplex, und daher gibt es über die ablaufenden Mechanismen auch nur wenig Ergebnisse, wenn man von den Orthokieselsäureestern Si(OR)₄ absieht. Die Schwierigkeit ergibt sich aus den Tatsachen, daß die Kondensationsreaktion (1b) häufig schon unmittelbar nach dem ersten Hydrolyseschritt einsetzt, und daß die Hydrolyse (1a) zu reaktionsfähigen Zwischenstufen führt, die ihrerseits wieder hydrolysieren und/oder kondensieren können:



Die Reaktionen 2a und 2b sollten sich durch ihre Geschwindigkeitskonstanten voneinander unterscheiden, da der elektronische Zustand des Metallatoms, an dem eine nucleophile Substitution abläuft, vom Substituenten abhängt [19]. Dies hat ebenfalls Auswirkungen auf die Kondensationsreaktionen und es ist, wie ebenfalls

in [19] gezeigt wird, die Reaktion (2c) dabei die kinetisch begünstigte. Die Fortführung der in (2) gezeigten Prinzipien führt zu Makromolekülen unterschiedlicher Struktur. Bei $\text{Si}(\text{OR})_4$ konnte gezeigt werden, daß als Funktion der thermodynamischen Randbedingungen kettenförmige Polymere [20] oder kugelförmige Partikel [21] wahlweise erhältlich sind. Von Alkoxiden anderer Elemente können ebenfalls kugelförmige Partikel hergestellt werden [22].

Zur Erzeugung monodisperser Partikel müssen ganz bestimmte Randbedingungen eingehalten werden. Nach der Theorie von *La Mer* muß die Konzentration der entstehenden Kondensate die Nucleationskonzentration (hohe Übersättigung) erreichen und dann unterhalb der Keimbildungskonzentration im Übersättigungsbereich gehalten werden [23]. Von *Strehlow* [24] wurde ein thermodynamisches Modell für die Erzielung monodisperser Verteilungen entwickelt. Wichtig ist, daß die Verwendung von Alkoxiden für die Werkstoffherstellung sehr interessante Gesichtspunkte bietet und daß die Steuerung der chemischen Abläufe soweit möglich ist, daß bestimmte Produkteigenschaften erzielbar sind:

- Ausgangsverbindungen metallorganischer Natur können leicht sehr rein hergestellt werden;
- es lassen sich Zwischenstufen mit unterschiedlicher Viskosität herstellen und prozeßtechnisch nutzen (Beschichten, Faserziehen);
- durch kontrollierte Wachstumsprozesse lassen sich keramische Pulver mit verschiedener Korngröße und Verteilung erzeugen, die sehr sinteraktiv sind;
- Gläser lassen sich schon bei Temperaturen um Transformationsbereich (T_g) erzeugen;
- es können organische Gruppen oder Polymere in anorganische Netzwerke integriert und neue anorganisch-organische Polymere hergestellt werden.

2 Oxidgläser

Silicatgläser sind durch das $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder als Netzbildner gekennzeichnet, die nur über Ecken verknüpft sind. Weitere gängige Netzbildner sind B und Al, gelegentlich Ge oder Ti. Erdalkalien und Alkalien modifizieren das Netzwerk (Abb. 1).

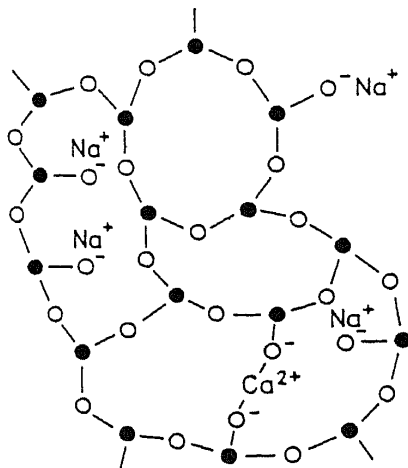
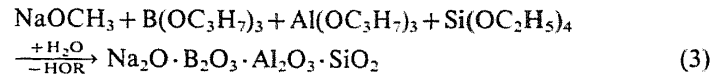


