

**Rheologische und EPR-spektroskopische Untersuchungen zum  
Einfluss von pH-Wert und Dotierung auf die Kinetik der  
Sol-Gel-Umwandlung in TEOS-Gelen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemiker Tilo Breyer  
geboren am 10. September 1972 in Haldensleben

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Vogelsberger
2. Prof. Dr. C. Rüssel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 19. Februar 2003

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Der Sol-Gel-Prozess</b>	<b>3</b>
2.1	Allgemein . . . . .	3
2.2	Synthese . . . . .	4
2.2.1	Herstellung von TEOS-Gelen . . . . .	4
2.2.2	Herstellung von NaWG-Gelen . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Rheologische Messungen (Kinetik)</b>	<b>7</b>
3.1	Grundlagen . . . . .	7
3.2	Messungen . . . . .	9
3.3	Ergebnisse und Auswertung mit Keimbildungsmodell . . . . .	12
3.4	Einfluss von pH und Dotierung auf die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses . . . . .	27
<b>4</b>	<b>EPR-Messungen</b>	<b>32</b>
4.1	Einleitung, Grundlagen . . . . .	32
4.2	Vorversuche . . . . .	35
4.3	Kalibrationsmessungen . . . . .	38
4.4	Ergebnisse - TEOS-Gele . . . . .	43
4.4.1	VOSO <sub>4</sub> dotierte Proben . . . . .	43
4.4.2	TEMPOL dotierte Proben . . . . .	44
4.4.3	VOTIP dotierte Proben . . . . .	46
4.4.4	Befeuchtungsexperimente . . . . .	48
4.4.5	„andere 3d-Dotierungen“ . . . . .	52
4.5	Ergebnisse — NaWG-Gele . . . . .	52
4.6	„Funktionelle“ TEOS- & TMOS-Gele . . . . .	52
4.6.1	Voruntersuchungen . . . . .	52
4.6.2	Sol-Gel-Übergang . . . . .	59

<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Xerogele</b>	<b>68</b>
5.1	EPR-Spektroskopie . . . . .	68
5.2	N <sub>2</sub> -Sorptionsmessungen . . . . .	68
5.3	Oberflächenladungsdichte . . . . .	75
5.4	IR-Messungen . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>86</b>
<b>B</b>	<b>Streulichtmessung</b>	<b>87</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

In den letzten 30 Jahren wurden viele Untersuchungen zum Sol-Gel-Prozess durchgeführt, da dieser die Herstellung von Materialien unterschiedlichster Eigenschaften unter experimentell einfachen Bedingungen erlaubt [1]. Vor allem die Herstellung von amorphem  $\text{SiO}_2$  aus Siliziumalkoxiden war Gegenstand vieler Untersuchungen, z. B. [2]–[5]. Viele Forschungsarbeiten beschäftigten sich auch mit der Herstellung aus Alkalisilikat-Lösungen [6, 7]. Meist wurde in diesen Arbeiten der Einfluss verschiedener Herstellungsparameter auf die Eigenschaften des entstehenden Gels bzw. Xerogels untersucht und diskutiert. Zur Charakterisierung der fertigen Gele wurden vor allem Methoden zur Bestimmung der Größe und Eigenschaften der Oberfläche eingesetzt. Aber auch spektroskopische Methoden, wie z. B. die IR-Spektroskopie, wurden zur Charakterisierung der entstandenen Produkte verwendet. Daneben ist vor allem auch die Röntgenbeugung geeignet, Aussagen über Aufbau und Struktur der Xerogele zu treffen.

In den letzten Jahren wurde auch verstärkt versucht, die Kinetik des recht komplizierten Reaktionsablaufs zu bestimmen [8]–[16]. Dazu wurden sowohl Methoden verwendet, die direkt die Konzentration einer an der Reaktion beteiligten Spezies bestimmen (Karl-Fischer-Titration [9], Gaschromatographie [10, 11], RAMAN-Spektroskopie [12]), als auch indirekte Methoden, wie z. B. rheologische Messungen [15, 16].

Der Sol-Gel-Prozess wird aber nicht nur zur Herstellung von „reinen“ Substanzen (z. B.  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$ ), sondern zunehmend auch zur Herstellung von „chemisch gemischten“ Produkten eingesetzt. Von besonderem Interesse ist dabei die mögliche Verwendung dieser Produkte als Katalysatoren für die unterschiedlichsten Prozesse und als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Gläsern und Keramiken [17, 18].

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Mischoxiden ist die Hydrolyse und anschließende Kondensation von bimetalischen Alkoxiden [19], eine weitere die gleichzeitige Hydrolyse und Co-Kondensation von mindestens zwei verschiedenen Metall-Alkoxiden [20]–[24]. Ein etwas anderer, experimentell einfacher Weg ist die Zugabe von Fremdionen zu einer reinen Sol-Gel-Mischung [25]–[32]. Dabei kann der mögliche Einbau über die Art und Menge des

Dotierungsmittels gesteuert werden.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand darin die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses mit Hilfe von Viskositätsmessungen zu verfolgen und dabei zu prüfen, ob und wie die Zugabe unterschiedlicher Mengen verschiedener Salze die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses beeinflusst. Eine weitere Aufgabe bestand darin zu untersuchen, ob und wie es möglich ist, den Sol-Gel-Übergang auch mit Hilfe der EPR-Spektroskopie zu verfolgen.

Der Sol-Gel-Prozess wird aber nicht mehr nur zur Herstellung von rein anorganischen Gelen und Endprodukten, sondern zunehmend auch zur Herstellung organisch und biologisch modifizierter Produkte benutzt. Während die mit einfachen organischen Resten versehenen Gele (*ormocers*) vorwiegend in der Chromatographie genutzt werden, so sollen die mit biologisch aktiven Dotierungen versetzten Produkte (*biocers*) vorwiegend im medizinischen Bereich eingesetzt werden [33].

Gerade für die Herstellung der *biocere* ist es aber sehr wichtig, dass die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses richtig verstanden und gedeutet wird, damit im Endprodukt eine möglichst effektive Koexistenz von Träger und biologisch-aktivem Zentrum geschaffen wird.

# Kapitel 2

## Der Sol-Gel-Prozess

### 2.1 Allgemein

Es gibt prinzipiell zwei verschiedene Wege der Herstellung von Kieselgelen. In einem Fall geht man von Wasserglaslösungen, im anderen Fall von Alkoxysilanen aus. Bei der letzteren Methode wird in einem ersten Schritt das Alkoxysilan hydrolysiert, anschließend kommt es dann zu Kondensationsreaktionen, die zur Bildung von  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ -Bindungen führen.



In sauer katalysierten Systemen mit ausreichender Wassermenge kommt es erst zur vollständigen Hydrolyse des Metall-Alkoxids (1. Schritt), bevor die Kondensationsreaktionen einsetzen. Bei basischer Katalyse und in Systemen mit Wasserüberschuß setzt die Polykondensation dagegen schon parallel zur Hydrolyse ein.

Daraus folgen die zwei unterschiedlichen in der Literatur beschriebenen Wachstumsmechanismen zum Gel. Die unter sauren Bedingungen ablaufende, langsame Kondensation der vollständig hydrolysierten Monomere wird als „Cluster-Cluster“-Mechanismus bezeichnet und führt zu schwach verzweigten Polymeren, die ein vernetztes Gel bilden. Die rasche Kondensation unter basischen Bedingungen wird dagegen als „Monomer-Cluster“-Wachstumsmechanismus bezeichnet und führt zu hochverzweigten Polymeren, die sich schließlich zum Gel-Netzwerk zusammenlagern und als kolloidale Gele bezeichnet werden [14].

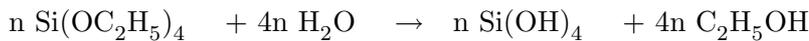
Bei der Herstellung aus Wasserglaslösungen wird der Gelierungsprozess durch das Mischen mit Mineralsäurelösungen verschiedener Konzentration gestartet.

## 2.2 Synthese

### 2.2.1 Herstellung von TEOS-Gelen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vorwiegend die  $\text{SiO}_2$ -Synthese aus Si-Alkoxiden untersucht. Als Alkoxid wurde Tetraethylorthosilikat (TEOS) benutzt. Lösungsmittel war Ethanol, da es bei der Hydrolyse von TEOS sowieso entsteht und auf diese Weise auch Umesterungsreaktionen ausgeschlossen werden können. Die Bruttoreaktionsgleichungen für ein solches TEOS-Sol-System lauten:

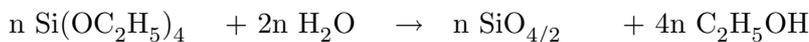
HYDROLYSE:



KONDENSATION:



SUMME:



Die Kinetik beider Prozesse (Hydrolyse und Kondensation) hängt stark vom pH-Wert, der Temperatur und natürlich auch von Art und Menge der Dotierung ab.

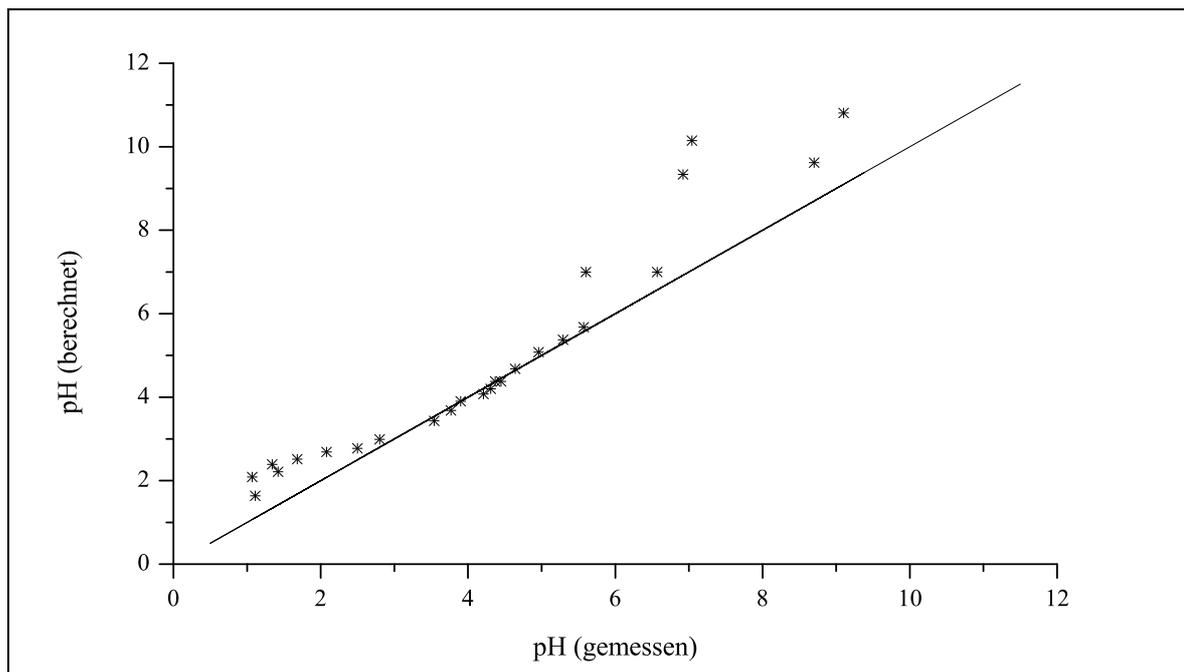
Als Probengefäße für die Sol-Gel-Synthese aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) wurden verschließbare Plastikflaschen benutzt. Der Prozess lief in einer Inkubationshaube bei einer konstanten Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  ab. Erst wurden TEOS und Ethanol gemischt, anschließend unter kräftigem Rühren die wässrige Phase ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}/\text{NaOH}$ ) zugegeben und die Zeit notiert. Nach erfolgter pH-Messung wurde durch die Zugabe geringer Mengen von HCl bzw. NaOH der endgültige Start-pH-Wert eingestellt. Start-Zeit und pH-Wert wurden notiert und das verschlossene Gefäß in die Haube gestellt.

Das molare Verhältnis TEOS:Ethanol:Wasser betrug 1:5:4. Arbeitet man mit geringeren Mengen an Ethanol, kommt es am Anfang zur Phasentrennung. Damit erhält man zusätzliche Parameter (Rührgeschwindigkeit, -dauer), die die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses beeinflussen. Dies sollte aber verhindert werden.

Die pH-Messungen erfolgten mit dem pH-Meter „pH 540 GLP“ (WTW) unter Verwendung einer Einstab-Elektrode „BlueLine 23“ (SCHOTT). Die Temperatur wurde während der pH-Bestimmung mit einem Temperaturfühler „TFK 150“ (WTW) gemessen.

Außerdem ist es auch möglich aus der Stoffmenge der dazugegebenen Salzsäure bzw. Natronlauge und dem Gesamtvolumen des Sols einen theoretischen pH-Wert auszurechnen:

$$\begin{aligned}
 pH &= -\lg\left(\frac{c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{c^\ominus \times V_{\text{Sol}}}\right) && \text{bei Zugabe von HCl, mit } c^\ominus=1 \text{ mol/l} \\
 pH &= 7 && \text{ohne Katalysator} \\
 pH &= 14 + \lg\left(\frac{c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{c^\ominus \times V_{\text{Sol}}}\right) && \text{bei Zugabe von NaOH}
 \end{aligned}$$



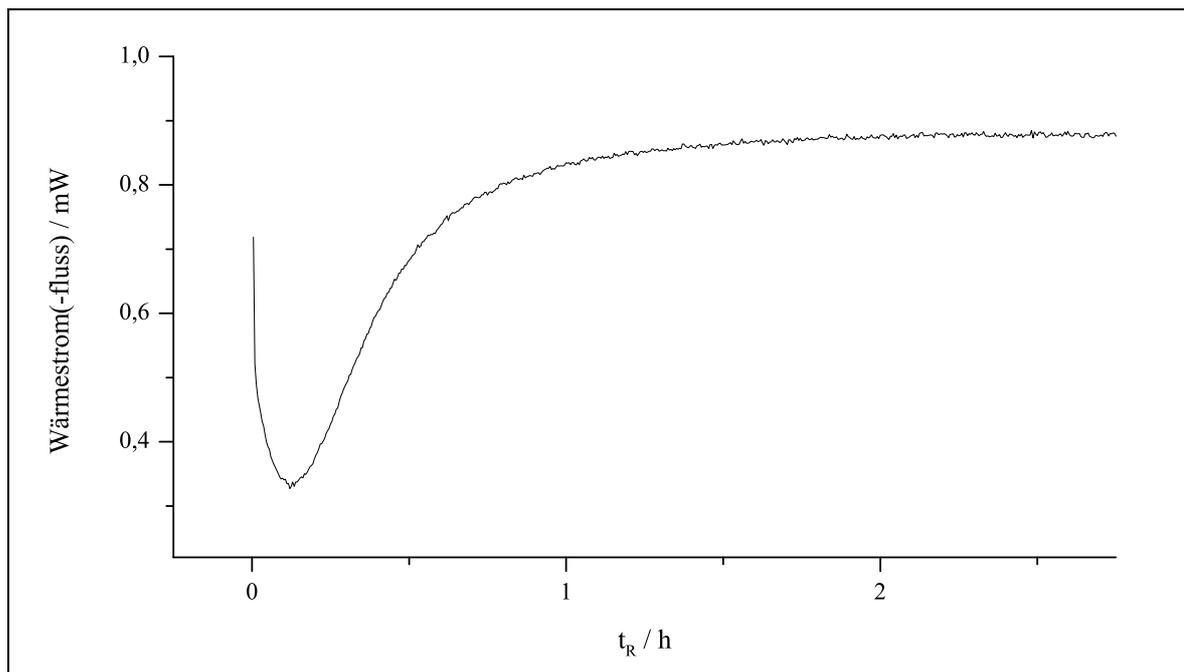
**Abb. 2.1:** Zusammenhang zwischen gemessenem und berechnetem pH, die durchgezogene Linie markiert den idealen Verlauf

Obwohl bei dieser einfachen Rechnung nur eine wässrige Lösung und nicht ein Lösungsmittelgemisch betrachtet wird und die pH-Messung in einer Ethanol/Wasser-Mischung mit der hier verwendeten pH-Elektrode sicher fehlerbehaftet ist, stimmen gemessene und berechnete Werte in einem großen pH-Bereich recht gut überein (Abb. 2.1).

Die Herstellung der dotierten TEOS-Gele erfolgte auf dieselbe Weise, das Dotierungsmittel wurde in diesem Fall in Form seiner ethanolischen bzw. wässrigen Lösung zugegeben.

Von einigen Proben wurde während der ersten Phase des Sol-Gel-Prozesses eine DSC-Kurve aufgenommen (Abb. 2.2), um abzuschätzen, nach welcher Zeit die Hydrolyse abgeschlossen ist. Für die meisten mit HCl katalysierten Proben wurde gefunden, dass die Hydrolyse des TEOS unter diesen Bedingungen ( $\vartheta=40^{\circ}\text{C}$ ) bereits nach 1 h fast abgeschlossen war.

Nach dem Erreichen des Gelzeitpunktes (s.a. Kap. 3.2) wurden die Probengefäße geöffnet, um einen großen Anteil an Lösungsmittel durch Verdunsten aus der Probe zu entfernen (mind. 24 h bei  $40^{\circ}\text{C}$  in Haube). Die so vorbehandelten Proben wurden anschließend im Trockenschrank getrocknet (ca. 24 h bei  $110^{\circ}\text{C}$ ), in einer Mühle gemahlen und gewaschen (s.a. Kapitel 5). Abschließend wurden die gewaschenen Proben erneut getrocknet (20–24 h bei  $110^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank), gemahlen und in verschlossenen Probenröhrchen aufbewahrt.



**Abb. 2.2:** DSC-Kurve (Wärmestrom als Funktion der Reaktionszeit-Zeit  $t_R$ ) für ein undotiertes TEOS-Gel,  $\text{pH} \approx 3$ ,  $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{Probe}} = 13,54 \text{ mg}$

### 2.2.2 Herstellung von NaWG-Gelen

Zur Herstellung von Gelen aus Natrium-Wasserglas-Lösungen wurde eine von Seidel im Rahmen seiner Dissertationsarbeit [7] entwickelte und vorgestellte Apparatur benutzt. Bei Anwendung dieser Apparatur werden kleinste Mengen einer verdünnten Natrium-Wasserglas-Stammlösung und einer Salzsäurelösung bekannter Konzentration in einem „Mixer“ im Verhältnis 1:1 gründlich vermischt. Dadurch wird die Ausbildung von verschiedenen, lokalen pH-Werten im Sol verhindert. Die Lösung fließt aus dem „Mixer“ direkt in ein Plastik-Becherglas. Die Herstellung dotierter NaWG-Gele erfolgte dadurch, dass die entsprechenden Salze in Form ihrer wässrigen Lösungen in das Becherglas vorgelegt wurden. Nach dem Mischen wurde der pH-Wert gemessen und gegebenenfalls durch die Zugabe geringer Mengen HCl oder NaOH auf einen vorher festgelegten Wert eingestellt. Danach wurde das Probengefäß zum Erreichen der Temperaturkonstanz in eine Inkubationshaube ( $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ ) gestellt.

Die Aufarbeitung erfolgte analog den TEOS-Gelen. Erst wurden die durchgeliierten Proben vorgetrocknet, anschließend mit 1%iger HCl-Lösung versetzt und dann so lange mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser chloridfrei war. Nach der anschließenden Trocknung ( $\vartheta = 110^\circ\text{C}$ ) wurden die Proben aufgemahlen und in verschlossenen Probenröhrchen aufbewahrt (s.a. Kapitel 5).