Abb. 1. Zweidimensionelles Modell eines Kalknatronglases
● = Si. ○ = O

Aus Alkoxiden lassen sich diese Gläser nach folgendem Ablauf herstellen:



Die Verwendung von Alkoxiden zur Herstellung von Schichten auf Glas wurde schon 1939 [25] beschrieben, aber erst Anfang der 70er Jahre in eine industrielle Produktion übergeführt [26]. Zur Herstellung werden die Alkoxide in Ethanol gelöst und unter starkem Rühren mit Wasser versetzt. Die Viskosität hängt im wesentlichen von der Konzentration und vom Alter ab. In Abbildung 2 ist der Viskositätsverlauf für das System $\text{SiO}_2/15\text{B}_2\text{O}_3/5\text{Na}_2\text{O}$ und $79\text{SiO}_2/15\text{B}_2\text{O}_3/5\text{Na}_2\text{O}/1\text{Al}_2\text{O}_3$ (Stoffmengenanteile) dargestellt.

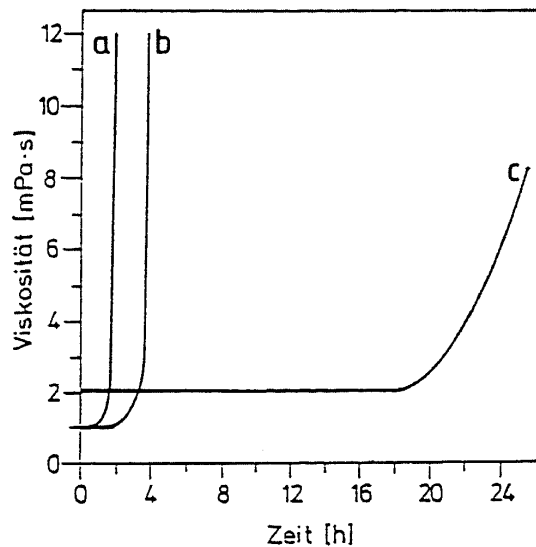


Abb. 2. Viskositätsverlauf von zwei Solen unterschiedlicher Zusammensetzung (RT = Raumtemperatur)
a, b = ohne Al. c = mit Al

Solche Sole können im Bereich konstanter Viskosität zum Beschichten von Glas verwendet werden und haben zwei wichtige Eigenschaften. Nach dem Verdichten bei 550 bis 600 °C entsteht eine dichte Glasschicht, die aufgrund ihrer Zusammensetzung chemisch sehr stabil ist (hydrolytische Klasse 1) und zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit eines Glassubstrates niedriger hydrolytischer Klasse benutzt werden kann. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von ca. $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ erzeugt auf Gläsern mit höherer Wärmeausdehnung Druckspannungen, die die mechanische Festigkeit bis auf das Vierfache erhöhen kann [27]. Auf ähnliche Weise lassen sich fast beliebige Glaszusammensetzungen realisieren und zu Beschichtungen nutzen. Anwendungsbeispiele sind: Reflektierende Schichten; Antireflexschichten [28]; Passivierungs- und Dotierungsschichten für Mikroelektronik; Fritten für Dickschichttechniken [29], „spin on“-Gläser für Planarisierung [30], transparente Elektroden für elektrochrome Schichten [31].

Interessante andere Arbeiten sind das Faserziehen aus Solen [32]. Hier ist besonders die SiO_2 -Glasfaser von Interesse, da die Hochtemperaturtechnologie des Spinnens aus der Schmelze dabei umgangen werden kann.

Auch andere Fasern lassen sich aus Solen ziehen, wie z. B. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ - und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Fasern [33]. In der Hohlglasindustrie werden anorganische Verbindungen (z. B. $\text{R}_n\text{Sn}(\text{OR})_{4-n}$) als Ausgangsverbindungen für die Erzeugung von SnO_2 -Schichten auf Flaschen zur Verbesserung der Festigkeit eingesetzt [4]. Sol-Gel-Arbeiten zur Herstellung von Nichtoxid-Gläsern sind selten. Von *Pantano* wurde kürzlich über die Herstellung eines sulfidischen Glases berichtet [34].

Schwierig gestaltet sich die Herstellung massiver Werkstücke. Durch die Schrumpfung der als Zwischenprodukte auftretenden Gele entstehen Spannungen, die zur Reißbildung führen. Erst in jüngster Zeit sind Produkte mit größeren Dimensionen entwickelt worden. Von *Hench* [35] wurde gezeigt, daß es möglich ist, über die Alkoxid-Route kompakte Glasscheiben zu erzeugen. So lassen sich SiO_2 -Gläser für optische Zwecke mit hervorragenden Eigenschaften herstellen, allerdings mit einer aufwendigen Prozeßtechnik.

3 Keramik

Die Prinzipien zur Herstellung von oxidkeramischen Materialien sind denen von Oxidgläsern sehr ähnlich. Allerdings spielt hier – im Gegensatz zu den Gläsern – SiO_2 praktisch keine Rolle. Für Strukturkeramiken sind Al_2O_3 , ZrO_2 , evtl. Mullit von Bedeutung.

Mullit-, Al_2O_3 - und ZrO_2 -Pulver lassen sich in Lösung aus Alkoxiden in guter Qualität herstellen [36]. Schleifpulver mit hoher Qualität werden schon seit langem aus Al-Propylat hergestellt. Über die Steuerung der Wachstumsreaktion sind auch monodisperse Materialien zugänglich. In [37] wurde gezeigt, daß über die zusätzliche Komplexbildung mit β -Diketonen eine elegante Möglichkeit zur Verfügung steht, die Partikelgröße zu variieren. Die Verwendung von Chelatliganden im Zusammenhang mit Alkoxiden führt zu interessanten Strukturen [38; 39] und Verarbeitungseigenschaften. So lassen sich aus derartigen komplexierten Solen Beschichtungen, z. B. mit Al_2O_3 [40], herstellen oder Fasern ziehen [41]. Wichtig dabei ist, daß über die Komplexbildung mit organischen Liganden die Strukturen von Solen und die Verarbeitungseigenschaften beeinflußt werden können.

In Abbildung 3 sind Al_2O_3 -Fasern dargestellt, die über den komplexierten Alkoxid-Prozeß hergestellt worden sind.

Neben der Strukturkeramik ist auch die Funktionskeramik von Interesse. Bei elektrokeramischen Materialien sind besonders Reinheit, niedrige Sintertemperaturen und Beschichtbarkeit wichtig. Über den Alkoxid-Prozeß sind die verschiedensten Materialien hergestellt worden, wie PZT (Blei-Zirkon-Titanat) aus $\text{Pb}(\text{OEt})_2$ und Ti-Alkoxiden oder BaTiO_3 , SrTiO_3 und CaTiO_3 . In der Regel werden Pulver hergestellt, die nach gängigen Technologien zu Keramiken weiterverarbeitet werden und die bei deutlich niedrigeren Temperaturen als Oxidmischungen sintern.

In Abbildung 4 ist die Sinterkurve von PZT über den Sol-Gel-Prozeß gezeigt. Die theoretische Dichte wird bei ca. 950°C erreicht (aus den Oxiden bei 1250°C) [42].

Bei der Entwicklung von Hochtemperatur-Supraleitern spielt der Sol-Gel-Prozeß ebenfalls eine interessante

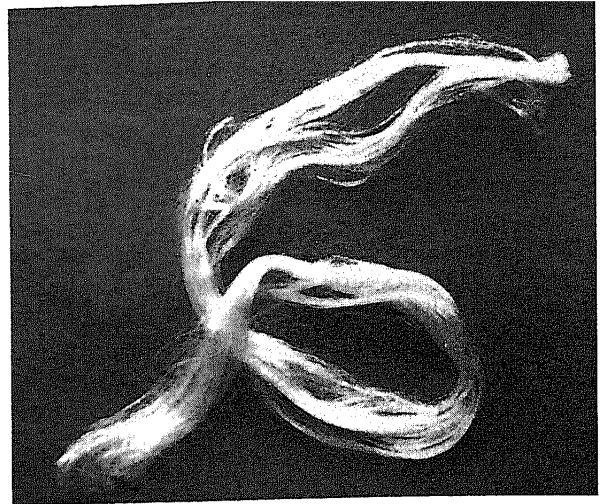


Abb. 3. Al_2O_3 -Fasern [nach 41]