Die Bezeichnung aller Gele (TEOS und NaWG) erfolgte durch fortlaufende Numerierung, wobei in der Ziffernfolge das Herstellungsdatum des entsprechenden Ansatzes enthalten ist.

## Kapitel 3

# Rheologische Messungen (Kinetik)

Rheologische und dynamisch-mechanische Messungen sind weit verbreitet zur Charakterisierung von verschiedenen Stoffen und Stoffgemischen. Insbesondere bei der Untersuchung von Lebensmitteln, biologischen Proben (z.B. Blut), Kunststoffen und keramischen Produkten spielen sie eine wichtige Rolle [34, 35]. Die Stoffeigenschaften spiegeln sich dabei in der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Messdaten wider. Aber auch zur Verfolgung von Prozessen, bei denen sich das rheologische Verhalten des zu untersuchenden Systems zeitlich ändert, werden Viskositätsmessungen zunehmend angewendet [36].

Da während des Sol-Gel-Prozesses durch die stattfindenden Partikelwachstums- und Aggregationsprozesse ein Wechsel vom flüssigen Sol zum festen Gel stattfindet, sollten Viskositätsmessungen gut geeignet sein, diesen Übergang zeitlich zu verfolgen.

### 3.1 Grundlagen

Bei der Durchführung rheologischer Messungen wird bestimmt, wie sich die zu untersuchenden Proben — das können Gase, Flüssigkeiten oder Festkörper sein — unter dem Einfluss äußerer Kräfte verhalten. Man unterscheidet prinzipiell zwei verschiedene Grenzfälle:

- die Newtonsche Flüssigkeit

$$\tau = \eta * \dot{\gamma}$$

( $\tau$ – Schubspannung,  $\eta$ – dynamische Viskosität,  $\dot{\gamma}$ – Schergefälle, zeitliche Änderung der Deformation)

rein plastisches Verhalten, Deformationsenergie wird in Wärme umgewandelt

- der Hook'sche Festkörper

$$\tau = G * \gamma$$

( $\tau$ – Schubspannung,  $G$  – Deformationsmodul,  $\gamma$ – Deformation)

rein elastisches Verhalten, Deformationsenergie wird bei Entlastung zurückgewonnen

Die meisten realen Proben können als eine Mischform dieser beiden Grenzfälle beschrieben werden.

Rotationsmessungen sind weit verbreitet zur Bestimmung der dynamischen Viskosität von Flüssigkeiten und Suspensionen. Dabei wird die Probe einem bestimmten Drehmoment ausgesetzt und die zugehörige Winkelgeschwindigkeit ( $\omega$ ) gemessen. Bei neueren Rheometern ist es auch möglich die Winkelgeschwindigkeit vorzugeben und das resultierende Drehmoment zu messen. Aus diesen Werten kann man dann mit Hilfe der Messkörpergeometrie die dynamische Viskosität berechnen.

Newtonsche Flüssigkeiten zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Viskosität unabhängig von der zeitlichen Änderung der Deformation ( $\dot{\gamma}$ ) ist. Um zu entscheiden, ob eine Probe Newtonsches Verhalten zeigt, ist es also sinnvoll, sie bei verschiedenen Schergefällen zu untersuchen.

Oszillationsmessungen werden vorwiegend benutzt, um Festkörper oder hoch viskose Flüssigkeiten zu charakterisieren. Der Vorteil dieser Messungen liegt in der geringeren Beanspruchung der Probe. So soll durch den während des Sol-Gel-Prozesses vorgenommenen Übergang von Rotations- zu Oszillationsmessungen eine Zerstörung der Netzstruktur verhindert werden.

Auch hier werden Deformation und Schubspannung allerdings in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ( $\omega = 2\pi f$ ) gemessen. Daneben tritt noch eine Phasenverschiebung der Schubspannung auf:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

$\gamma_0$  ist die Amplitude,  $t$  ist die Zeit,  $\tau_0$  ist die Amplitude der Schubspannung,  $\delta$  ist die Phasenverschiebung und  $f$  ist die Frequenz.

Die Schubspannung kann man in zwei Anteile ( $\tau'$  und  $\tau''$ ) zerlegen, die dem elastischen ( $\tau'$ , vollständig in Phase mit der Deformation  $\gamma$ ) und dem plastischen Anteil ( $\tau''$ , in Phase mit  $\dot{\gamma}$ ) der Verformung entsprechen:

$$\tau = \tau'_0 \sin(\omega t) + \tau''_0 \cos(\omega t) \quad (3.1)$$

Für die Kenngrößen Tangens des Phasenwinkels ( $\delta$ ), Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) ergeben sich dann die folgenden Beziehungen:

$$\tan \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{\tau''_0}{\tau'_0} \quad ,$$

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad \text{und} \quad G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0}$$

Am Anfang des Sol-Gel-Prozesses überwiegen die plastischen Eigenschaften der Probe. Während der Vernetzung der Solpartikel kommt es zu einer starken Zunahme des elastischen Anteils. Wenn der Speichermodul größer als der Verlustmodul wird, überwiegen die elastischen Eigenschaften und man kann von einer festen Probe sprechen.

## 3.2 Messungen

Die rheologischen Untersuchungen erfolgten alle am UDS 200 der Firma Physika Meßtechnik GmbH Stuttgart. Als Messsystem wurde ein aus säurefestem Stahl hergestellter Z3 DIN-Messkörper verwendet. Die Messtemperatur entsprach der Reaktionstemperatur, d.h. die Raumtemperatur(RT)-Gele wurden bei 25°C und die 40°C-Gele bei 40°C vermessen. Um die Fehler durch Verdunstung des Lösungsmittels so gering wie möglich zu halten, wurde die Probe nach jeder Messung gewechselt. Bei geringen Viskositäten wurde im rotierenden Modus ( $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ ), bei höheren Viskositäten im oszillierenden Modus ( $\gamma = 0,025$ ,  $\omega = 50 \text{ s}^{-1}$ ) gemessen.

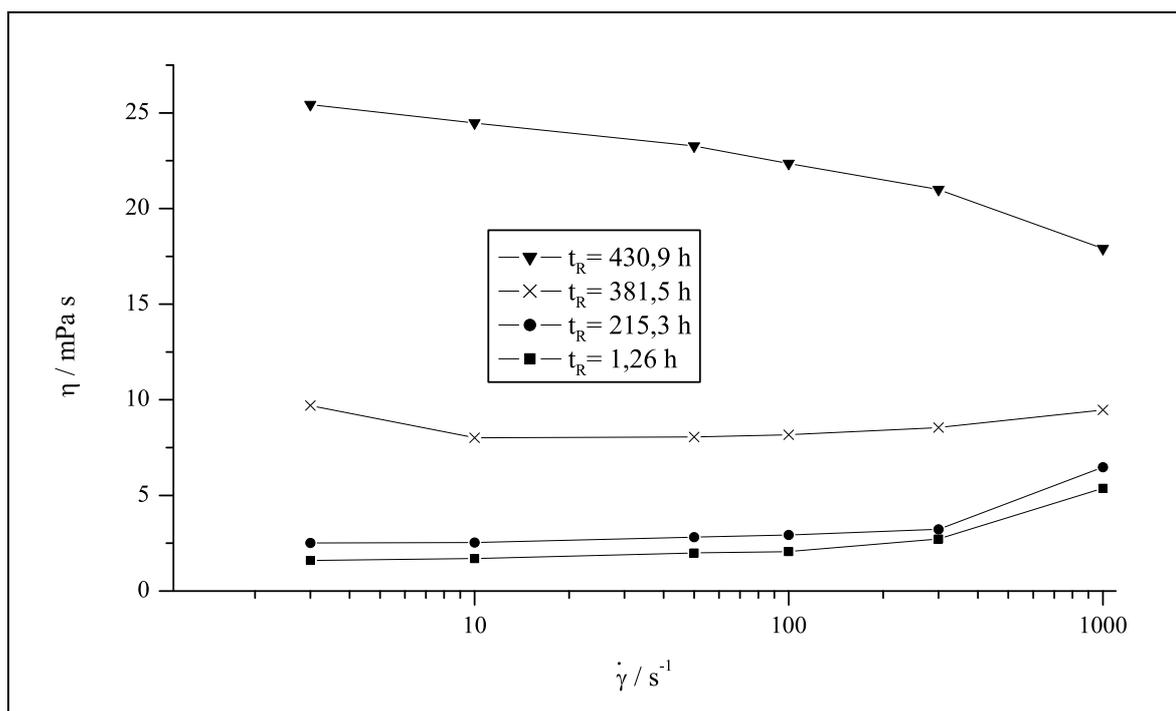
Einige Proben wurden auch mit Hilfe eines Messprogramms vermessen, welches rotierende Messungen bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten ( $3 \text{ s}^{-1}$  bis  $1000 \text{ s}^{-1}$ ) veranlasst. Die Ergebnisse dieser Messungen ermöglichen es zu entscheiden, ob für die vermessenen Systeme eine Abhängigkeit zwischen Viskosität und Schergeschwindigkeit besteht.

Die erhaltenen Ergebnisse deuten auf eine je nach Reaktionszeit unterschiedliche Abhängigkeit hin [37]. Während die noch sehr dünnflüssigen Proben im Anfangsstadium des Gelprozesses eine bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten ( $\dot{\gamma} \geq 100 \text{ s}^{-1}$ ) zunehmende Viskosität haben, wird für die viskoserer Proben (kurz vor dem Erreichen des Gelpunktes) genau gegenteiliges Verhalten gefunden (Abb. 3.1). Dabei wird zu einer bestimmten Zeit eine Nicht-Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit erreicht. Dieser Zeitpunkt lässt sich recht exakt bestimmen und könnte neben der Gelzeit (s.u.) ebenfalls zur Charakterisierung des entsprechenden Gels benutzt werden. Das Ansteigen der Viskosität bei den hohen Schergefällen während des Anfangsstadiums des Sol-Gel-Prozesses wird durch Verwirbelungen verursacht, die typisch für niedrig-viskose Flüssigkeiten in Searle-Systemen bei diesen Drehzahlen sind [38]. Das strukturviskose Verhalten im fortgeschrittenen Prozess deutet dagegen auf die beginnende Strukturierung des Gelnetzwerkes bzw. die fortschreitende Agglomeration der Solpartikel hin.

Die meisten Proben zeigen Newtonsches Verhalten bis zu einem Schergefälle von  $100 \text{ s}^{-1}$ , wenn die bei  $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$  gemessene Viskosität den Wert von 20 mPa s nicht überschreitet [37]. Für die kinetische Auswertung der gemessenen Kurven sollten deshalb nur die Messpunkte bis zu einer Viskosität von 20 mPa s benutzt werden. Dass die Sole im Anfangsstadium des Sol-Gel-Prozesses Newtonsches Verhalten bis zu einem Schergefälle von  $100 \text{ s}^{-1}$  zeigen, stimmt auch gut mit den Ergebnissen von Marx et al. [39] überein.

Dies wird auch durch die Ergebnisse der kinetischen Auswertung bestätigt, da die Anpassung am besten gelingt, wenn nur die spezifischen Viskositäten  $\eta_S$  bis zu einem Wert von ca. 20 zur Auswertung benutzt werden. So findet man für viele Gele ein Maximum des Korrelationskoeffizienten im Bereich  $15 < \eta_S < 20$ , wenn man diesen über die maximale zur Auswertung noch benutzte Viskosität aufträgt [37].

Die Messungen im oszillierenden Modus wurden vor allem verwendet, um den Gelzeit-



**Abb. 3.1:** Viskosität ( $\eta$ ) als Funktion des Schergefälles ( $\dot{\gamma}$ ) zu verschiedenen Reaktionszeiten ( $t_R$ ) für ein undotiertes TEOS-Gel ( $\vartheta=40^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1,1$ )

punkt zu bestimmen. Dieser in der Literatur meist als LST (liquid solid transition) oder gel point bezeichnete Zeitpunkt, lässt sich am sichersten durch Oszillationsmessungen bei verschiedenen Kreisfrequenzen ermitteln [35, 40]. Der Gelpunkt ist dann die Zeit bei der der Verlustwinkel ( $\tan \delta$ ) unabhängig von der Kreisfrequenz ist und wird als Schnittpunkt aller  $\tan \delta$ -t-Kurven ermittelt. Dies erfordert aber einen hohen experimentellen Aufwand. In dieser Arbeit wurde deshalb in Anlehnung an die Arbeiten von Fuchs [5] als Gelzeit der Zeitpunkt gewählt, an dem sich die Kurven für Speicher- und Verlustmodul bei einer gewählten Kreisfrequenz schneiden (Abb. 3.2). Wie schon in [41] beschrieben, stimmt der auf diese Art ermittelte Zeitpunkt bei den hier untersuchten Systemen gut mit dem „visuellen Gelzeitpunkt“ überein. Dieser ist nach unserer Definition erreicht, wenn das Sol nicht mehr fließt. Der Vorteil der oszillierenden Messung liegt dabei in der sichereren und eindeutigeren Bestimmung. Trägt man die mit Hilfe der rheologischen Messungen erhaltenen Gelzeiten über dem Start-pH-Wert auf, so erhält man für die  $40^\circ\text{C}$ -TEOS-Gele die in Abbildung 3.3 gezeigten Kurven. Charakteristisch sind das Minimum bei einem Start-pH-Wert von rund 5 und das Maximum in der Nähe des p.z.c. (point of zero charge) [1, 42].

Neben den verschiedenen dotierten Gelen wurden auch undotierte TEOS-Gele hergestellt und rheologisch untersucht. Diese Messungen wurden durchgeführt, um unabhängig von Art und Menge der Dotierung den Einfluss des pH-Wertes auf den Sol-Gel-Prozess zu untersuchen.

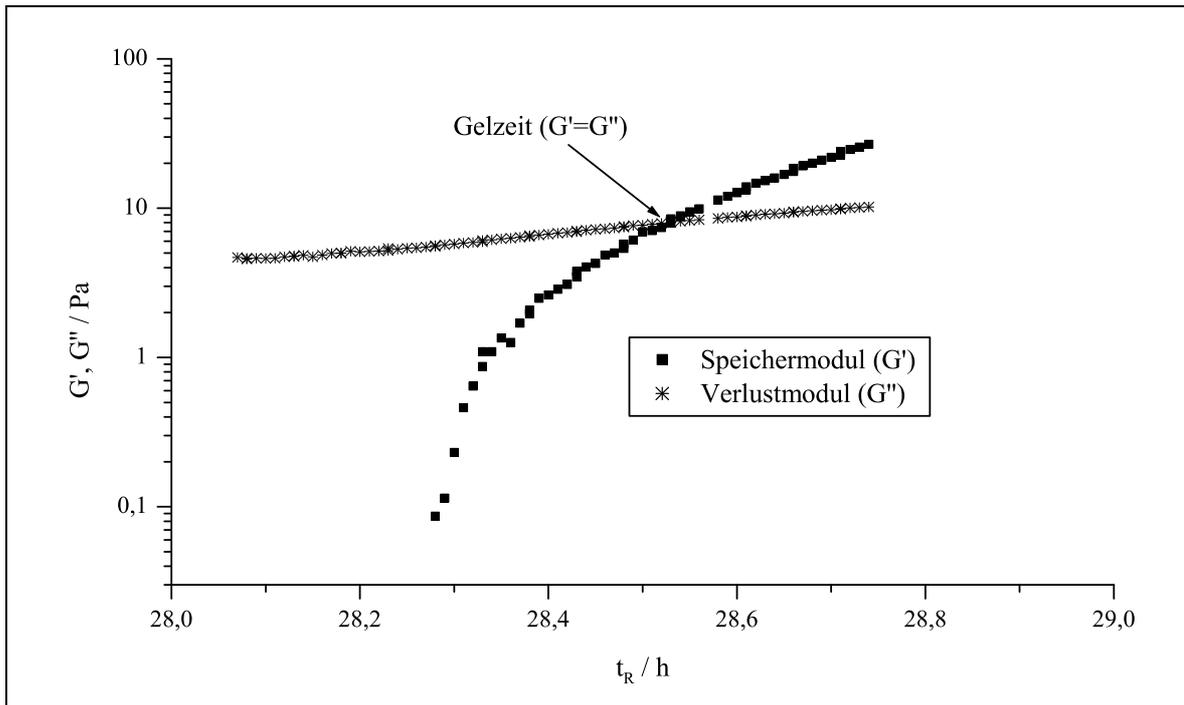


Abb. 3.2: Speicher( $G'$ )- und Verlustmodul( $G''$ ) als Funktion der Reaktionszeit ( $t_R$ ) für ein undotiertes TEOS-Gel ( $\vartheta=40^\circ\text{C}$ )

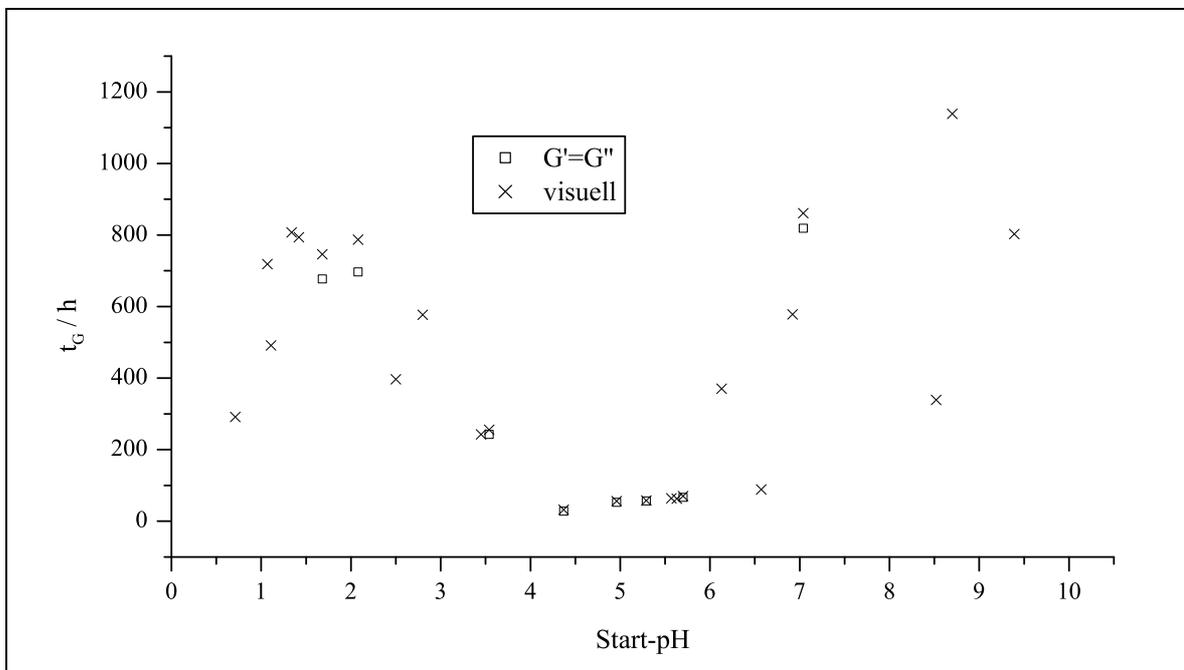
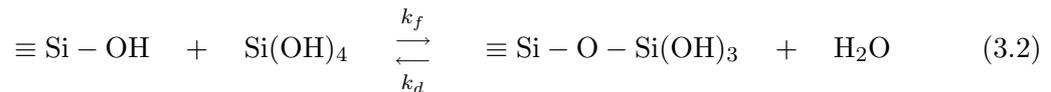


Abb. 3.3: Gelzeit ( $t_G$ ) als Funktion des Start-pH-Wertes für undotierte TEOS-Gele ( $\vartheta=40^\circ\text{C}$ )

### 3.3 Ergebnisse und Auswertung mit Keimbildungsmodell

Die gemessenen Viskositäts-Zeit-Verläufe wurden nach einem von Vogelsberger [15] entwickelten Modell zur Keimbildung und zum Teilchenwachstum ausgewertet. Dieses Modell gilt für den Fall der isothermen Keimbildung bei einer Übersättigung  $y$  und geht im Gegensatz zur klassischen Keimbildungstheorie von einem Verbrauch der keimbildenden Spezies aus. Das Modell berücksichtigt im Gegensatz zu dem später vorgestellten Modell nur die Anwesenheit der keimbildenden Substanz.