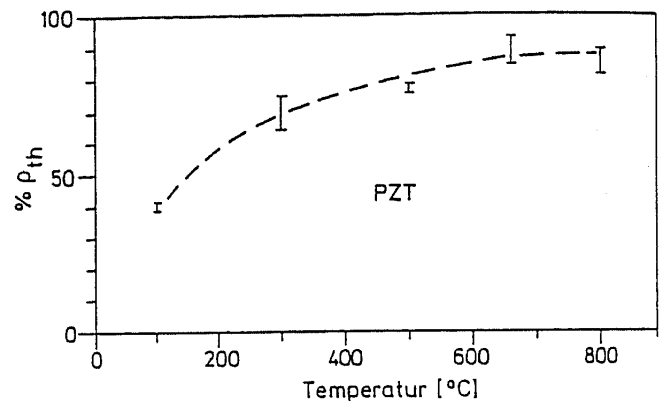


Abb. 4. PZT-Sinterkurve eines Gelpulvers

Rolle. Neben der Herstellung von Pulvern und Schichten ist besonders das Faserziehen von Interesse [43]. Man geht dabei von löslichen Alkoxiden von Cu, Y und Ba aus und stellt spinnfähige Sole her. Über den Alkoxid-Weg wurden auch Niobate, Tantalate [44], ZnO [45] und Lithiumniobat für die nichtlineare Optik hergestellt [46].

Die Herstellung von SiC über Chlormethylsilane [47] wurde eingehend untersucht, bisher aber noch nicht zu einem konkurrenzfähigen Verfahren für die Pulverherstellung weiterentwickelt. Analoge Untersuchungen wurden mit Silazanen als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Si_3N_4 [48; 49] durchgeführt. Die Synthese von AlN läßt sich, ausgehend von Al-Alkylen, über die Umsetzung mit NH_3 oder Aminen [50] erzielen, ebenso wie die Herstellung von BN. Allerdings haben diese Methoden technisch noch keine Bedeutung erreicht.

4 Anorganisch-organische Komposite

Die Fähigkeit verschiedener metallorganischer oder siliciumorganischer Verbindungen (Alkoxide, Acylate, Silane, Silazane, Komplexe u. a.), zu anorganischen Gerüsten unter sehr milden Bedingungen reagieren zu können, eröffnet Synthesen zu anorganisch-organi-

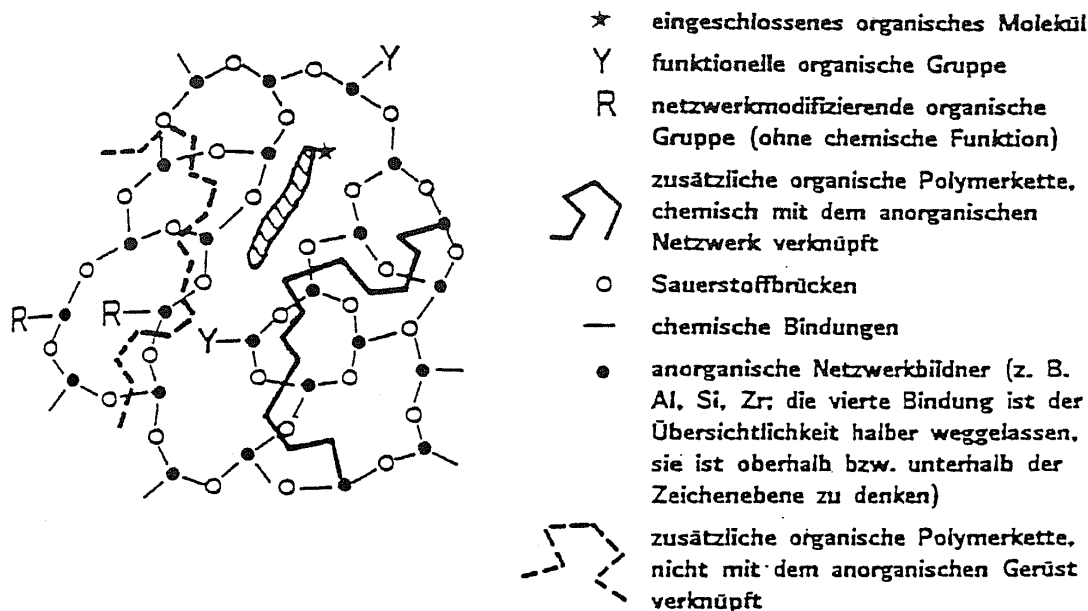
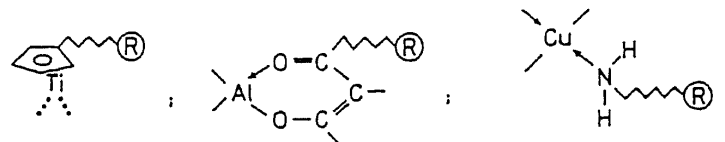


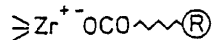
Abb. 5. Strukturelle Möglichkeiten anorganisch-organischer Komposite [51]

schen Kompositen über den Sol-Gel-Prozeß. Dabei bleiben die organischen Komponenten im Endprodukt und modifizieren dessen Eigenschaften. In Abbildung 5 ist die strukturelle Vielfalt dieses Bauprinzips schematisch wiedergegeben. Dabei lassen sich zwei grundsätzlich unterschiedliche Funktionen erkennen. Organische Gruppen wirken als Netzwerkmofizkatoren. Sie sind in der Regel kurzketig und wirken im wesentlichen auf die Zahl der Verknüpfungsstellen pro anorganischem Baustein, können aber dazu noch funktionellen Charakter haben. Organische Komponenten wirken als Netzwerkbildner. Dies sind in der Regel organische Polymerketten, die entweder über chemische Bindungen an das organische Netzwerk geknüpft sind oder es nur einfach durchdringen. Im letzten Fall sind auch Phasenseparationen und der Übergang vom molekularen zum Nanokomposit möglich [51; 53]. Das Syntheseprinzip solcher anorganisch-organischer Polymerer (*organically modified ceramics* = ORMOCERE) beruht auf der Reaktion von Alkoxiden oder substituierten Kieselsäureestern nach dem Sol-Gel-Weg in Anwesenheit von organischen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren oder direkt an den anorganischen bausteingebundenen organischen Gruppen. Ein wirksames Verknüpfungsprinzip zwischen „Anorganik“ und „Organik“ stellt die $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ -Bindung von Alkyl-Alkoxy-Silanen dar:

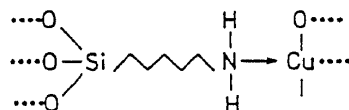
Allerdings sind noch andere Prinzipien möglich, wie Komplexbildung:



ionische Bindung:

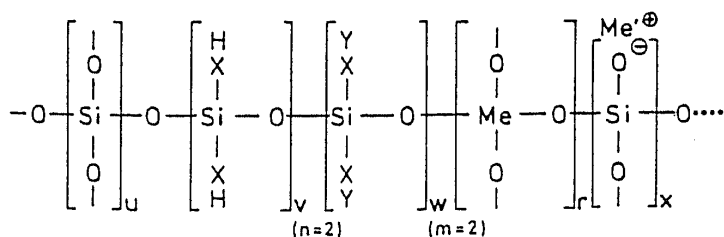
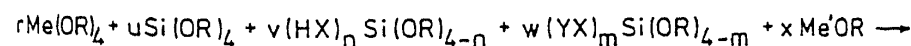


oder Kombinationen:



Der Aufbau des anorganischen Netzwerkes erfordert dabei in der Regel den Alkoxid-Weg.