Grundlage des Modells ist die Bildung von Siloxan-Brücken nach folgender Gleichung:



Damit ergibt sich die folgende Differentialgleichung für die zeitabhängige Zunahme der Stoffmenge an  $\text{SiO}_2$  in den Solpartikeln ( $n_S$ ):

$$\frac{dc_S}{dt} = \frac{1}{v_t} \frac{dn_S}{dt} = k_f [P] \frac{n_t}{v_t} \left( 1 - \frac{n_S}{n_t} - \frac{1}{y} \right) \quad (3.3)$$

In dieser Gleichung sind  $n_S$  die Stoffmenge an  $\text{SiO}_2$  in den Solpartikel,  $n_t$  die gesamte (totale) Stoffmenge an  $\text{SiO}_2$  im System und  $v_t$  das gesamte (totale) Volumen der Lösung.  $[P]$  ist die Konzentration an Oberflächen-OH-Gruppen und lässt sich wie folgt berechnen:

$$[P] = \frac{O_{all} \delta_{OH}}{N_A v_t} = \frac{3 V_{\text{SiO}_2} n_S}{R_S} \frac{\delta_{OH}}{N_A v_t} \quad (3.4)$$

In dieser Gleichung sind  $O_{all}$  die Oberfläche aller Solpartikel,  $\delta_{OH}$  die Oberflächenkonzentration an OH-Gruppen,  $V_{\text{SiO}_2}$  das Molvolumen an festem  $\text{SiO}_2$  und  $R_S$  der Radius eines Solpartikels.

Den Zusammenhang zwischen der Stoffmenge in den Solpartikeln und deren Radius liefert die Berechnung der freien Keimbildungsenergie in einem geschlossenen isochoren System als Funktion von Teilchenzahl und -größe [43, 44]

$$f(r, z) = (1 - z r^3) \ln(y(1 - z r^3)) + z r^3 + h z r^2 - \ln y \quad (3.5)$$

mit den dimensionslosen Größen

$$f = \frac{\Delta_S f}{N_t k_B T} = \frac{\Delta_S f}{n_t R T} \quad \text{und} \quad h = \frac{4\pi\sigma R_0^2}{k_B T}$$

sowie

$$r = \frac{R_S}{R_0} \quad \text{und} \quad z = \frac{Z}{N_t} .$$

In diesen Gleichungen sind  $\Delta_S f$  die freie Keimbildungsenergie,  $\sigma$  die Grenzflächenspannung zwischen Solpartikel und Lösungsmittel,  $R_0$  der Radius eines  $\text{SiO}_2$ -Monomers,  $Z$  die Anzahl an Solpartikel und  $N_t$  die totale (gesamte) Anzahl an  $\text{SiO}_2$ -Monomeren im System.

Die mit Gleichung 3.5 berechnete Fläche der freien Energie besitzt einen Bergrücken und ein Tal, dessen tiefste Stelle dem stabilen Gleichgewicht (kompakte feste Phase in gesättigter Lösung) entspricht. Wenn man davon ausgeht, dass sich das System immer entlang der Talsohle von  $f(r, z)$  in Richtung Minimum bewegt, dann lässt sich die Solbildung (Ausgangszustand:  $z=0$ ) in guter Näherung durch folgende Ableitung beschreiben:

$$\left( \frac{\partial f(r, z)}{\partial z} \right)_r = 0 = \frac{h}{r} - \ln(y(1 - z r^3)) \quad (3.6)$$

Damit ergibt sich für die Solbildung der folgende Zusammenhang zwischen den Größen  $n_S$  und  $R_S$ :

$$\frac{1}{R_S} = \frac{N_A k_B T}{3 \sigma V_{SiO_2}} \ln \left( y \left( 1 - \frac{n_S}{n_t} \right) \right) \quad (3.7)$$

Mit 3.7 und 3.4 in 3.3 ergibt sich schließlich:

$$\frac{dn_S}{dt} = k_f \delta_{OH} \frac{k_B T c_0}{\sigma} y n_S \ln \left[ y \left( 1 - \frac{n_S}{n_t} \right) \right] \left( 1 - \frac{n_S}{n_t} - \frac{1}{y} \right) \quad (3.8)$$

Den Zusammenhang zwischen der Stoffmenge in den Solpartikeln ( $n_s$ ) und der spezifischen Viskosität des Sols, die sich aus der gemessenen, dynamischen Viskosität ( $\eta$ ) und der Viskosität des Lösungsmittels ( $\eta_0$ ) berechnen lässt, liefert folgende von Einstein [45] gefundene Gleichung:

$$\eta_s = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = L \frac{v_S}{v_t} = L \frac{V_{SiO_2}}{v_t} n_S \quad (3.9)$$

$L$  ist ein Formfaktor,  $v_S$  ist das Volumen an Solpartikeln und  $v_t$  ist das gesamte (totale) Volumen der Lösung.

Die eigentliche zur Auswertung benutzte Differentialgleichung lautet dann:

$$\frac{d\eta_s}{dt} = A_0 y \eta_s \ln \left[ y \left( 1 - \frac{B_0 \eta_s}{y} \right) \right] \left( 1 - \frac{B_0 \eta_s}{y} - \frac{1}{y} \right) \quad (3.10)$$

mit

$$y = \frac{n_{total}}{n_{Sättigung}}$$

sowie

$$A_0 = k_f \delta_{OH} \frac{k_B T c_0}{\sigma} = A' T k_f \quad \text{und} \quad B_0 = \frac{1}{L V_{SiO_2} c_0} .$$

Zur Auswertung wurde anfänglich ein von Opfermann [46] entwickeltes Programm verwendet. Es benutzt zur Lösung der obigen Differentialgleichung das Runge-Kutta-Verfahren und liefert als Ergebnis der Anpassung Werte für  $\eta_{s,0}$  (spezifische Viskosität zu Beginn der Reaktion) und die Konstante  $A_0$ .

Folgende Annahmen wurden vorgenommen:

- Da die Viskosität des Lösungsmittels nicht bekannt ist, wurde für  $\eta_0$  der erste gemessene Viskositätswert benutzt.
- $B_0 = 13,16$  (=konstant)  
(von Seidel [7] experimentell ermittelter Wert)
- $y = 830$  (=konstant)  
berechnet aus der Gesamtkonzentration an Silizium im System ( $c_{Si} = \frac{n_{Si}}{v_t} = \frac{n_{TEOS}}{v_t}$ )  
und der Sättigungskonzentration von Kieselsäure in Wasser ( $c_0 = 2 \frac{mmol}{l}$ )

Bei Verwendung des gesamten im rotierenden Modus gemessenen Datensatzes stimmen experimentelle und theoretische Kurve meist nicht besonders gut überein. Insbesondere im Scheitelpunkt der Kurve wird der Viskositäts-Zeit-Verlauf dann nicht richtig wiedergegeben. Gute Anpassungen erreicht man dagegen, wenn nur die ersten Datenpunkte ( $\eta_s \leq 20$ ) zur Auswertung herangezogen werden. Dieser Effekt ist auch schon in der Diplomarbeit von Fuchs [5] beschrieben worden und wahrscheinlich auf die bei höheren Viskositäten auftretende im Modell jedoch nicht berücksichtigte Aggregation der sich bildenden Kieselsäurepartikel zurückzuführen. Außerdem fehlt im verwendeten Modell auch die Beschreibung der Hydrolysereaktionen.

Die Kurven der NaWG-Gele lassen sich durch das Modell etwas besser anpassen, was daran liegt, dass hier keine Hydrolyse berücksichtigt werden muss.

Die Verwendung anderer Werte für  $y$  führt zu keiner merklichen Verbesserung der Anpassung.

Außerdem wurden die Ergebnisse aller rheologischen Messungen mit einem Mathematica-Programm ausgewertet, das eine umgestellte Form der obigen Differentialgleichung benutzt:

$$\frac{d\eta}{dt} = A_0 y^* (\eta - \eta_0) \ln \left[ y^* \left( 1 - \frac{B_0 \eta}{y^* \eta_0} \right) \right] \left( 1 - \frac{B_0 \eta}{y^* \eta_0} - \frac{1}{y^*} \right) \quad (3.11)$$

wobei gilt

$$y^* = y + B_0$$

Dieses Programm erlaubt eine direkte Auswertung der gemessenen Viskositäts-Zeit-Kurven und erspart die Umrechnung der dynamischen in eine spezifische Viskosität. Abbildung 3.4 zeigt die gemessenen Viskositäts-Zeit-Kurven und die mit Gleichung 3.11 angepassten Kurven für drei verschiedene undotierte TEOS-Gele. Als Ergebnis der Anpassung erhält man Werte für  $A_0$  und  $\eta_0$ , der Viskosität des Lösungsmittelgemisches. In den Tabellen 3.1 und 3.2 sind die Ergebnisse einiger rheologischer Messungen und der dazu gehörigen Anpassungen zusammengestellt.

Die Viskositäts-Zeit-Kurven von Gelen, welche bei hohen pH-Werten ( $\text{pH} > 7$ ) synthetisiert wurden, zeigen etwas andere Verläufe als die Kurven der im neutralen bzw. sauren

**Tabelle 3.1:** Ergebnisse der Anpassungen der rheologischen Messungen an das kinetische Modell für undotierte TEOS-Gele

Name	pH	t <sub>G</sub> [h]	η <sub>Max</sub> [mPa s]	lg(A <sub>0</sub> /s <sup>-1</sup> )	η <sub>0</sub> [mPa s]	KK
8-02031	3,77		18,2	-8,345	2,102	0,9981
8-02033	3,90	80	14,5	-8,142	2,276	0,9943
			11,6	-8,309	1,990	0,9944
			9,0	-8,444	1,686	0,9979
8-11052	4,37	29	27,3	-7,513	1,462	0,9975
			8,6	-7,672	1,424	0,9993
8-11053	4,21	55	23,6	-7,811	2,149	0,9973
			17,6	-7,858	2,182	0,9967
			9,6	-8,286	1,515	0,9986
8-19052	4,64	33	23,6	-7,538	1,653	0,9980
			11,5	-7,659	1,431	0,9996
902092	4,96	57	22,3	-8,104	1,494	0,9983
902093	5,57	64	5,8	-8,075	1,406	0,9994
906281	2,50	397	16,4	-8,862	2,427	0,9956
			13,4	-8,955	2,305	0,9938
			8,0	-9,131	2,087	0,9991
2001041	1,68	746	9,2	-9,283	2,147	0,9977
2001051	1,34	807	16,9	-9,118	2,461	0,9936
			11,4	-9,272	2,220	0,9964
			8,7	-9,341	2,135	0,9967
2001052	2,08	787	23,7	-8,999	2,542	0,9941
			14,6	-9,152	2,271	0,9958
2006191	1,42	794	18,0	-9,069	2,499	0,9937
			12,3	-9,206	2,296	0,9943
			9,1	-9,318	2,150	0,9962
2006201	1,07	719	23,3	-8,990	2,609	0,9950
			19,2	-9,052	2,498	0,9937
			12,7	-9,202	2,260	0,9955
			8,8	-9,313	2,117	0,9965
2006211	2,80	577	20,8	-8,899	2,614	0,9935
			13,6	-9,106	2,204	0,9972
			11,9	-9,139	2,145	0,9968
			8,4	-9,209	2,050	0,9980
2102061	3,54	256	15,8	-8,679	2,339	0,9960
			12,3	-8,751	2,195	0,9980
2102062	7,04	861	11,2	-9,117	1,607	0,9953
2102191	1,11	492	23,3	-8,834	2,801	0,9923
			13,3	-9,024	2,323	0,9970
			11,8	-9,050	2,281	0,9958
			8,1	-9,166	2,116	0,9970
2106251	0,71	292	28,1	-8,543	3,009	0,9980
			24,7	-8,587	2,802	0,9985
			22,6	-8,602	2,755	0,9977
			10,4	-8,870	2,328	0,9978
2107301	3,45	243	27,1	-8,321	2,219	0,9996
			23,9	-8,848	1,989	0,9999

**Tabelle 3.2:** Ergebnisse der Anpassungen der rheologischen Messungen an das kinetische Modell für dotierte TEOS-Gele

Name	pH	Dotierung	$t_G$ [h]	$\eta_{Max}$ [mPa s]	$\lg(A_0/s^{-1})$	$\eta_0$ [mPa s]	KK
8-17021	5,35	MnSO <sub>4</sub>	32	9,5	-7,699	1,097	0,999
				25,1	-8,240	2,944	0,995
				21,3	-8,240	2,944	0,993
8-20021	5,91	VO(acac) <sub>2</sub>	109	18,3	-8,241	2,967	0,990
				16,4	-8,241	2,974	0,987
				14,6	-8,241	2,996	0,982
				13,4	-8,246	3,267	0,974
				11,7	-8,245	3,248	0,951
8-19102	5,63	MnSO <sub>4</sub>	59	4,2	-8,016	1,654	0,991
8-23101	3,29	VOSO <sub>4</sub>	518	4,0	-8,873	2,470	0,896
8-02111	3,72	VOSO <sub>4</sub>		4,9	-8,883	2,453	0,937
8-23111	4,91	MnSO <sub>4</sub>	60	14,3	-7,987	2,373	0,995
				12,7	-7,985	2,283	0,993
				10,4	-7,982	2,218	0,989
				8,3	-7,974	2,103	0,988
8-23112	4,25	MnSO <sub>4</sub>	77	37,8	-8,079	2,524	0,986
				28,3	-8,079	2,286	0,994
				21,4	-8,088	2,486	0,997
8-23113	3,89	MnSO <sub>4</sub>	179	18,5	-8,492	2,568	0,989
				15,9	-8,495	2,627	0,989
				12,4	-8,499	2,649	0,986
				11,0	-8,500	2,662	0,971
907012	2,51	VOSO <sub>4</sub>	436	8,1	-8,860	2,574	0,976
907281	3,00	VOSO <sub>4</sub>	466	9,1	-8,875	2,476	0,980
				29,5	-8,571	2,483	0,996
				26,0	-8,571	2,430	0,997
				23,5	-8,574	2,520	0,996
				908181	2,55	VOTIP	250
10,5	-8,582	2,743	0,982				
9,8	-8,579	2,706	0,976				
8,6	-8,576	2,671	0,956				
27,8	-8,404	2,153	0,995				
910122	2,51	VOTIP	173	20,4	-8,413	2,413	0,999
				18,1	-8,413	2,387	0,999
				15,5	-8,413	2,339	0,998
				911161	2,28	VOTIP	99
911221	2,14	VOTIP	125	7,2	-8,325	2,845	0,961
2009041	2,88	rVOTIP		22,7	-8,768	2,579	0,998

rVOTIP: reduziertertes VOTIP (siehe auch Kap. 4.4.3)

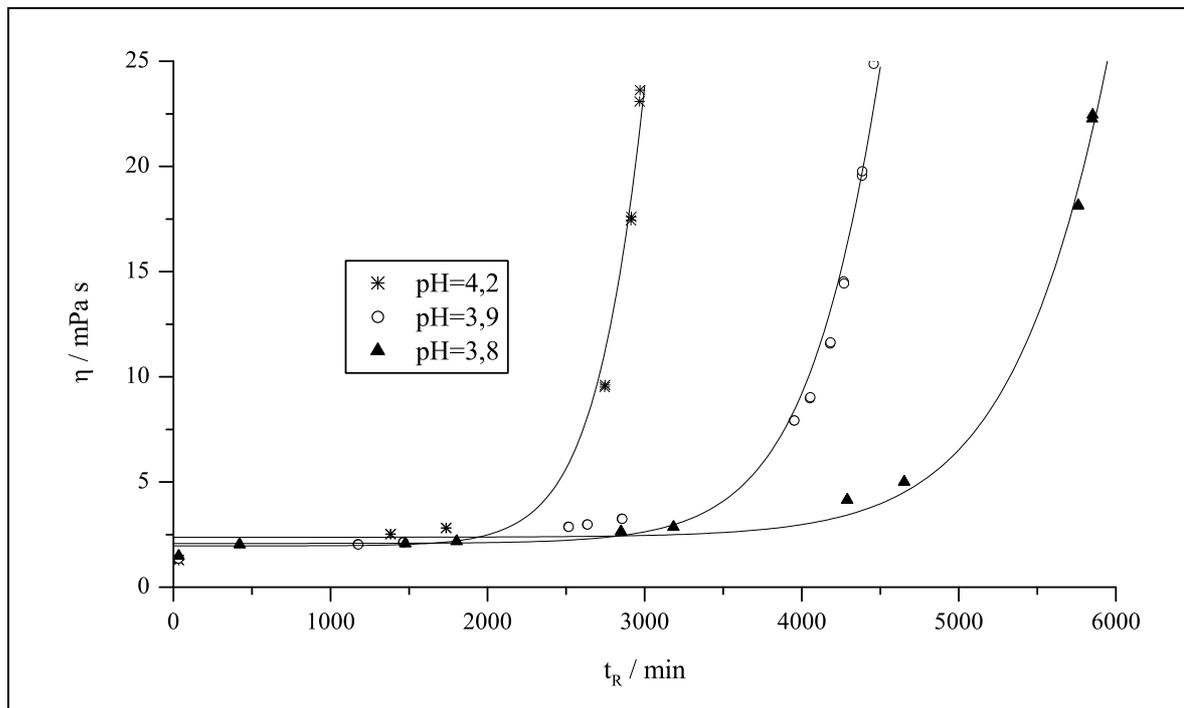


Abb. 3.4: gemessene und angepasste Viskositäts-Zeit-Verläufe für drei verschiedene undotierte TEOS-Gele ( $\vartheta=40^{\circ}\text{C}$ )

Tabelle 3.3: Ergebnisse der Anpassungen der rheologischen Messungen an das kinetische Modell für dotierte und undotierte NaWG-Gele