Am besten untersucht worden ist bisher der Weg über siliciumorganische Bausteine [54 bis 59; 49]. Es lassen sich poröse Materialien herstellen, die als Adsorbentien [60], aber auch als Schleifmittel verwendet werden



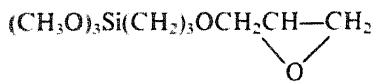
X: Organische Gruppen vom Typ alkylen; arylen;

Y: Funktionelle Gruppen vom Typ $-\text{CH}=\text{CH}_2$; epoxy; methacryl;

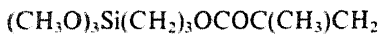
Me: Metall (Netzwerkbildner)

Me': Metall (Netzwerkwandler)

können [61]. Eine andere Variante eignet sich als Hartbeschichtung auf Kunststoffen (z. B. Kunststoffbrillengläser) oder Metallen [62; 63]. Für letztere Gruppe haben sich besonders die ans Si gebundene Epoxygruppe z. B. aus



oder die ans Si gebundene Methacrylatgruppe aus



bewährt. Beide Gruppen können zu Polymerketten weiterreagiert werden und dann netzwerkbildende Funktionen übernehmen.

Als zusätzliche anorganische Netzwerkbildner haben sich noch Al, Zr und Ti bewährt [61; 62]. Die Schichten liegen im Abriebsverhalten deutlich über dem reiner organischer Polymerer, lassen sich aber entweder bei niedrigen Temperaturen (70 bis 150 °C) oder photochemisch härten und können daher auf den meisten Kunststoffen eingesetzt werden. Darüber hinaus zeigen diese Schichten auch eine ausgezeichnete Diffusionsbarriere-wirkung gegenüber Kohlenwasserstoffen [63].

Die Einführung von ans Si gebundenen Phenylgruppen zusammen mit polymerisierbaren Liganden, wie z. B. $\equiv\text{Si}$ -vinyl, -allyl oder -methacryl, führt zu anorganisch-organischen Thermoplasten oder Duroplasten mit sehr gutem Adhäsionsvermögen auf Metallen, Gläsern und Keramiken [64; 65]. Hervorzuheben sind die guten dielektrischen Eigenschaften, die zu neuen Anwendungen in der Leiterplattentechnik [63] und in der Aufbau- und Verbindungstechnik führen [51]. Dazu ist die Strukturierbarkeit von besonderer Bedeutung, bei der die Anforderungen inzwischen bis in den Mikrometerbereich herabgehen. Dies läßt sich über photographische Verfahren mit photoinduzierter Polymerisation erreichen, es ist aber eine exakte Kontrolle des Polymerisationsmechanismus erforderlich, um spontan ablaufende Kettenreaktionen, die zu einer Flankenunschärfe führen, zu beherrschen. Erste Ergebnisse weisen darauf hin, daß die über den Alkoxid-Weg hergestellten ORMOCERe durch das vorhandene anorganische Netzwerk sehr präzise Abbildungen erlauben. Bei Bedarf können die ORMOCERe zu Gläsern oder keramischen Materialien umgesetzt werden. Weitere Beispiele für ORMOCERe sind sensitive Beschichtungen [66] und Festkörperionenleiter [67].

Von Mark & Wilkes [68; 69] wurde gezeigt, daß über die Penetration von Alkoxiden in Siliconen bzw. die Ausscheidung von SiO_2 aus Kieselsäureestern in Polymeren merkliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften möglich sind. Ähnliche Ergebnisse wurden in [52] im System Ethylvinylacetat-Copolymer mit $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ gefunden. Über die Kontrolle der Größe der Ausscheidungen ist es möglich, zu Kompositen mit Verstärkungskomponenten im Nanometerbereich mit ganz neuen Eigenschaften zu gelangen. Wie von Schubert gezeigt wurde [70], gelingt es, über die Komplexierung von an das Si gebundenen Liganden Metalle in feinsten Verteilung in keramische Matrices einzubinden. Mit dieser Methode lassen sich elegant Metall-Keramik-Nanokomposite herstellen.