Name	pH	Dotierung	$t_G$ [h]	$\eta_{Max}$ [mPa s]	$\lg(A_0/s^{-1})$	$\eta_0$ [mPa s]	KK
906221	2,49	–	22,0				
903311	2,50	MnSO <sub>4</sub>	28,3	12,3	-7,427	1,988	0,999
				10,3	-7,425	1,939	0,999
904221	2,50	VO <sub>4</sub>	26,8	8,6	-7,423	1,941	1,000
				25,9	-7,370	2,043	0,997
906241	2,49	MnSO <sub>4</sub>	26,1	12,6	-7,373	1,989	1,000
				28,7	-7,386	2,055	0,976
2002231	2,51	VO <sub>4</sub>	3,2	18,4	-7,386	1,762	0,996
				11,4	-7,390	1,810	0,999
				9,6	-7,390	1,828	0,999
				3,2	-7,582	1,640	0,952

pH-Bereich hergestellten Gele. So sind die Anfangsviskositäten sehr gering ( $\eta_0 \approx 1,3 \text{ mPa s}$ ) und die Kurven stark gekrümmt, d. h. der Anstieg der Viskosität ist um den Gelzeitpunkt herum noch steiler als bei den saureren Gelen. Dies liegt an dem bei diesen pH-Werten abweichenden Reaktionsmechanismus. So ist für diese Gele nicht die Kondensation, sondern die Hydrolyse der TEOS-Moleküle der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Zur Interpretation der  $\eta(t)$ -Kurven sind weitere Modelle entwickelt worden. So gilt die zur Verknüpfung der beiden Größen Viskosität und Volumenanteil an Solpartikel benutzte Einstein-Gleichung nur bis zu einem Volumenanteil von etwa 10%. Es zeigte sich, dass eine einfache Möglichkeit, die gemessenen Viskositäts-Zeit-Kurven besser zu beschreiben, darin besteht, statt der Einstein-Gleichung eine andere Formel zur Beschreibung des viskosen Verhaltens von Suspensionen, wie

$$\eta_r = (1 - \Phi)^{-2,5} \quad \text{Brinkman/Roscoe [47]} \quad (3.12)$$

oder

$$\eta_r = 1 + 2,54 \cdot \Phi + 10,05 \cdot \Phi^2 \quad \text{Manley/Mason [48]} \quad (3.13)$$

oder

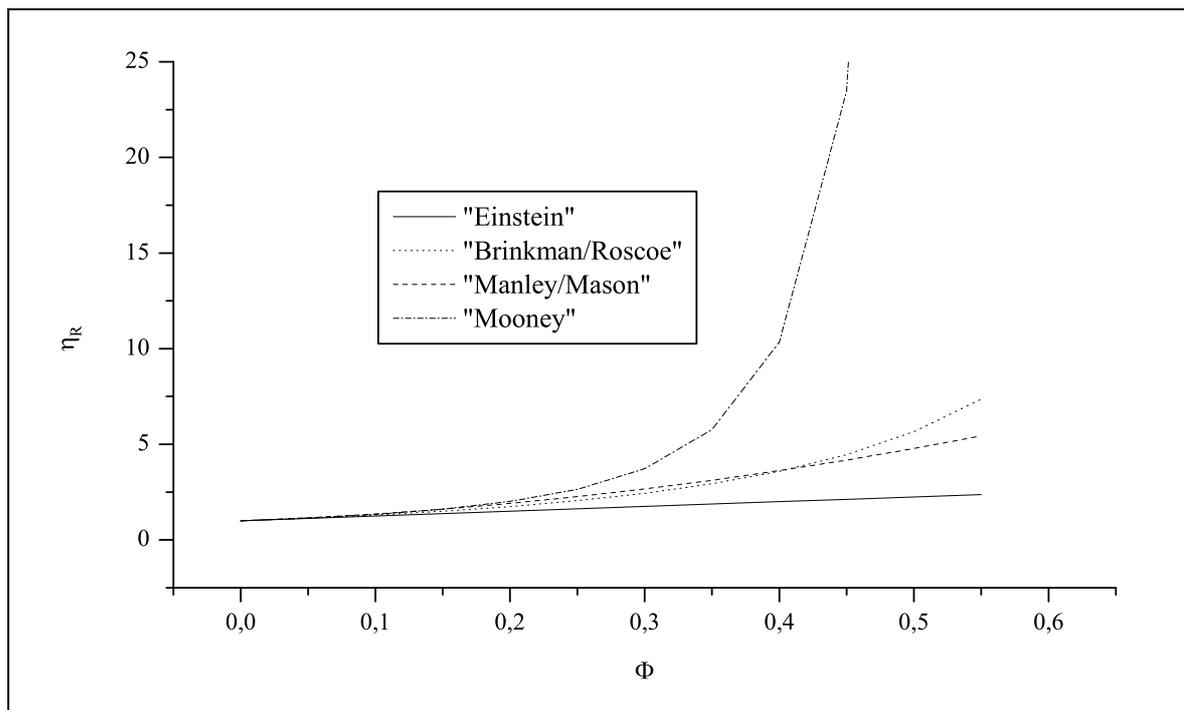
$$\eta_r = e^{\frac{2,5\Phi}{(1-\lambda\Phi)}} \quad \text{Mooney [49]} \quad (3.14)$$

mit  $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$  und  $\Phi = \frac{v_s}{v_t}$  zu benutzen (Abb. 3.5). Die Kurven unterscheiden sich zwar erst ab einem Volumenbruch von etwa 0,1 merklich, aber bei einer Lösungsmittelviskosität von etwa 1,5 mPa s kann je nach verwendeter Gleichung eine Viskosität von 3 mPa s einem Volumenanteil ( $\Phi$ ) von 0,4 (Einstein) oder 0,24 (Brinkman/Roscoe) entsprechen. Und je höher die Viskosität ist, umso größer werden die Unterschiede in den daraus resultierenden Werten für  $\Phi$ .

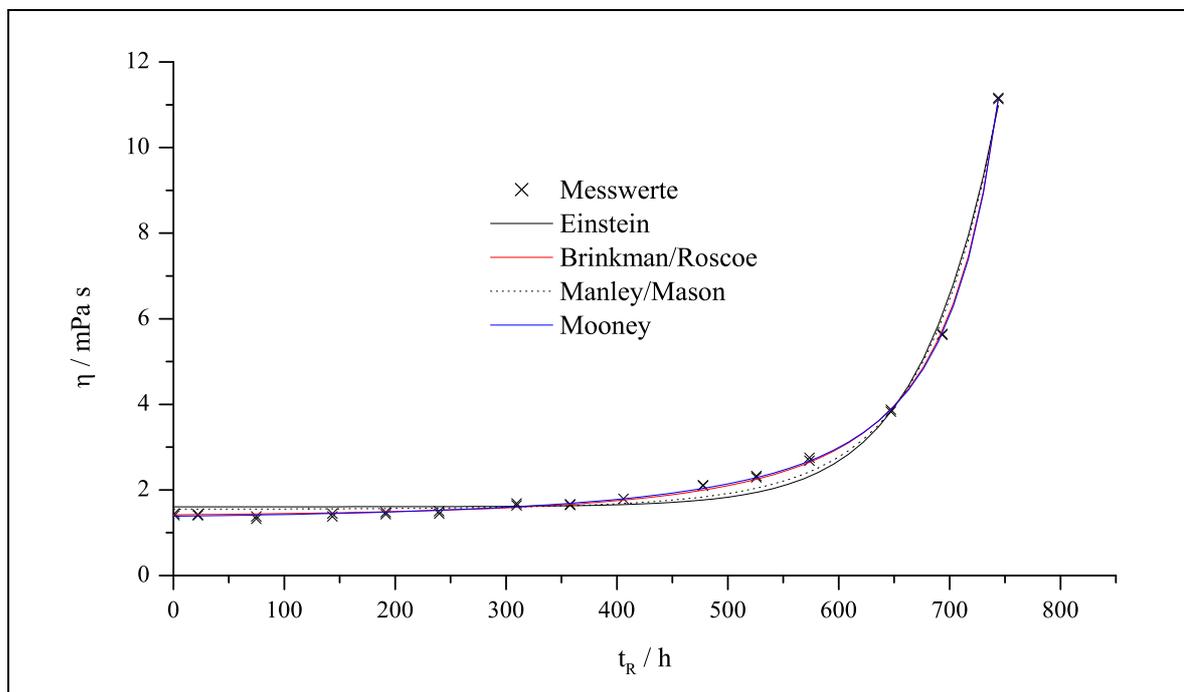
In den Abbildungen 3.6-3.9 sind für ein paar ausgewählte undotierte TEOS-Gele die gemessenen und die mit Hilfe der verschiedenen Gleichungen simulierten Viskositäts-Zeit-Kurven dargestellt. Bei Verwendung der „Mooney“-Gleichung wurde für  $\lambda$  der von Iler vorgeschlagene Wert von 1,43 eingesetzt [1, S. 236]. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Die Verwendung aller anderen Gleichungen (Gl. 3.12-3.14) führt zu einer besseren Übereinstimmung zwischen berechneter Kurve und experimentell bestimmten Werten im Vergleich zur Verwendung der Einstein-Gleichung (Gl. 3.9). Die beste Anpassung wird für alle Gele bei Verwendung der Mooney-Gleichung erreicht. Sie scheint also besonders gut geeignet zu sein, um den Zusammenhang zwischen Volumenanteil an Solpartikeln in der Lösung und der Viskosität der Probe zu beschreiben.

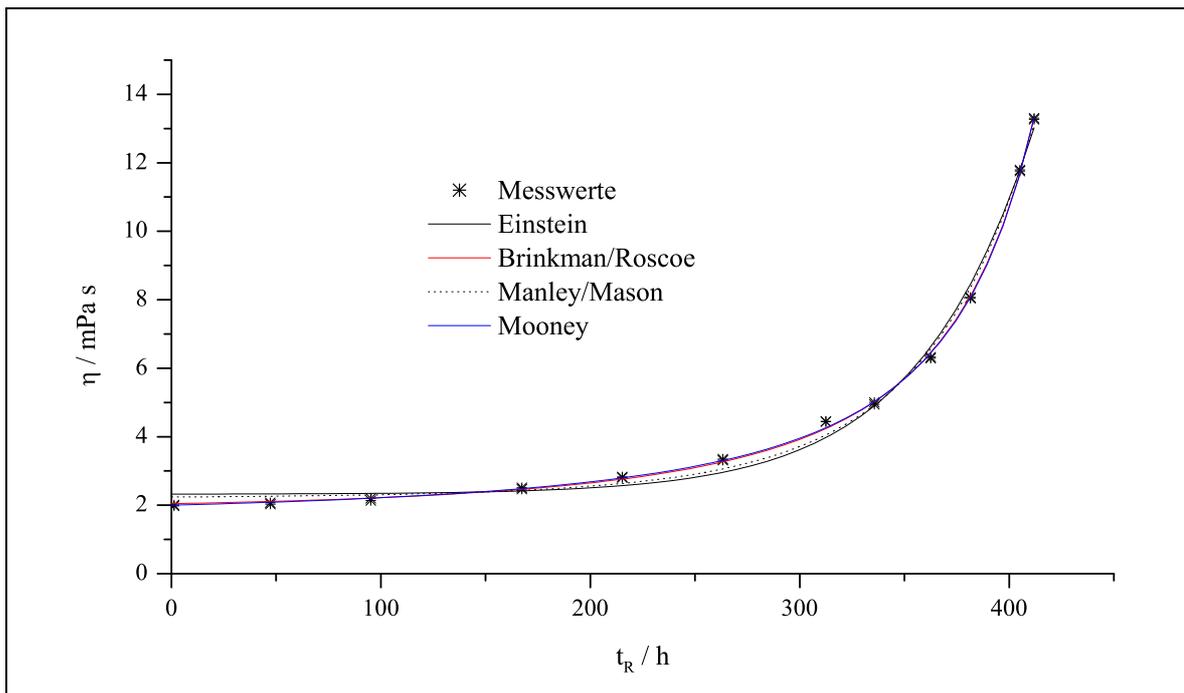
Eine weitere Möglichkeit, die Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneter und experimentell gemessener Viskositäts-Zeit-Kurve zu verbessern, ist die Verwendung eines anderen Modells zur Berechnung der Energie- bzw. Enthalpiefläche. Damit ergeben sich dann andere Beziehungen zwischen der Teilchenzahl und dem Teilchenradius und damit eine andere zu lösende Differentialgleichung für die Zeitabhängigkeit der Stoffmenge an Solpartikeln.



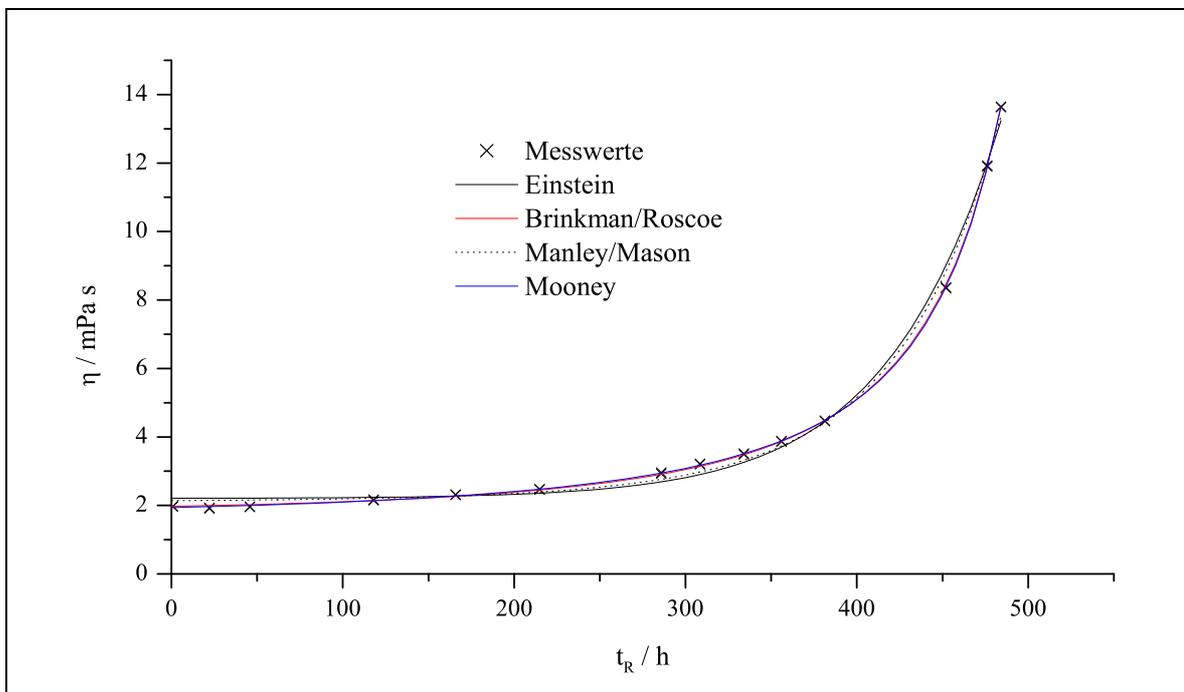
**Abb. 3.5:** Zusammenhang zwischen relativer Viskosität ( $\eta_R = \frac{\eta}{\eta_0}$ ) und Volumenanteil an Solpartikel ( $\Phi$ ) für „Einstein“- , „Brinkman/Roscoe“- , „Manley/Mason“- und „Mooney“-Gleichung



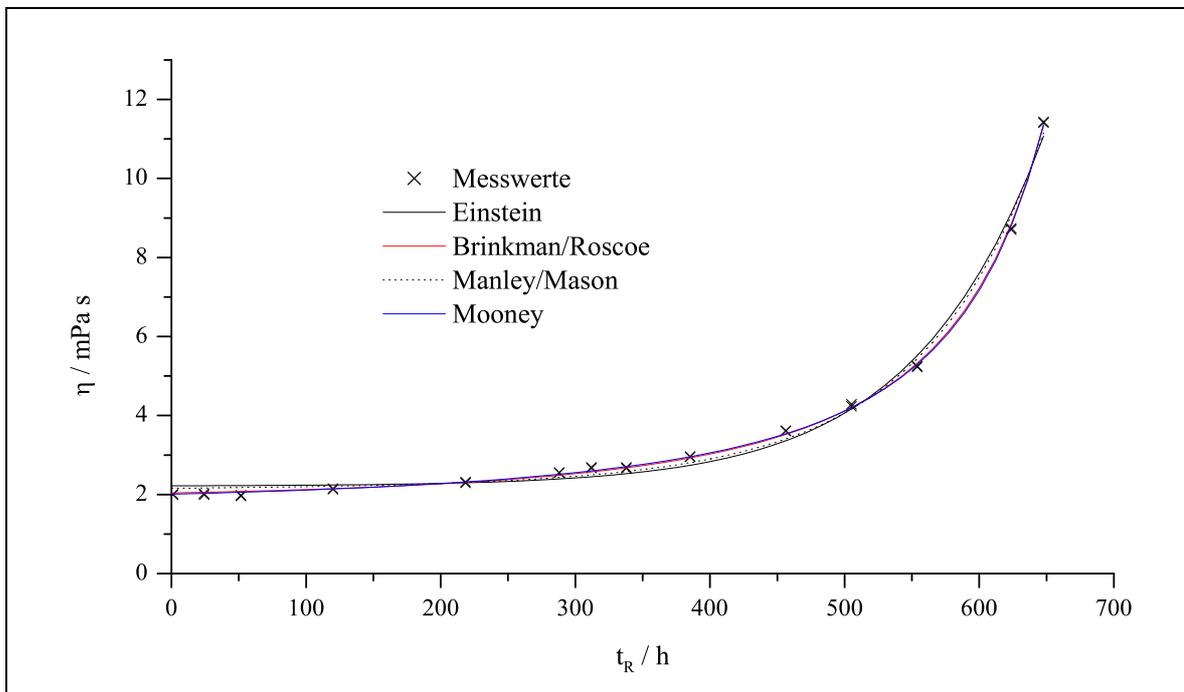
**Abb. 3.6:** Anpassung der gemessenen Viskositäts( $\eta$ )-Reaktionszeit( $t_R$ )-Kurve eines undotierten TEOS-Gels ( $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ) an das Keimbildungsmodell mit Hilfe der „Einstein“- , „Brinkman/Roscoe“- , „Manley/Mason“- und „Mooney“-Gleichung



**Abb. 3.7:** Anpassung der gemessenen Viskositäts( $\eta$ )-Reaktionszeit( $t_R$ )-Kurve eines undotierten TEOS-Gels ( $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \approx 1$ ) an das Keimbildungsmodell mit Hilfe der „Einstein“-„Brinkman/Roscoe“-„Manley/Mason“- und „Mooney“-Gleichung



**Abb. 3.8:** Anpassung der gemessenen Viskositäts( $\eta$ )-Reaktionszeit( $t_R$ )-Kurve eines undotierten TEOS-Gels ( $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2,8$ ) an das Keimbildungsmodell mit Hilfe der „Einstein“-„Brinkman/Roscoe“-„Manley/Mason“- und „Mooney“-Gleichung



**Abb. 3.9:** Anpassung der gemessenen Viskositäts( $\eta$ )-Reaktionszeit( $t_R$ )-Kurve eines undotierten TEOS-Gels ( $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1,3$ ) an das Keimbildungsmodell mit Hilfe der „Einstein“-„Brinkman/Roscoe“-„Manley/Mason“- und „Mooney“-Gleichung

**Tabelle 3.4:** Ergebnisse der Anpassungen der rheologischen Messungen an das kinetische Modell mit den verschiedenen Auswerte-Gleichungen für ausgewählte undotierte TEOS-Gele

Name	pH	$\eta_{\text{Max}}$ [mPa s]	KK Einstein	KK Br./Ros.	KK Man./Mas.	KK Mooney
2001051	1,3	11,4	0,9964	0,9996	0,9978	0,9998
2006211	2,8	13,6	0,9972	0,9999	0,9985	1,0000
2102191	1,0	13,3	0,9970	0,9997	0,9983	0,9998
2102062	7,0	11,2	0,9953	0,9997	0,9973	0,9998

So wurde im Rahmen dieser Arbeit auch ein Modell angewendet, was die homogene Keimbildung eines übersättigten Dampfes (Spezies 1) bei Anwesenheit eines Inertgases (Spezies 2) beschreibt [50]. Überträgt man dieses Modell auf das zu untersuchende System – eine übersättigte Lösung – so ergibt sich die folgende Gleichung [51]

$$g(r, z) = (1 - z r^3) \ln(y(1 - z r^3)) - \frac{1}{a} (1 - a z r^3) \ln(1 - a z r^3) + h z r^2 - z r^3 \ln b - \ln y \quad (3.15)$$

mit

$$g(r, z) = \frac{\Delta_S g}{n_t(1) R T} \quad , \quad z = \frac{Z}{N_t(1)} \quad , \quad r = \frac{R}{R_0} \quad \text{und} \quad h = \frac{4 \pi \sigma R_0^2}{k_B T}$$

sowie

$$a = \frac{n_t(1)}{n_t(1) + n_t(2)} \quad \text{und} \quad b = \frac{n_{Saett}(1) + n_t(2)}{n_t(1) + n_t(2)} \quad ,$$

die die Abhängigkeit der freien Keimbildungsenthalpie von Clusterzahl und -größe beschreibt. In diesen Gleichungen sind  $n_t(i)$  die totalen Stoffmengen der Spezies  $i$ , wobei Spezies 1 die Kieselsäure und Spezies 2 das Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch ist.