5 Schlußfolgerung

Infolge des zunehmenden Bedarfs an nichtmetallischen anorganischen und Verbundwerkstoffen mit sehr speziellen Eigenschaften erlangt die chemische Synthese solcher Werkstoffe eine immer größere Bedeutung. Ein wichtiger Weg hierfür ist der Sol-Gel-Prozeß, der sich zum größten Teil metallorganischer Ausgangsverbindungen bedient. Dies sind Alkoxide, siliciumorganische Verbindungen, Metallalkyle und Komplexe. Die Schwierigkeiten liegen in der Beherrschung der Synthesetechniken (es gibt noch weitgehende Defizite in bezug auf die Reaktionsmechanismen und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen), aber auch wesentlich an der Verfügbarkeit kostengünstiger Ausgangsmaterialien. Bedingt durch den geringen Umsatz gibt es nur in Ausnahmefällen großtechnische Verfahren für die Ausgangsprodukte. Ein Durchbruch dieser Synthesewege hängt weitgehend von einer Änderung der derzeitigen Situation ab.

Schrifttum

- [1] G. Henrici-Olivé, S. Olivé: *Angew. Chem.* **83** (1971) 782.
- [2] W. Noll: *Chemie und Technologie der Silicone*. 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [3] H. Schröder: *Opta Acta* **9** (1962) 249.
- [4] Goldschmidt inform. Nr. 1 (1980) 1.
- [5] Ebelmen: *Ann. Chem.* **57** (1846) 319.
- [6] V. Gottardi (Ed.): *J. Non-Cryst. Solids* **48** (1982) (North-Holland Physics Publishers, Amsterdam).
- [7] H. Scholze (Ed.): *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984).
- [8] Z. Zarzycki (Ed.): *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986).
- [9] S. Sakka (Ed.): *J. Non-Cryst. Solids* (1988).
- [10] M. Aegerter (Ed.): *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1990) (im Druck).
- [11] C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich (Eds.): *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **32** (1984) (Materials Research Society, New York).
- [12] -, -, -: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **73** (1986).
- [13] -, -, -: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **121** (1988).
- [14] H. L. Hench, D. R. Ulrich (Eds.): *Proc. of the Intern. Congr. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. John Wiley & Sons, New York 1984.
- [15] -, -: *Proc. of the Intern. Congr. on Science of Ceramic Chemical Processing*. John Wiley & Sons, New York 1986.
- [16] J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich (Eds.): *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*. John Wiley & Sons, New York 1988.
- [17] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur: *Metal Alkoxides*. Academic Press, New York 1978.
- [18] R. C. Mehrotra: *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 1.
- [19] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez: *Prog. Solid State Chem.* (1989) (im Druck).
- [20] S. Sakka: *J. Non-Cryst. Solids* **48** (1982) 31.
- [21] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn: *J. Colloid & Interface Sci.* **26** (1968) 62.
- [22] E. A. Barringer, H. K. Bowen: *J. Amer. Ceram. Soc.* **65** (1982) C-199.
- [23] E. Matijevic: In: *Ceramic Powder Processing Science*. H. Hausner et al. (Eds.); Dt. Keram. Ges., Köln 1989 (S. 25).
- [24] P. Strehlow: *J. Non-Cryst. Solids* **107** (1988) 55.
- [25] W. Geffcken, E. Berger: *DRP-Nr.* 736411 (1983).
- [26] H. Dislich: *Angew. Chem.* **83** (1971) 428.
- [27] H. Schmidt; in: *Proc. of the S.G.T. Symp. on Glass Strength*; Mai 1989, Harrogate (im Druck).
- [28] H. Dislich; in: *Proc. of the Europ. Meet. „Inorganic Coatings on Glass“*. P. Picozzi et al. (Eds.), Univ. of L'Aquila, 1988, 113.
- [29] P. Strehlow, H. Schmidt, M. Birkhahn: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **121** (1988) 791.
- [30] B. G. Bagley, W. E. Quinn et al., in: *Proc. 5th Intern. Workshop on Glasses and Ceramics from Gels*; Aug. 1989, Rio de Janeiro/Brasilien; *J. Non-cryst. Solids* (im Druck).
- [31] Y. Charbouillot, E. De La Serra et al.: wie [30].
- [32] S. Sakka: *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 142.