In Abbildung 3.10 ist die mit dieser Gleichung berechnete Fläche der Gibbs'schen freien Enthalpie als Funktion von Clusterzahl und -größe für das System eines undotierten TEOS-Gels dargestellt ( $a=0,1$ ;  $b=0,9001$ ;  $h=7,134$ ;  $y=850$ ). Die Berechnung dieser Fläche, der dazugehörigen Konturendarstellung und der verschiedenen Funktionen erfolgten mit dem Computerprogramm MATHEMATICA 4.0 der Firma WOLFRAM RESEARCH [52].

Charakteristisch ist der kleine Bergrücken, sowie das deutlich erkennbare tiefe Tal. Die Abbildung gibt die Gibb'sche freie Keimbildungsenthalpie aller Zustände des Systems an. Jeder Punkt entspricht einem Zustand des Systems, bei dem sich die gesamte Stoffmenge an keimbildender Substanz auf eine durch die Koordinaten  $r$  und  $z$  charakterisierte Menge an Solpartikeln, sowie an Monomeren in Lösung aufteilt.

Abbildung 3.11 zeigt den Konturenplot dieser Enthalpiefläche, in den verschiedene charakteristische Kurven eingezeichnet sind. Die roten Kurven entsprechen den partiellen Ableitungen der Keimbildungsenthalpie bezüglich  $r$  (Kurve A) und  $z$  (Kurve B).

$$\begin{aligned} \text{Kurve A} \quad & \left( \frac{\partial g(r, z)}{\partial r} \right)_z = 0 = \frac{2h}{3r} - \ln \left( \frac{y b (1 - z r^3)}{1 - a z r^3} \right) \\ \text{Kurve B} \quad & \left( \frac{\partial g(r, z)}{\partial z} \right)_r = 0 = \frac{h}{r} - \ln \left( \frac{y b (1 - z r^3)}{1 - a z r^3} \right) \end{aligned}$$

Kurve A geht bei der hier vorliegenden geringen Sättigungskonzentration an keimbildender Substanz und dem großen Überschuß an inerter gegenüber der keimbildenden Substanz ( $b \approx 1$  und  $(1 - a z r^3) \approx 1$ ) in die Kelvin-Gleichung über. Die Kurve besitzt ein ausgeprägtes Maximum und läuft dann in das bereits erwähnte Tal. Betrachtet man ein System

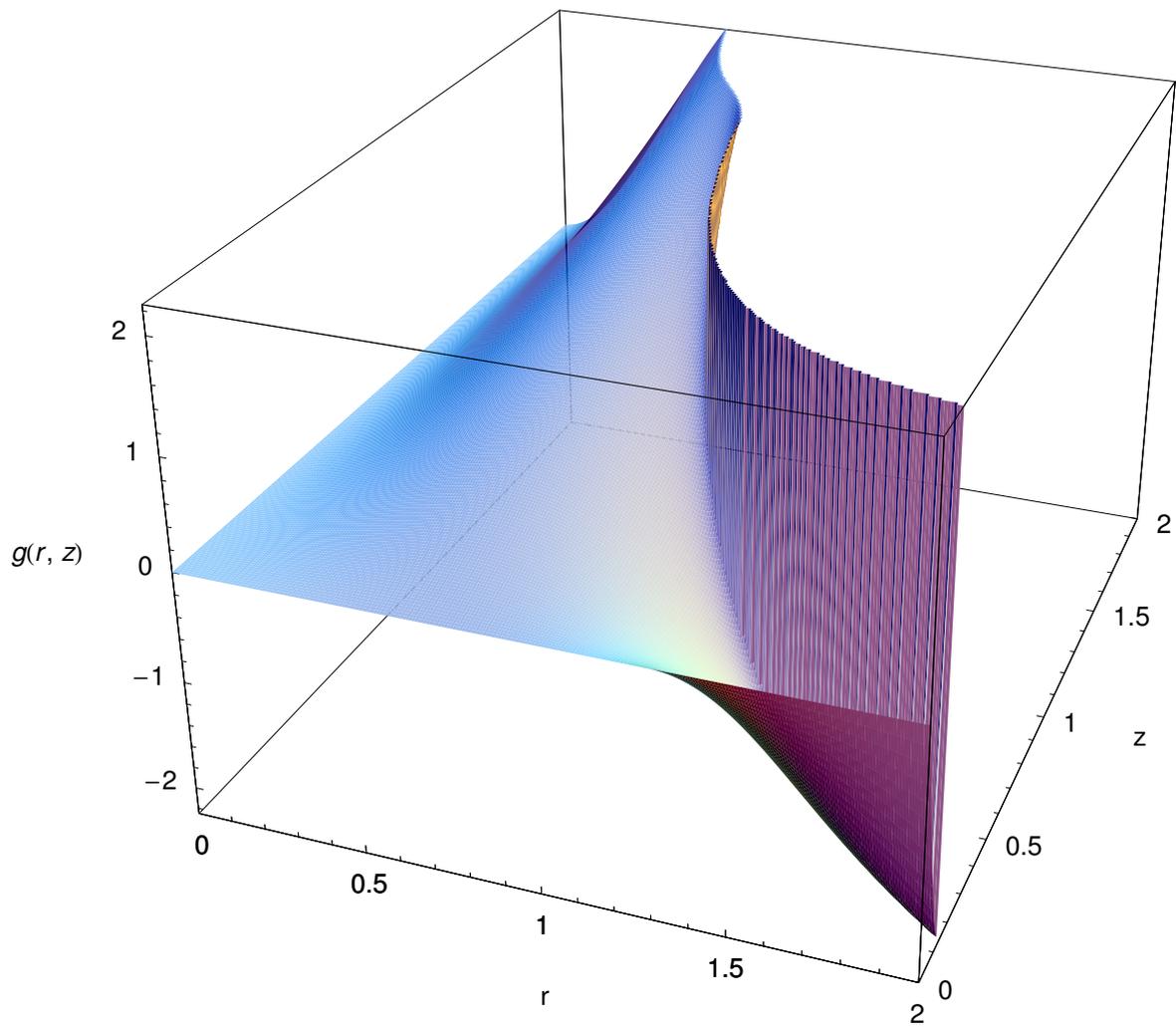


Abb. 3.10: Enthalpie  $g(r, z)$  als Funktion der Clustergröße ( $r$ ) und der Clusterzahl ( $z$ )

**Tabelle 3.5:** Ergebnisse der Anpassungen der rheologischen Messungen an die beiden kinetischen Modelle mit den Gleichungen nach Einstein und Mooney für zwei ausgewählte undotierte TEOS-Gele

Name	Modell	$\eta_{\text{Max}}$ [mPa s]	$\lg(k_f/(1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}))$	KK	$\lg(k_f/(1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}))$	KK
			Einstein		Mooney	
2001051	A	11,4	-6,069	0,9964	-6,583	0,9998
	B	11,4	-6,053	0,9962	-6,571	0,9998
2006211	A	13,6	-5,903	0,9972	-6,463	1,0000
	B	13,6	-5,883	0,9970	-6,470	0,9999

mit konstanter Partikelzahl  $z$  unterhalb des Maximums von Kurve A, so findet man ein Maximum sowie ein Minimum bezüglich  $r$ . Diese Zustände stellen einen kritischen, sowie einen metastabilen Zustand des Systems dar.

Der Quotient der beiden partiellen Ableitungen (Gl. 3.16) gibt für jeden Zustand des Systems den steilsten Abfall der Enthalpiefläche bezüglich  $r$  und  $z$  an. Damit ist es möglich den Weg eines solchen Systems für jeden beliebigen Ausgangszustand zu berechnen.

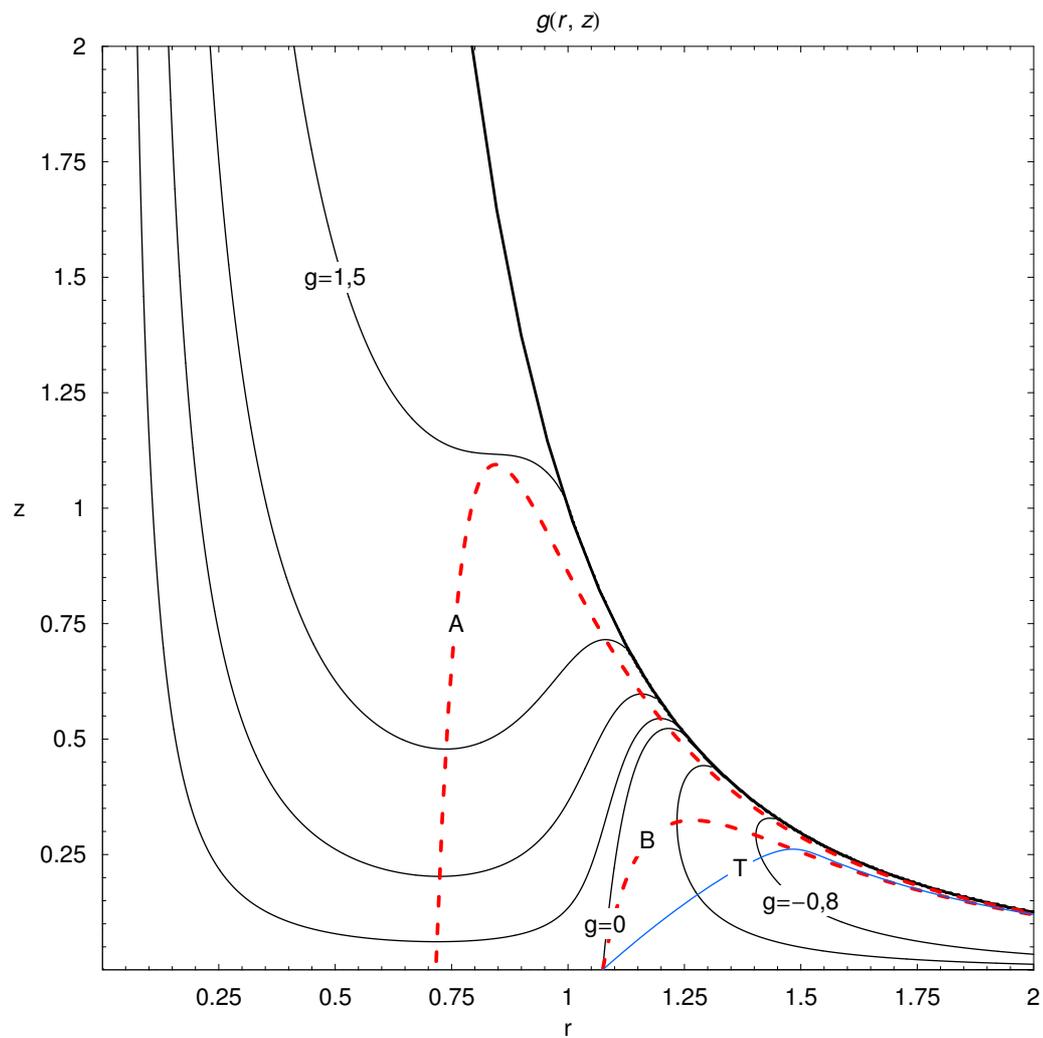
$$\frac{dz}{dr} = \frac{\left(\frac{\partial g(r,z)}{\partial z}\right)_r}{\left(\frac{\partial g(r,z)}{\partial r}\right)_z} = \frac{r \left[ \frac{h}{r} - \ln \left( \frac{y b (1-z r^3)}{1-a z r^3} \right) \right]}{3 z \left[ \frac{2h}{3r} - \ln \left( \frac{y b (1-z r^3)}{1-a z r^3} \right) \right]} \quad (3.16)$$

Die Talsohle (Kurve T) und damit den Weg der Solbildung erhält man, wenn als Ausgangszustand  $z = 0$  und  $r(z \rightarrow 0) = \frac{h}{\ln(yb)}$  gewählt wird.

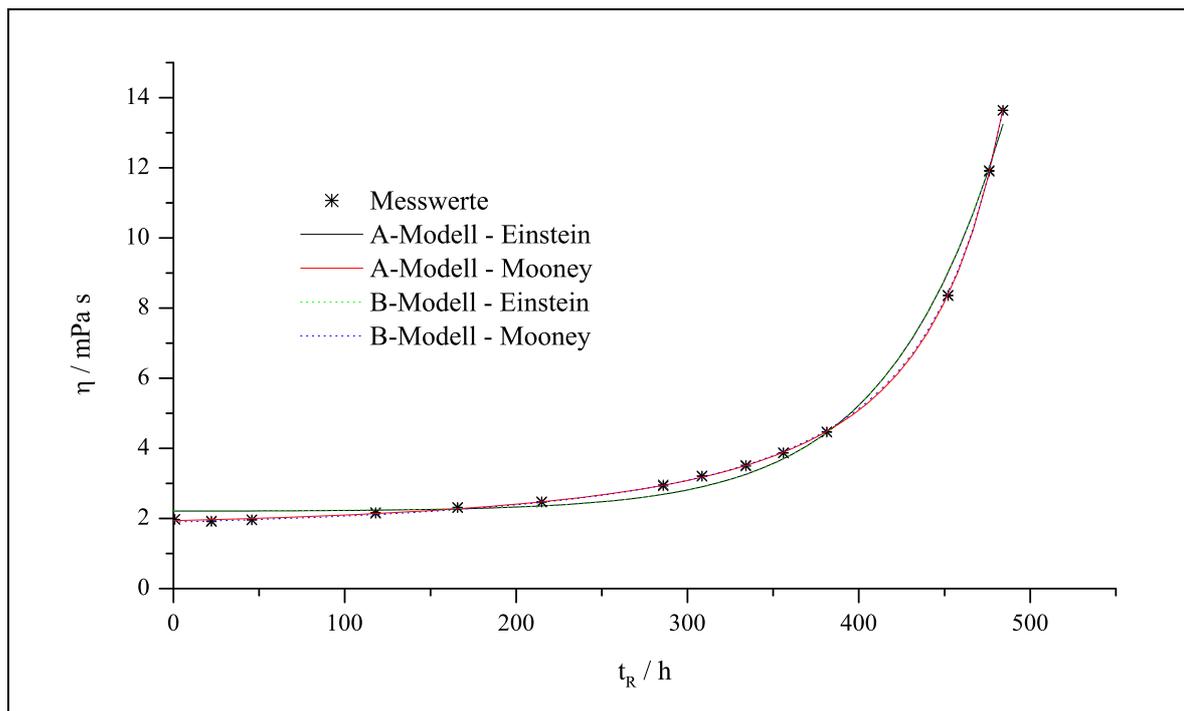
Ein analytischer Ausdruck wird nicht erhalten, eine numerische Berechnung von  $r$ - $z$ -Paaren und damit auch eines Zusammenhangs zwischen  $n_S$  ( $n_S = z r^3 n_t(1)$ ) und  $R_S$  ist aber mit Hilfe des verwendeten Computeralgebrasystems MATHEMATICA 4.0 möglich.

Mit Hilfe dieses numerisch erhaltenen Zusammenhangs, den Gleichungen 3.3 und 3.4 und einer der  $\eta = f(\Phi_S)$ -Gleichungen (Gl. 3.9, 3.12–3.14) ist es möglich die gemessenen Viskositäts-Zeit-Kurven anzupassen. Die Unterschiede sind im Vergleich zum bisher verwendeten Modell aber nur sehr klein (Abb. 3.12, Tab. 3.5). Der Grund dafür liegt in der nur geringen Abweichung des verwendeten Stoffmengen( $n_S$ )-Partikelgrößen( $r$ )-Zusammenhangs. Wie man in Abbildung 3.13 erkennt, unterscheiden sich die entsprechenden Kurven der beiden verwendeten Modelle nur unwesentlich.

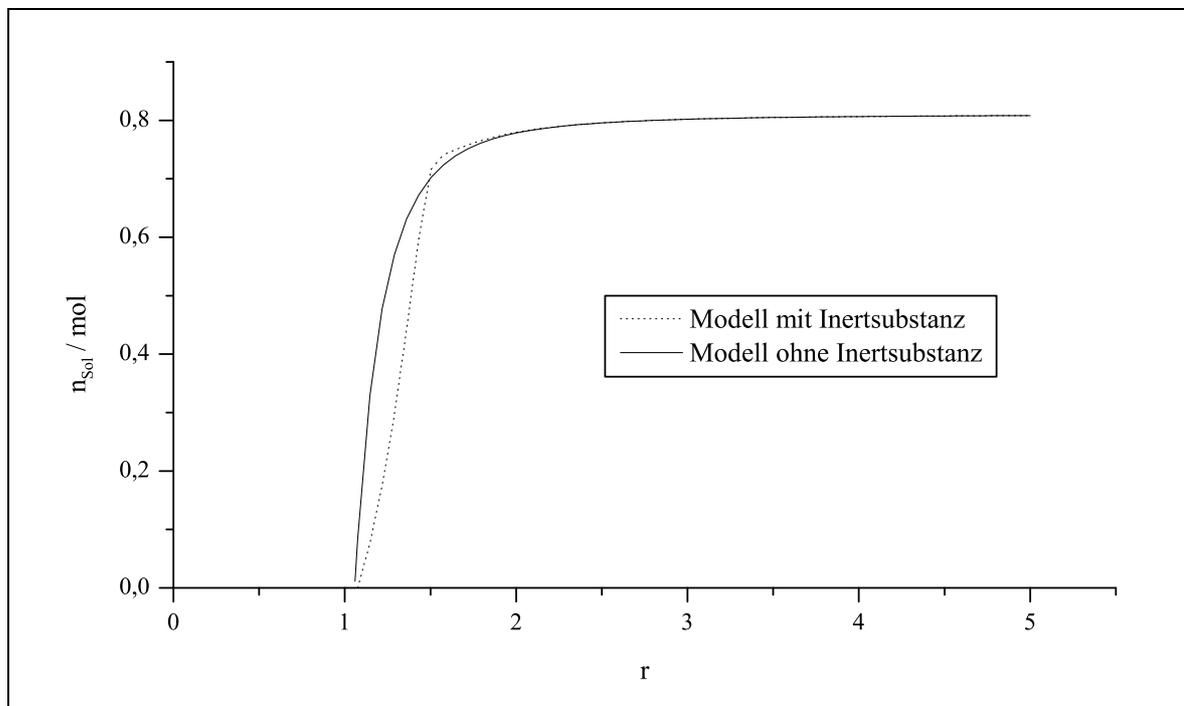
Die Ergebnisse zeigen, dass der hier verwendete kinetische Ansatz gut zur Beschreibung der ersten Phase des Sol-Gel-Prozesses geeignet ist. Beide Modelle (isotherm-isochor, isotherm-isobar bei Anwesenheit eines inerten Stoffes) liefern unter den vorliegenden Bedingungen (hohe Übersättigung) ähnliche Ergebnisse für den Zusammenhang zwischen Teilchengröße und -zahl. Entscheidend für die Güte der Anpassung ist der verwendete Ansatz zur



**Abb. 3.11:** Kontur-Plot der Enthalpiefläche; schwarze Linien: Konturlinien, rote Linien (A und B): partielle Ableitungen (siehe Text), blaue Linie (T): Talsohle



**Abb. 3.12:** Vergleich der Anpassungen der gemessenen Viskositäts( $\eta$ )-Reaktionszeit( $t_R$ )-Kurve eines undotierten TEOS-Gels ( $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2,8$ ) an die beiden Keimbildungsmodelle (**A:** ohne und **B:** mit Inertsubstanz) mit Hilfe der „Einstein“- und der „Mooney“-Gleichung



**Abb. 3.13:** Abhängigkeit der Stoffmenge an  $\text{SiO}_2$  in den Solpartikeln ( $n_{\text{Sol}}$ ) von der Solpartikelgröße ( $r$ )

Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Solpartikelmenge und dynamischer Viskosität. Von den hier verwendeten Gleichungen ist die Mooney-Gleichung (Gl. 3.14) unabhängig von der Wahl des Modelles und für alle getesteten Gele am besten geeignet.