- [33] *L. C. Klein* (Ed.): Sol-Gel-technology for thin films, fibers, preforms, electronics and speciality shapes. Noyes Public., Park Ridge/New Jersey 1988.
- [34] *C. G. Pantano, T. A. Guiton*: in: wie [30].
- [35] *L. L. Hench*: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **32** (1984) 101.
- [36] *G. L. Messing* et al.: in: Sol-Gel Science and Technology. *A. Aegerter* et al. (Eds.): World Scientific Publ. Comp., Singapore 1989 (S. 402).
- [37] *G. Rinn, H. Schmidt*: in: Ceramic Transactions, Bd. 1, Part A: Ceramic Powder Science. Hrsg.: The Amer. Ceramic Soc., Westerville 1988 (p. 23).
- [38] *F. Babonneau, L. Coury, J. Livage*: in: wie [30].
- [39] *R. Naß, H. Schmidt*: in: wie [23], 69.
- [40] -, -: in: wie [30].
- [41] *H. Ikoma, S. Katayama* et al.: Private Communication, Colloid Research Institute, Kitakyushu/Japan 1988.
- [42] *R. Ostertag, G. Rinn* et al.: British Ceramic Proceedings: Electroceramics Nr. 41 (1989) 11.
- [43] *S. Sakka*: in: wie [30].
- [44] *E. Wu, K. C. Chen, J. D. Mackenzie*: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **32** (1984) 169.
- [45] *G. Hohenberger, G. Tomandl*: in: Proc. DKG-Jahrestagung 1988, Okt. 1988, München; cfi/Ber. DKG (im Druck).
- [46] *G. W. Dale, H. H. Fox* et al.: in: Proc. 4th Intern. Confer. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites; Tucson 1989; J. Non-Cryst. Solids (im Druck).
- [47] *D. Seyferth*: in: wie [16] 33.
- [48] *M. Hackney, L. V. Interrante* et al.: in: wie [16] 991.
- [49] *R. M. Laine, Y. Blum* et al.: in: wie [16] 761.
- [50] *R. T. Paine, J. F. Janik, Ch. Narula*: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **121** (1988) 461.
- [51] *H. Schmidt, M. Popall, H. Wolter*: in: Proc. Werkstoffe d. Mikro-technik, VDI/VDE-Tagung, Okt. 1989; VDI-Ber. (im Druck).
- [52] *H. Schmidt*: ACS Symp. Series 360 (1988) 333.
- [53] -: in: J. Non-Cryst. Solids **112** (1989) 419.
- [54] -: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **32** (1984) 327.
- [55] -, *B. Seiferling*: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **73** (1986) 739.
- [56] -: in: Proc. 7th Seminar on Frontier Technology „Nanohybridization of Ceramics and Creation of New Functions“. Hrsg.: The Assoc. for the Progr. of New Chemistry (1989) 1 (Tokio).
- [57] -: in: wie [46].
- [58] -: in: Proc. Symp. Materialforschung 1988, Sept. 1988, Hamm. Hrsg.: KFA Jülich, PLR **1** (1988) 722.
- [59] -: in: wie [30].
- [60] -, *H. Scholze*: DOS 27 58 415, 28. 12. 77.
- [61] -, *A. Kaiser* et al.: Physique **43** (1982) 275.
- [62] -, *B. Seiferling* et al.: in: wie [16] 651.
- [63] -, *H. Scholze, G. Tünker*: J. Non-Cryst. Solids **80** (1986) 557.
- [64] -, *G. Philipp* et al.: Collected Papers II, XIV. Intern. Congr. on Glass, 1986 (429).
- [65] *F. Hutter, K. H. Haas, H. Schmidt*: in: Proc. 2nd Intern. Meet. on Chemical Sensors. Hrsg.: *J.-L. Aucouturier* et al., Bordeaux/Frankreich 1986, 443.
- [66] *F. Rousseau, M. Popall* et al.: in: Proc. 2nd Intern. Symp. on Polymer Electrolytes; Juni 1989, Siena/Italien. Elsevier Applied Science Publ. Ltd., UK (im Druck).
- [67] *J. E. Mark*: in: wie: [16] 623.
- [68] *G. L. Wilkes, B. Orler, H.-H. Huang*: Polym. Prepr. **26** (1985) 300.
- [69] *U. Schubert* et al.: Privatmitteilung 1989.