Sobald es zu Aggregationen zwischen den Solpartikeln kommt (Proben zeigen kein Newton'sches Verhalten), steigt die Viskosität stärker an, als es die verwendeten Modelle beschreiben können. Dies ist je nach Probe dann der Fall, wenn die Viskosität über einen Wert von ca. 20 mPa s steigt. Deshalb verschlechtert sich auch die Güte der Anpassung, wenn Viskositätswerte in die Auswertung einbezogen werden, die deutlich oberhalb dieser Grenze liegen.

### 3.4 Einfluss von pH und Dotierung auf die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses

Die bei der Anpassung der gemessenen Viskositäts-Zeit-Verläufe erhaltene Konstante  $A_0$  beinhaltet die Geschwindigkeitskonstante  $k_f$  für die Bildung von Siloxangruppen nach Gleichung 3.2.

Ein ausführliches Modell für diesen Prozess — die Knüpfung und Trennung von Siloxan-Bindungen — ist in [53] und [54] dargestellt. Das Modell (Abb. 3.14) enthält alle möglichen Elementarreaktionen von neutralen und einfach geladenen Oberflächengruppen und den entsprechenden Monomeren in Lösung und wurde zur Interpretation von Löseexperimenten verwendet.

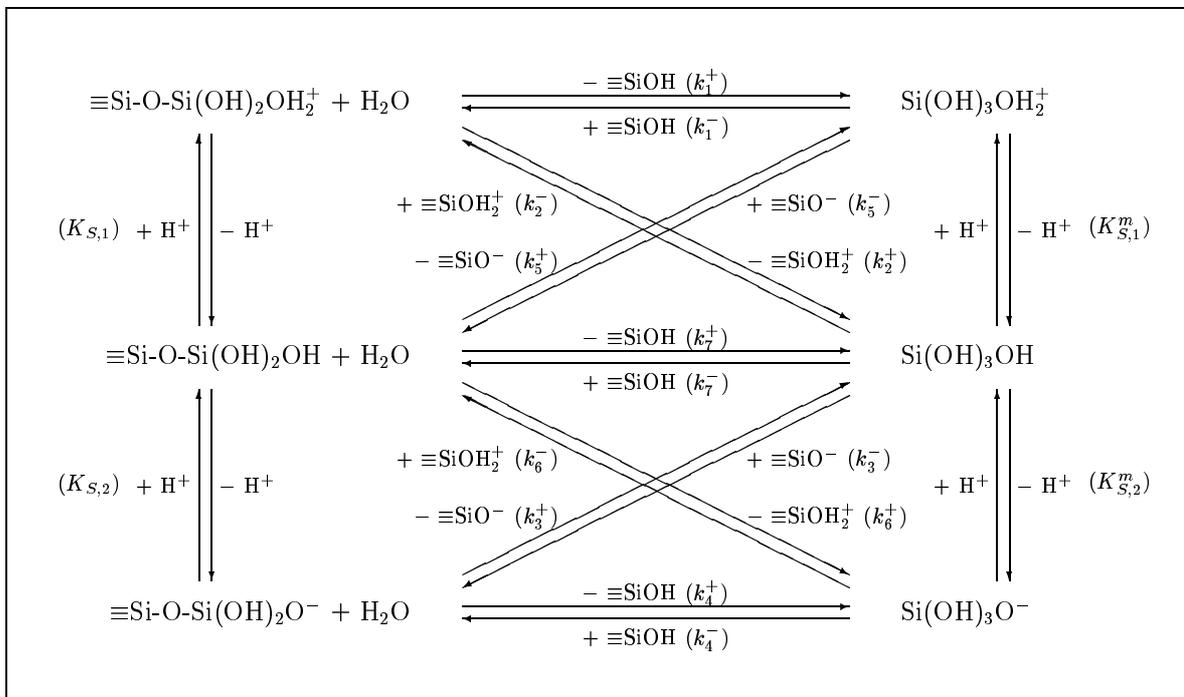


Abb. 3.14: Schema aller im Auflösmodell verwendeten Elementarreaktionen

In den Arbeiten wurde vor allem der Einfluss von pH-Wert und Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  diskutiert. Wenn man die dort erhaltenen Ergebnisse benutzt und  $k_f$  und  $k_d$  mit Hilfe von  $k_f = \frac{k_d}{c_0}$  verknüpft, erhält man folgende Gleichung für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_f$  von pH-Wert und Ionenstärke:

$$k_f = \frac{k_{neu} + \frac{[H^+] k_{pos}}{K_{S,1}^0 \exp(Y_O)} + \frac{K_{S,2}^0 \exp(Y_O) k_{neg}}{[H^+]}}{c_0 \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{S,1}^0 \exp(Y_O)} + \frac{K_{S,2}^0 \exp(Y_O)}{[H^+]} \right)} \quad (3.17)$$

In dieser Gleichung sind  $K_{S,1}^0$  und  $K_{S,2}^0$  die intrinsischen Gleichgewichtskonstanten für die Deprotonierung der  $\equiv \text{Si} - \text{OH}_2^+$  - und  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$  -Gruppen und  $Y_O$  ist das dimensionslose Oberflächenpotential:

$$Y_O = \frac{F \Psi_O}{RT} \quad (3.18)$$

Dieses lässt sich, wenn man das Modell der diffusen Doppelschicht verwendet, wie folgt berechnen:

$$\sqrt{8 RT \varepsilon^0 \varepsilon^r I} \sinh \left( \frac{Y_O}{2} \right) = \frac{F \frac{N_S}{N_A} \left( \frac{[H^+]}{K_{S,1}^0 \exp(Y_O)} - \frac{K_{S,2}^0 \exp(Y_O)}{[H^+]} \right)}{\left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{S,1}^0 \exp(Y_O)} + \frac{K_{S,2}^0 \exp(Y_O)}{[H^+]} \right)} \quad (3.19)$$

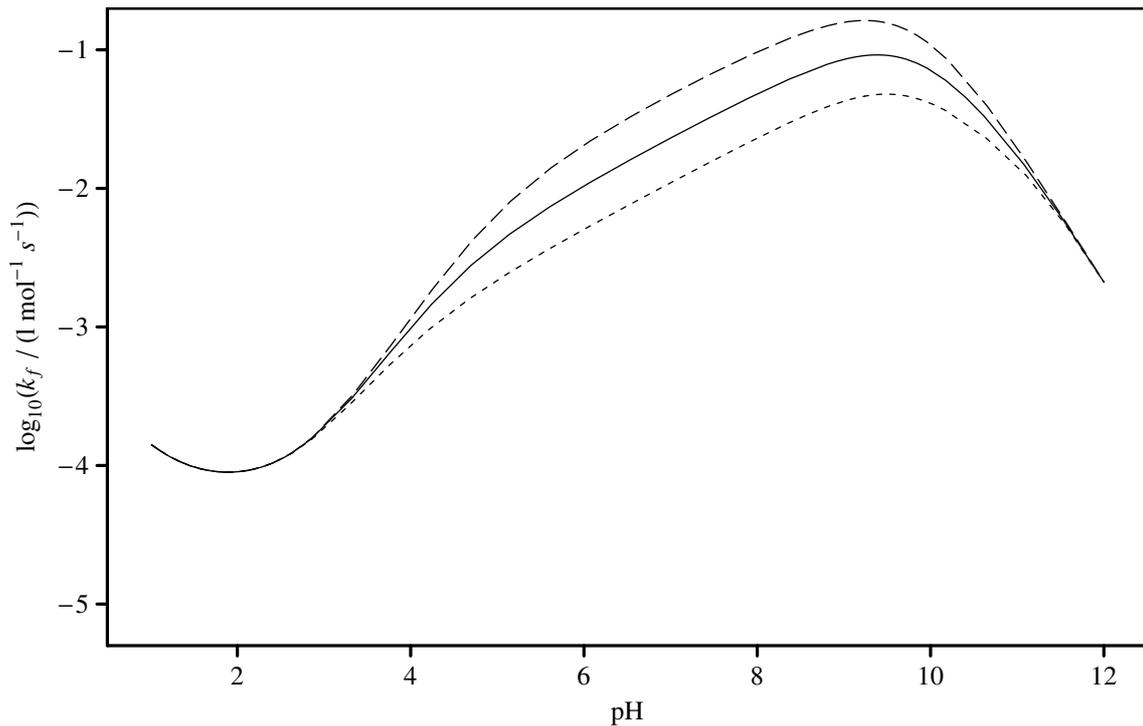
$I$  ist die Ionenstärke,  $\varepsilon^0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\varepsilon^r$  die relative Dielektrizitätskonstante und  $F$  ist die Faradaysche Konstante.

Mit Hilfe der Gleichungen 3.17 und 3.19 kann man bei Kenntnis von  $K_{S,1}^0$  und  $K_{S,2}^0$  die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Siloxan-Brücken in Abhängigkeit von pH-Wert und Ionenstärke ausrechnen (Abb. 3.15).

Die Kurven besitzen bezüglich des pH-Wertes ein ausgeprägtes Minimum in der Nähe des Nullladungspunktes sowie ein Maximum bei einem pH-Wert von rund 10. Das Minimum teilt die Kurve dabei in einen Bereich mit Protonenkatalyse ( $pH < p.z.c.$ ) und Hydroxylkatalyse ( $pH > p.z.c.$ ). Die Lage des Minimums stimmt dabei mit den experimentellen Ergebnissen verschiedener Autoren (z.B. Okkerse in [1, Seite 256]) überein.

Dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_f$  im Gegensatz zur Konstante  $k_d$  bei großen pH-Werten wieder sinkt, liegt an der für  $\text{SiO}_2$  bei diesen pH-Werten ansteigenden Löslichkeit durch die Bildung von Alkali-Silikatlösungen. Im restlichen pH-Bereich zeigen die Kurven für beide Konstanten einen ähnlichen Verlauf.

Der Einfluss der Hintergrundelektrolytkonzentration ist ebenfalls vom pH-Wert abhängig. Während in der Nähe des Minimums von  $k_f$  und  $k_d$  kein großer Einfluss besteht, führt bei höheren pH-Werten eine Erhöhung der Salzkonzentration auch zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante  $k_f$ .

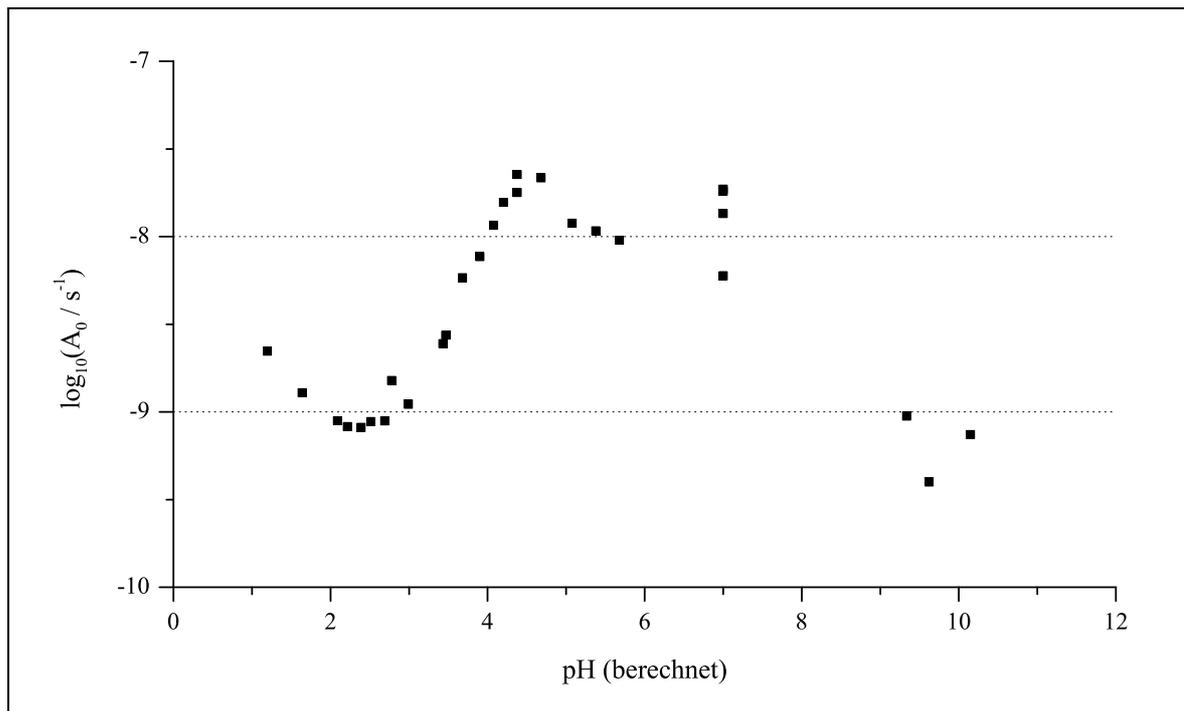


**Abb. 3.15:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_f$  vom pH-Wert für das System Aerosil 300 in Wasser und  $\vartheta=40^\circ\text{C}$  (---  $c_{\text{NaCl}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ; —  $c_{\text{NaCl}} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ;  $\cdots$   $c_{\text{NaCl}} = 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ )

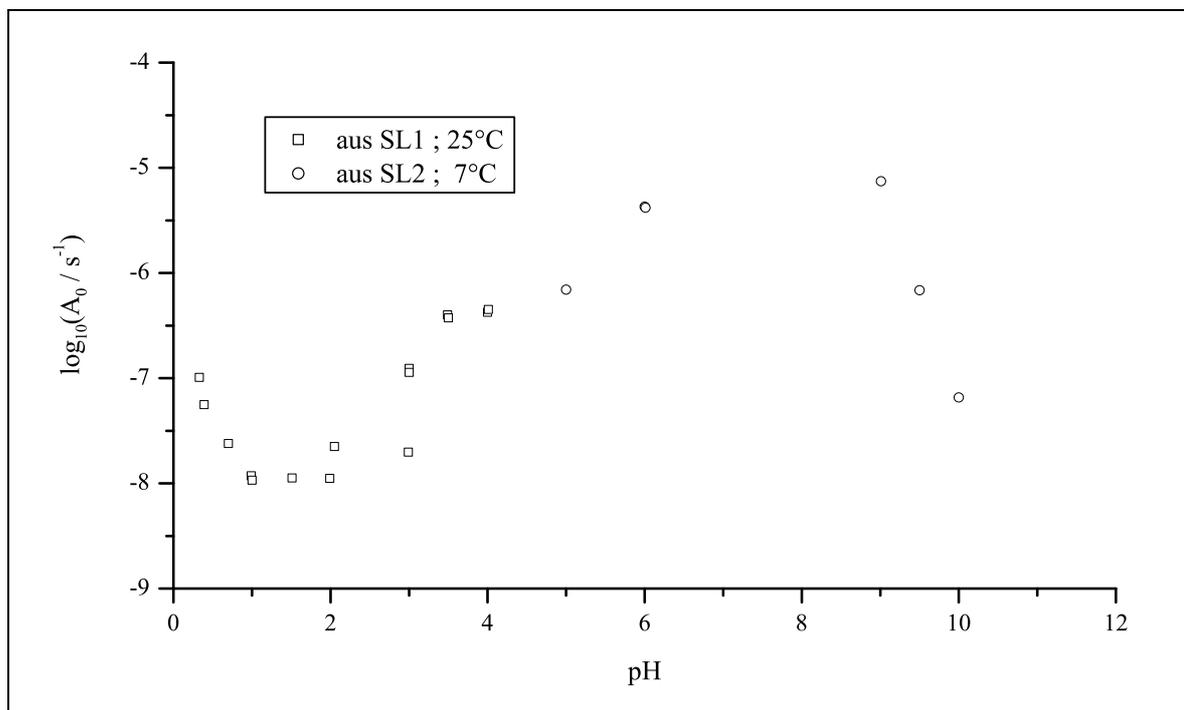
In Abbildung 3.16 ist die Abhängigkeit zwischen  $\log A_0$  — erhalten bei Auswertung mit Gleichung 3.11 — und dem Start-pH-Wert für die undotierten TEOS-Gele grafisch dargestellt. Wie man sieht, stimmen die berechneten und experimentell ermittelten Abhängigkeiten zwischen  $k_f$  und dem pH-Wert gut überein. Sowohl das Maximum als auch das Minimum bei  $\text{pH} \approx 2$  sind in beiden Kurven vorhanden. Die Lage des Maximums ist allerdings verschieden, was aber nicht verwundert, da die theoretischen Kurven für wässrige Lösungen berechnet, die Experimente dagegen in einer Alkohol-Wasser-Mischung durchgeführt wurden. Außerdem ist gerade im pH-Bereich 5–8 die Hydrolyse des TEOS sehr langsam und damit nicht mehr die Kondensation sondern die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Eine noch bessere Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener pH-Abhängigkeit von  $k_f$  findet man für den Sol-Gel-Prozess in NaWG-Systemen (Abb. 3.17). Die Gele mit pH-Werten  $\geq 5$  wurden aus geringer konzentrierten NaWG-Stammlösungen und bei niedrigerer Temperatur ( $7^\circ\text{C}$ ) hergestellt, da sonst auf Grund der bei diesen pH-Werten hohen Kondensationsgeschwindigkeit eine rheologische Verfolgung des Sol-Gel-Prozesses nicht möglich gewesen wäre.

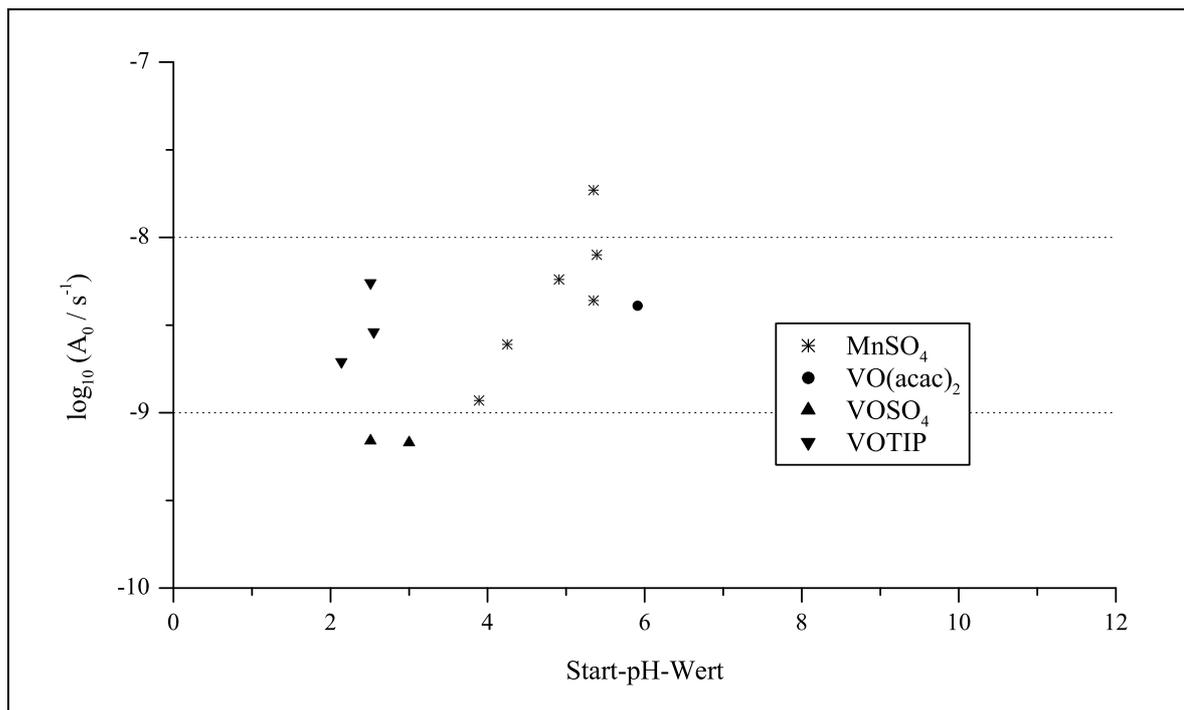
Da auch die aus sehr verschiedenen Löseexperimenten erhaltenen pH-Abhängigkeiten von  $k_d$  (z. B. [55, 56]) mit diesem Modell beschrieben werden können, ist das Modell also sehr gut zur Beschreibung der Prozesse Lösung und Bildung von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln in wässrigen Systemen



**Abb. 3.16:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $A_0$  vom Start-pH für undotierte TEOS-Gele ( $\vartheta=40^\circ\text{C}$ )



**Abb. 3.17:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $A_0$  vom Start-pH für undotierte NaWG-Gele, hergestellt aus zwei verschiedenen NaWG-Stammlösungen (SL1 und SL2),  $c_{\text{SiO}_2}(\text{SL1})=2,14 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ,  $c_{\text{SiO}_2}(\text{SL2})=1,22 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$



**Abb. 3.18:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $A_0$  vom Start-pH für dotierte TEOS-Gele ( $\vartheta=40^\circ\text{C}$ )

geeignet.

In Abbildung 3.18 ist der Zusammenhang zwischen  $A_0$  und dem Start-pH-Wert für verschiedene dotierte TEOS-Gele dargestellt. Es wurden nur die  $A_0$ -Werte von Gelen dargestellt, deren gemessene Viskositäts-Zeit-Kurven gut mit dem in Kapitel 3.3 vorgestellten Keimbildungsmodell beschrieben werden konnten ( $R \geq 0,95$ ). Die Dotierungen mit den Salzen  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{VOSO}_4$  zeigen bei den hier verwendeten Konzentrationen ( $\text{Mn/VO:Si} \approx 1:200$ ) und in dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten pH-Bereich keinen Einfluss auf die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses.

Die Zugabe von VOTIP zur Synthesemischung beeinflusst dagegen den Sol-Gel-Prozess, indem der Kondensationsprozess gegenüber einer undotierten Probe mit gleichem pH beschleunigt wird. Dies deutet daraufhin, dass es bei dieser Dotierung zu Wechselwirkungen (Reaktionen) zwischen dem Dotierungsmittel und der keimbildenden Substanz kommt.

# Kapitel 4

## EPR-Messungen

Die EPR-Spektroskopie kann nur zur Untersuchung von Systemen angewendet werden, die Komponenten mit ungepaarten Elektronen enthalten, wie z.B. (organische) Radikale oder paramagnetische Ionen. Da sowohl NaWG-Sole als auch TEOS-Sole keine solchen EPR-aktiven Spezies enthalten, war es nötig die Sole mit EPR-aktiven Sonden, den so genannten Spinmarkern zu versetzen. Damit eine Substanz als Sonde eingesetzt werden kann, muss sie neben ihrer EPR-Aktivität noch einige andere Eigenschaften besitzen. So sollte sie über einen möglichst weiten pH-Bereich stabil und in Ethanol und/oder Wasser löslich sein. Außerdem sollte sie auf Veränderungen in ihrer Umgebung reagieren und durch ihre Anwesenheit den Sol-Gel-Prozess nicht wesentlich beeinflussen.

Die meisten Messungen wurden an einem ERS 210 (ZWG der AdW der DDR) durchgeführt und erfolgten entweder bei Raumtemperatur oder bei 77 K im X-Band (9,2 ··· 9,6 GHz). Für die Bestimmung der g-Werte wurde bei allen Messungen als Standard eine polykristalline Probe des Radikals Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) verwendet.

Außerdem wurden während einer 12-tägigen Dienstreise nach Krakau, deren Kosten durch das DAAD-Programm „Ostpartnerschaften“ getragen wurden, auch einige Messungen an einem BRUKER-Gerät unserer dortigen Partner-Universität durchgeführt.

### 4.1 Einleitung, Grundlagen

Neben den oben genannten Eigenschaften muss ein als Spin-Sonde eingesetztes Molekül auch noch die folgenden Forderungen erfüllen:

- leicht auswertbares Spektrum
- hohe Empfindlichkeit (d.h. starker Einfluss des Bewegungszustandes auf die Spektralform)

Diese Forderungen werden besonders von  $S=\frac{1}{2}$ -Systemen erfüllt, da deren Spektren i.a. schmale Linien besitzen und keine Nullfeldaufspaltung stattfindet.

Der Hamilton-Operator eines solchen  $S=\frac{1}{2}$ -Systems im Spezialfall axialer Symmetrie hängt nur vom Winkel  $\theta$  zwischen Magnetfeld  $B$  und Molekülachse ab und lautet wie folgt [57]:

$$\hat{H}(\theta) = \frac{\gamma}{\hbar} g(\theta) B S + K(\theta) m S \quad (4.1)$$

wobei

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta} \quad \text{und} \quad K(\theta) = \frac{1}{g(\theta)} \sqrt{A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta} \quad .$$

Dabei ist  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis und  $m$  die zum Kernspin I gehörende magnetische Quantenzahl.

Prinzipiell kann man zwei verschiedene Grenzfälle der Bewegungsform unterscheiden:

- schnelle, ungehinderte Rotation, führt zum völlig isotropen Spektrum
- starre Probe (polykristalline Pulver, eingefrorene Lösungen), führt zum Pulverspektrum (Spektrum A in Abb. 4.1)

In absolut starren Matrizen wird das EPR-Spektrum zum „Pulverspektrum“, in der Moleküle aller Orientierungen existieren. Wenn sich die Moleküle jedoch bewegen (Orientierungsdiffusion), ist es entscheidend, welchen Winkelbereich ein gegebenes Molekül innerhalb der für das Experiment charakteristischen Zeit  $T_2$  durchlaufen kann ( $T_2$  ist mit der homogenen Linienbreite  $\Delta\nu$  über  $\Delta\nu = \frac{1}{T_2}$  verknüpft).

Für Moleküle, die zur Zeit  $t=0$  die Orientierung  $\theta_0$  haben, ist die bedingte Wahrscheinlichkeit  $W$ , dass sie zur Zeit  $t$  den Winkel  $\theta$  erreichen, durch die axialsymmetrische Diffusionsgleichung

$$\frac{\delta W}{\delta t} = D \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\delta}{\delta \theta} \left( \sin \theta \frac{\delta W}{\delta \theta} \right) \right) \quad (4.2)$$

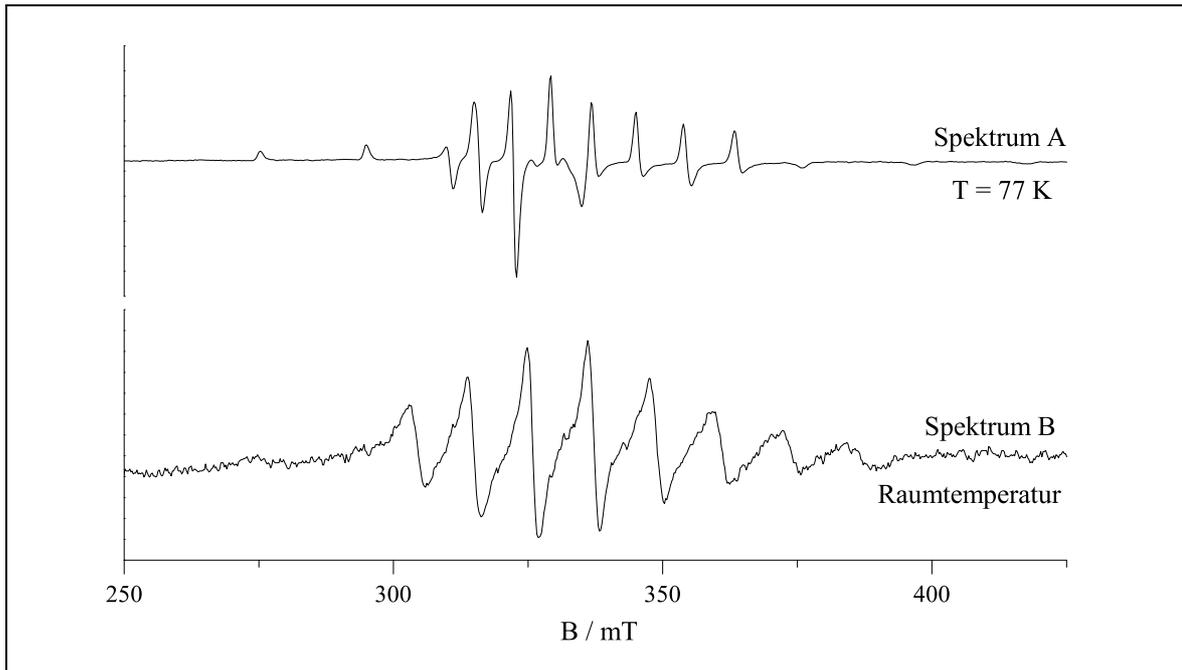
gegeben, deren Lösung

$$W(\theta_0, \theta) = \frac{1}{2} \sum_l (2l+1) P_l(\theta) P_l(\theta_0) e^{-l(l+1)Dt} \quad (4.3)$$

nur von einem Parameter, der Orientierungsdiffusionskonstanten  $D = \frac{kT}{8\pi\eta a^3}$  bzw. der Orientierungskorrelationszeit  $\tau_c = \frac{8\pi\eta a^3}{3kT}$  abhängt. In Gleichung 4.3 ist  $P_l(\theta)$  das Legendre Polynom  $l$ -ter Ordnung.

Im Grenzfall schneller Molekülbewegung, d.h. bei  $T_2 D \gg 1$  tragen innerhalb der charakteristischen Zeit  $T_2$  alle Orientierungen zum EPR-Spektrum bei. Das Ergebnis ist ein isotropes Spektrum mit

$$g_{iso} = \frac{1}{3} (2g_{\perp} + g_{\parallel}) \quad \text{und} \quad A_{iso} = \frac{1}{3} (2A_{\perp} + A_{\parallel}) \quad .$$



**Abb. 4.1:** EPR-Spektren von ethanolischen  $\text{VOSO}_4$ -Lösungen ;  $c_{\text{VO}^{2+}} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Bei einem Kernspin  $I$  sind es  $(2I+1)$  HFS-Linien gleicher Linienbreite ( $\frac{1}{T_2}$ ) und gleicher Intensität. Wenn sich jedoch die Bewegung verlangsamt (z.B. durch eine Zunahme der Zähigkeit oder des Partikelradius), können nicht mehr alle Orientierungen innerhalb der Zeit  $T_2$  durchlaufen werden. Die Linienbreiten der HFS-Linien hängen dann von der magnetischen Kernspinquantenzahl  $m$  ab (Spektrum B in Abb. 4.1) [58]:

$$\frac{1}{T_2(m)} = a_0 + a_1 m + a_2 m^2 \quad (4.4)$$

mit

$$a_1 = \frac{7 \mu_B B_0 \tau_c}{15 \hbar^2} \sum_{i,k} (g_{ik} - g_{iso})(A_{ki} - A_{iso})$$

und

$$a_2 = \frac{\tau_c}{15 \hbar^2} \sum_{i,k} (A_{ki} - A_{iso})^2$$

In diesen Gleichungen sind  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $B_0$  die Resonanzfeldstärke. Systeme mit isotropen  $g$ - und  $A$ -Tensoren sind also zur Untersuchung von Bewegungseffekten ungeeignet, da ihre Spektren nicht von der Orientierung der Molekülachsen zum Magnetfeld abhängen. Dann verschwinden die Parameter  $a_1$  und  $a_2$ .

Im Grenzfall langsamer Rotation  $T_2 D \ll 1$  beobachtet man, dass sich der Abstand der leicht messbaren Parallelpeaks im Pulverspektrum gegenüber der völlig starren Matrix verringert, da innerhalb  $T_2$  nicht nur Orientierungen  $\theta_0$  sondern auch benachbarte Orientierungen

zur Absorption beitragen. Die Verschiebung der Parallelpeaks mit Kernspinqantenzahl  $m$  ( $\omega_m(0)$ ) gegenüber der starren Matrix ( $\omega_m^0(0)$ ) ist (in Frequenzeinheiten):

$$\omega_m(0) - \omega_m^0(0) = \frac{1}{\sqrt{3}\tau_c} \sqrt{\frac{\gamma}{\hbar}(g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2)B + \frac{g_{\perp}^2}{g_{\parallel}^2} \frac{A_{\perp}^2 - A_{\parallel}^2}{A_{\parallel}} m} \quad (4.5)$$

Auch hier ist der Einfluss der Bewegung (d.h. der Korrelationszeit) auf das EPR-Spektrum von der Anisotropie von  $g$  und  $A$  abhängig.

Die verwendeten Sonden lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zum einen wurden verschiedene Substanzen eingesetzt, die paramagnetische Ionen der 3d-Elemente enthalten oder aus denen sich solche bilden können. Und zum anderen wurden auch stabile, organische Radikale aus der TEMPO-Gruppe (2,2,6,6-**T**etramethylpiperidin-1-**o**xyl) benutzt, die schon als Spinmarker bei der Untersuchung verschiedener biologischer Probleme (Charakterisierung von Proteinen, Membranen) eingesetzt wurden [59].

## 4.2 Vorversuche

Um zu entscheiden, welche Ionen evtl. geeignet sind, den Sol-Gel-Prozess zu verfolgen, wurden in Vorversuchen bei Raumtemperatur TEOS-Gele mit verschiedenen EPR-aktiven Salzen versetzt und von diesen Proben zu bestimmten Zeiten EPR-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Außerdem wurden auch Vergleichsgele ohne Dotierung hergestellt und von allen Proben die Gelzeit und die BET-Oberfläche der Xerogele bestimmt, um zu sehen, ob und welchen Einfluss die verschiedenen Dotierungen auf den Gelprozess und die Textur des entstehenden Xerogels haben.

Es zeigte sich, dass  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ( $S=\frac{5}{2}$ ) und  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  ( $S=\frac{3}{2}$ ) nicht als Dotierungsmittel geeignet sind, da in den Spektren der mit diesen Verbindungen dotierten Proben keine Signale gefunden wurden (Abb. 4.2 und 4.3).

Die Beeinflussung des Sol-Gel-Prozesses beschränkt sich auf die Veränderung des pH-Wertes im Sol durch die Anwesenheit der schwach sauer (z.B.  $\text{VO}_2^+$ ) bzw. basisch (z.B.  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) reagierenden Verbindungen. So findet man zwar für die mit  $\text{VO}_2^+$  dotierten Proben längere Gelzeiten und kleinere BET-Oberflächen (siehe Tab. 4.1) als bei den undotierten Proben, dies ist aber auf den geringeren pH-Wert zurückzuführen. Trägt man die Gelzeit aller Proben über dem 24 h nach Reaktionsstart gemessenen pH-Wert auf, so erhält man eine Kurve (Abb. 4.4), die der pH-Abhängigkeit der Gelzeit für undotierte 40°C-TEOS-Gele (Abb. 3.3 in Kapitel 3.2) entspricht.

Tabelle 4.1: Übersicht der RT-TEOS-Gele

Name	Dotierung	$c_{\text{Dot.}}$ [mol/l]	Start- pH	pH (24h)	$t_{\text{G}}$ [h]	BET-OF [m <sup>2</sup> /g]
13081	VO(acac) <sub>2</sub>	$3,4 \cdot 10^{-3}$	3,9	3,5	684	296
13082	VOSO <sub>4</sub>	$3,3 \cdot 10^{-3}$	2,7	2,7	1154	118
13083	MnSO <sub>4</sub>	$3,3 \cdot 10^{-3}$	5,7	5,3	149	619
13084	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$3,3 \cdot 10^{-3}$	5,0	4,9	110	629
13085	Cr(acac) <sub>3</sub>	$3,4 \cdot 10^{-3}$	6,9	7,0	1381	584
14081	–	0	5,9	5,5	–	645
20081	VO(acac) <sub>2</sub>	$8,4 \cdot 10^{-3}$	4,9	3,7	567	306
20082	VOSO <sub>4</sub>	$8,5 \cdot 10^{-3}$	3,1	2,4	1406	≥ 19
20083	MnSO <sub>4</sub>	$8,4 \cdot 10^{-3}$	5,5	5,2	158	700
20084	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$8,3 \cdot 10^{-3}$	4,6	4,8	110	510
20085	Cr(acac) <sub>3</sub>	$8,4 \cdot 10^{-3}$	7,4	7,1	1593	589
20086	–	0	5,6	5,7	179	601

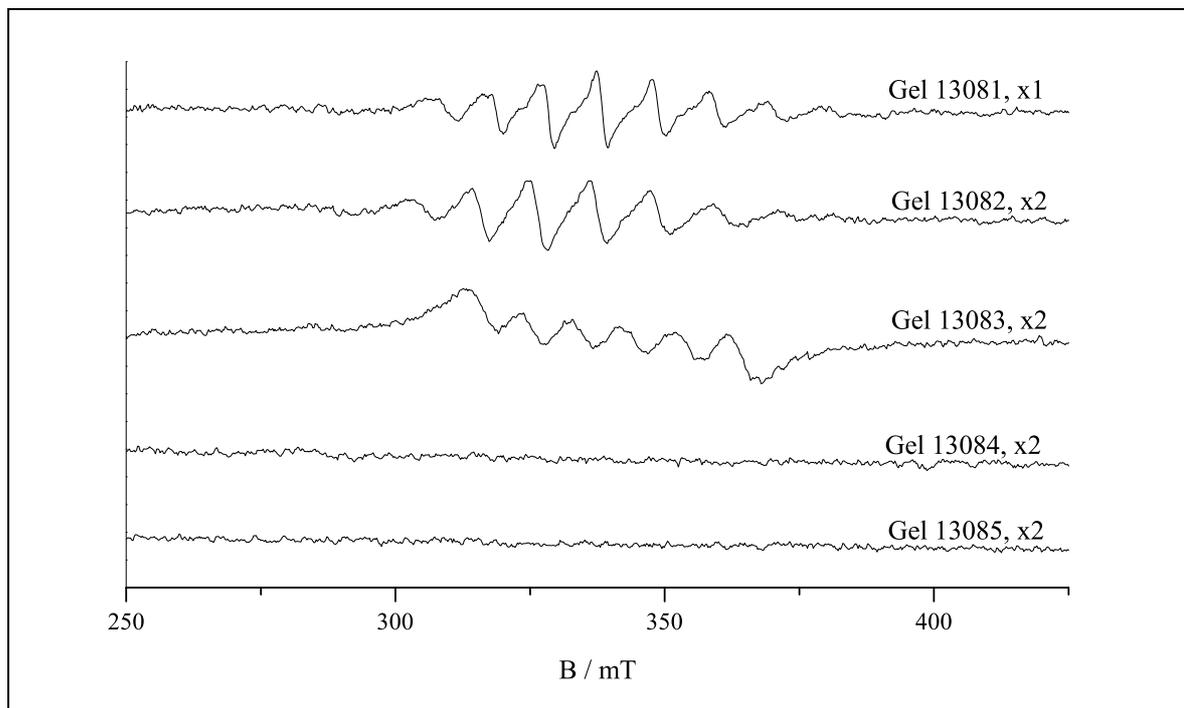
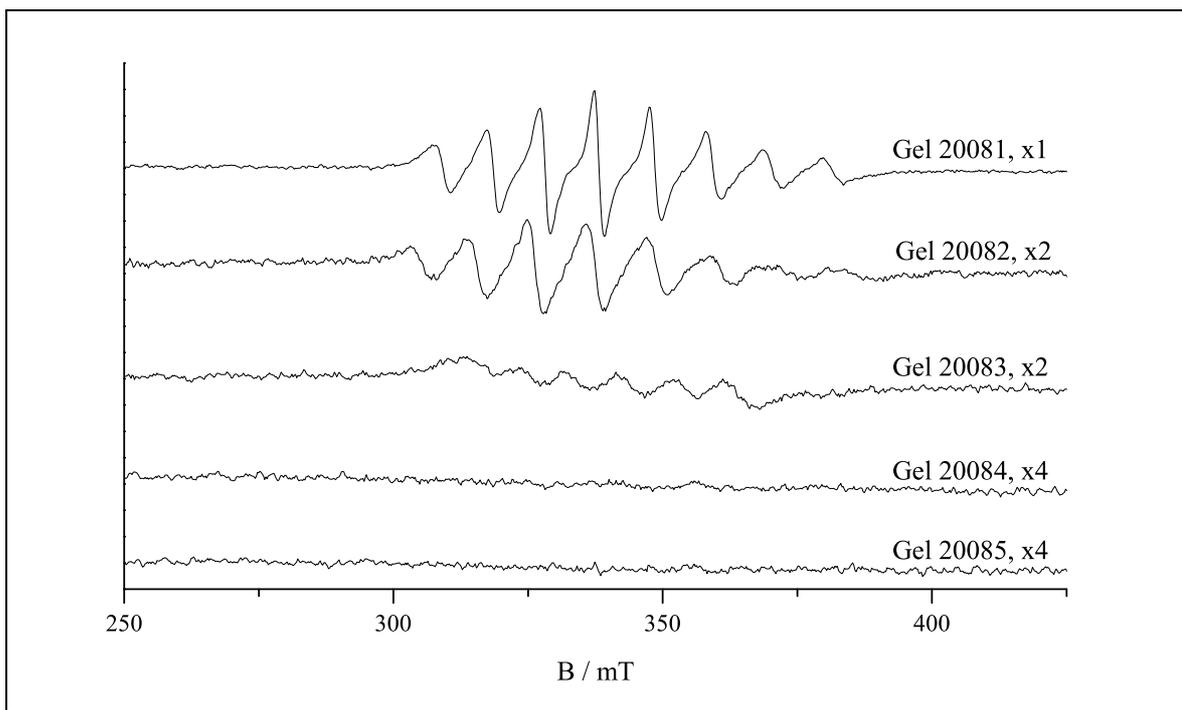
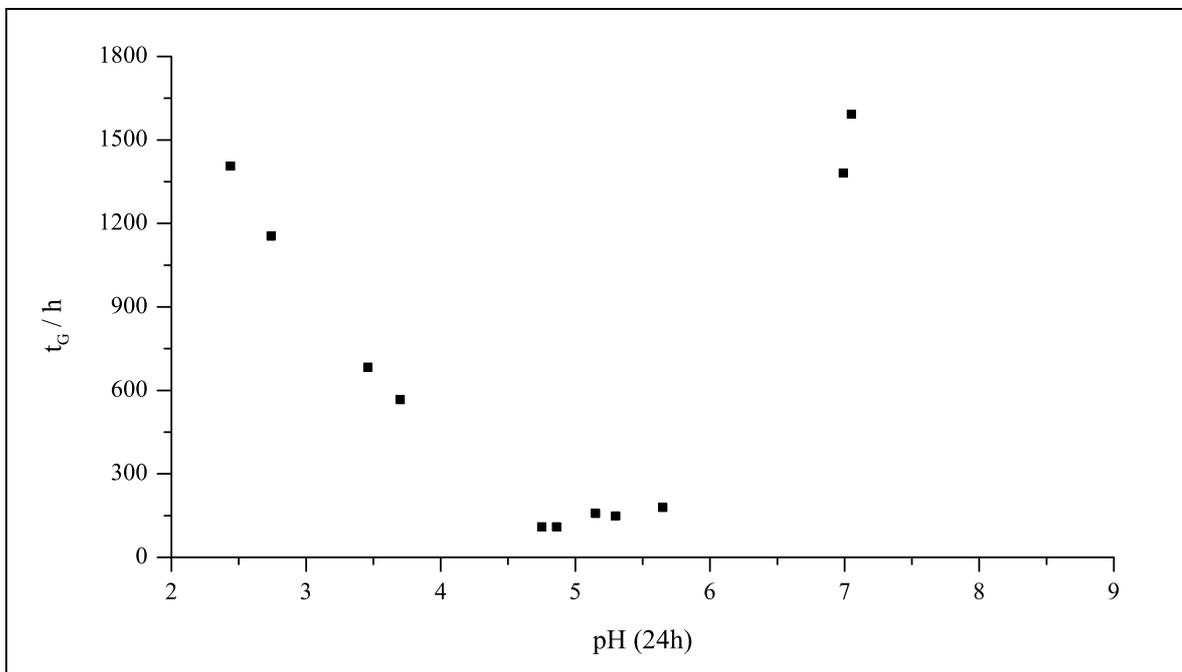


Abb. 4.2: EPR-Spektren der Vorversuchsgele (13081–13085), gemessen bei Raumtemperatur,  $\nu=9,513$  GHz, Dotierung siehe Tab. 4.1, hinter dem Komma ist der relative Verstärkungsfaktor angegeben



**Abb. 4.3:** EPR-Spektren der Vorversuchsgele (20081–20085), gemessen bei Raumtemperatur,  $\nu=9,513$  GHz, Dotierung siehe Tab. 4.1, hinter dem Komma ist der relative Verstärkungsfaktor angegeben



**Abb. 4.4:** Gelzeit ( $t_G$ ) als Funktion des pH-Wertes für die dotierten und undotierten RT-TEOS-Gele (EPR-Vorversuchsgele)

### 4.3 Kalibrationsmessungen

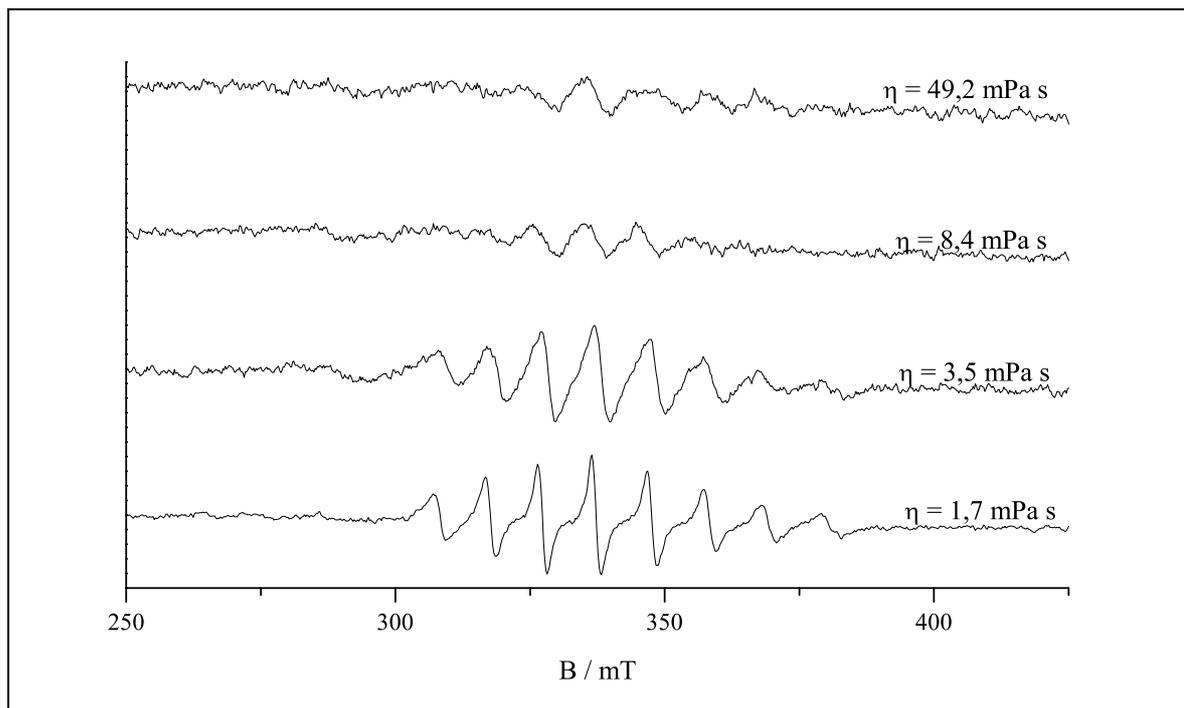
Wie in Kap. 4.1 dargestellt, hängt die Linienbreite der EPR-Signale von Flüssigkeitsspektren neben vielen anderen Faktoren (z.B. Temperatur, Kernspinnquantenzahl) auch von der Viskosität des Lösungsmittels ab [60, 61]. Deshalb wurde erwartet, dass beim Gelieren ein Übergang vom isotropen Spektrum der Flüssigkeit zum Pulverspektrum stattfindet. Aus diesem Grund sind Versuche durchgeführt worden, die die Abhängigkeit der Spektrenform von der Viskosität des Lösungsmittels zeigen sollen. Damit sollte es dann möglich sein, durch Messung der EPR-Spektren während des Sol-Gel-Prozesses Aussagen über die Viskosität in der Umgebung des jeweiligen Dopanden zu treffen.

Um die erwarteten Zusammenhänge zwischen EPR-Signal und Viskosität der Probe festzustellen, wurden verschiedene Modelllösungen hergestellt. Diese enthielten neben Glycerin und Wasser bzw. Ethanol noch die bei der Soldotierung am häufigsten verwendeten Spinmarker (Dopanden) und zwar in Konzentrationen, wie sie auch bei der Gelherstellung benutzt wurden. Die Viskosität der Lösungen wurde mit Hilfe des UDS 200 bestimmt; es wurde bei 25°C im rotierenden Modus gemessen.

Für die Aufnahme der EPR-Spektren wurden Flachküvetten der Dicke  $D = 0,1$  cm benutzt. Es wurde bei Raumtemperatur mit Modulationsamplituden von 1 G (Gauß) (Messungen mit TEMPOL) und 2 bzw. 4 G (alle anderen Spinmarker) gearbeitet ( $10 \text{ G} = 1 \text{ mT}$ ).

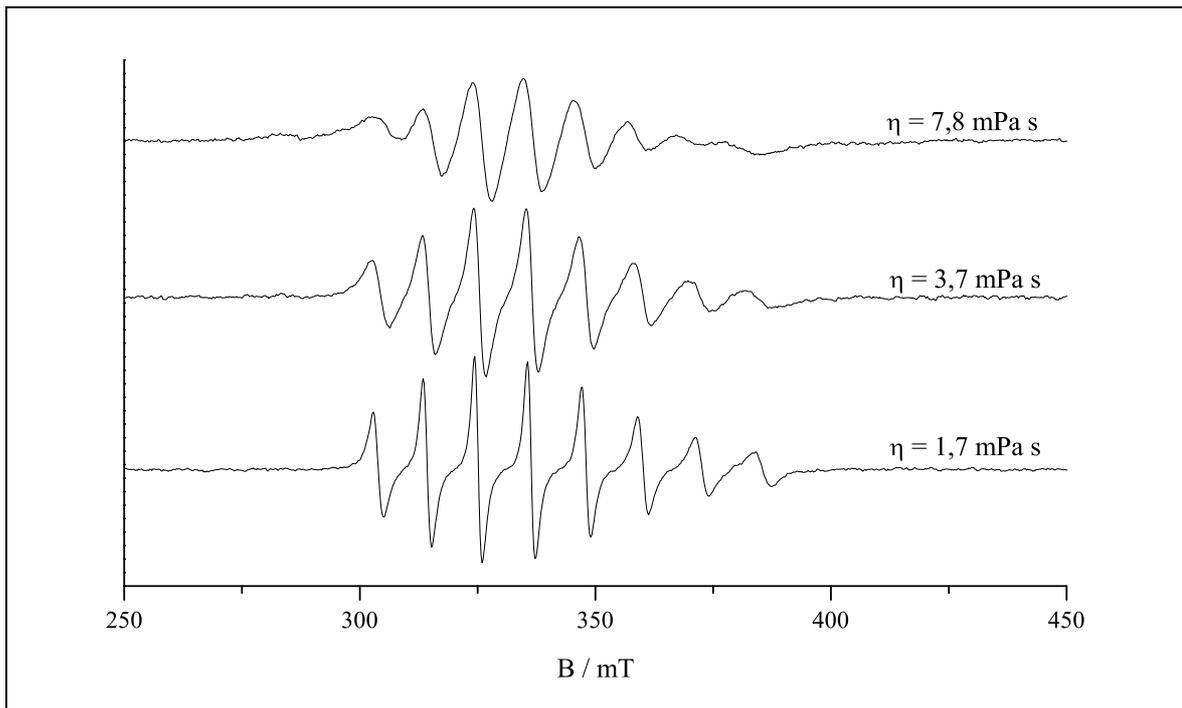
Für alle untersuchten Verbindungen findet man eine deutliche Abhängigkeit des EPR-Spektrums von der Viskosität der Lösung (Abb. 4.5, 4.6, 4.9, 4.10, Seite 39–42). Die Isotropie der Spektren geht bei Viskositäten größer 10 mPa s ( $\text{VO}(\text{acac})_2$  &  $\text{VOSO}_4$ ), 20 mPa s ( $\text{MnSO}_4$ ) bzw. 50 mPa s (TEMPOL) verloren.

- $\text{VO}(\text{acac})_2$  :
- Flüssigkeitsspektren (nicht vollständig isotrop, mit  $m_I$ -Effekt der Linienbreite  $\Delta B_{SS}$ ) für  $\eta < 10 \text{ mPa s}$  (Abb. 4.5)
  - Halbwertsbreiten nehmen mit steigender Viskosität zu
  - nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Intensitäten des fünften und vierten Peaks  $I_5/I_4$  (Zählung von kleinen Feldstärken beginnend) und der Viskosität der Probe



**Abb. 4.5:** EPR-Spektren von  $\text{VO}(\text{acac})_2$ -Lösungen unterschiedlicher Viskosität

- $\text{VOSO}_4$  :
- Flüssigkeitsspektren (nicht vollständig isotrop, mit  $m_I$ -Effekt von  $\Delta B$ ) für  $\eta < 10 \text{ mPa s}$  (Abb. 4.6)
  - Halbwertsbreiten nehmen mit steigender Viskosität zu
  - nahezu linearer Zusammenhang zwischen  $I_4/I_1$  bzw.  $I_5/I_1$  und der Viskosität der Probe
  - Abhängigkeit der Linienbreite von  $m_I$  wird gut durch den Kivelson-Ansatz [62]  $\Delta B = a_0 + a_1 m_I + a_2 m_I^2$  wiedergegeben (Abb. 4.7); linearer Zusammenhang zwischen den Parametern ( $a_0, a_1, a_2$ ) und der Viskosität (Abb. 4.8)
- $\text{MnSO}_4$  :
- isotrope Spektren für  $\eta < 20 \text{ mPa s}$  (Abb. 4.9)
  - Halbwertsbreiten nehmen mit steigender Viskosität zu
  - nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Gesamtintensität ( $GI$ ) zur Intensität des dritten Peaks  $GI/I_3$  und der Viskosität der Probe im Bereich  $1 \text{ mPa s} < \eta < 15 \text{ mPa s}$



**Abb. 4.6:** EPR-Spektren von  $\text{VOSO}_4$ -Lösungen unterschiedlicher Viskosität

- TEMPOL :
- isotrope Spektren für  $\eta < 50 \text{ mPa s}$  (Abb. 4.10)
  - linearer Zusammenhang zwischen Korrelationszeit  $\tau_c$  (berechnet aus Spektrum mit folgender Gleichung [63])

$$\tau_c = C * \Delta B_{+1} \left( \sqrt{\frac{h_{+1}}{h_{-1}}} - 1 \right) \quad \text{mit } C = 6,65 * 10^{-9} \frac{\text{s}}{\text{mT}}$$

und Viskosität im Bereich  $1 \text{ mPa s} < \eta < 10 \text{ mPa s}$

Dabei sind  $\Delta B_{+1}$  die Linienbreite des ersten Peaks und  $h_{+1}$  und  $h_{-1}$  die Höhen des ersten bzw. dritten Peaks.

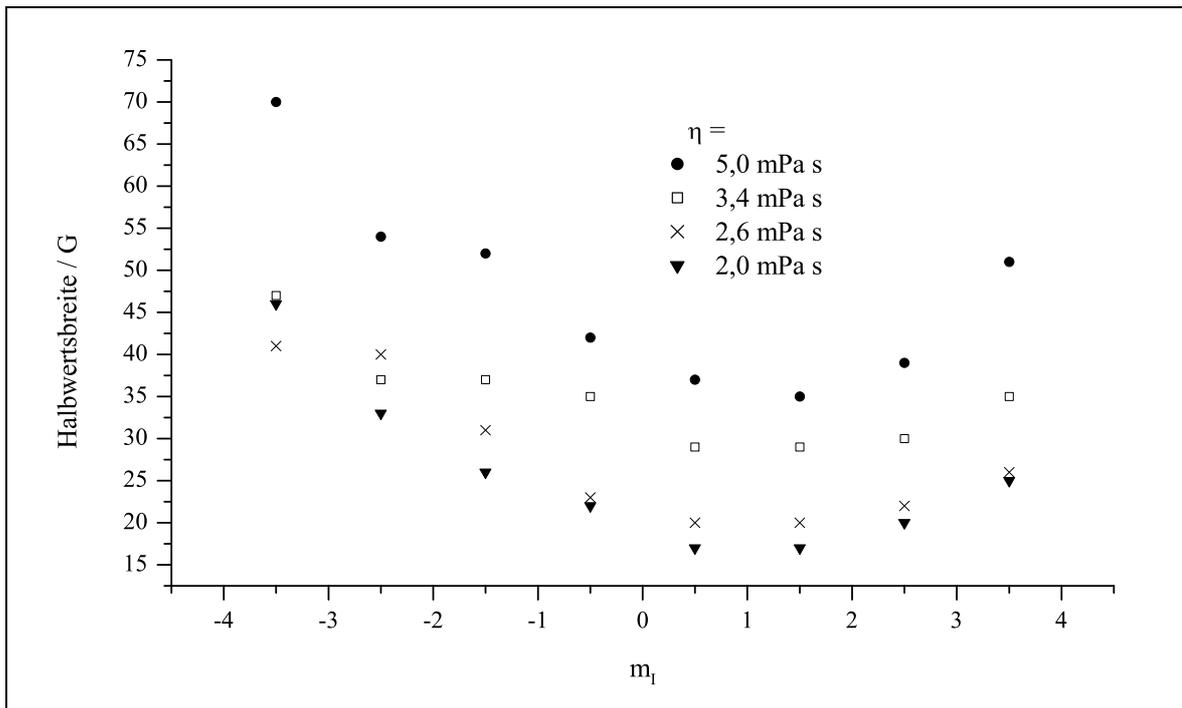


Abb. 4.7: Linienbreiten als Funktion von  $m_I$

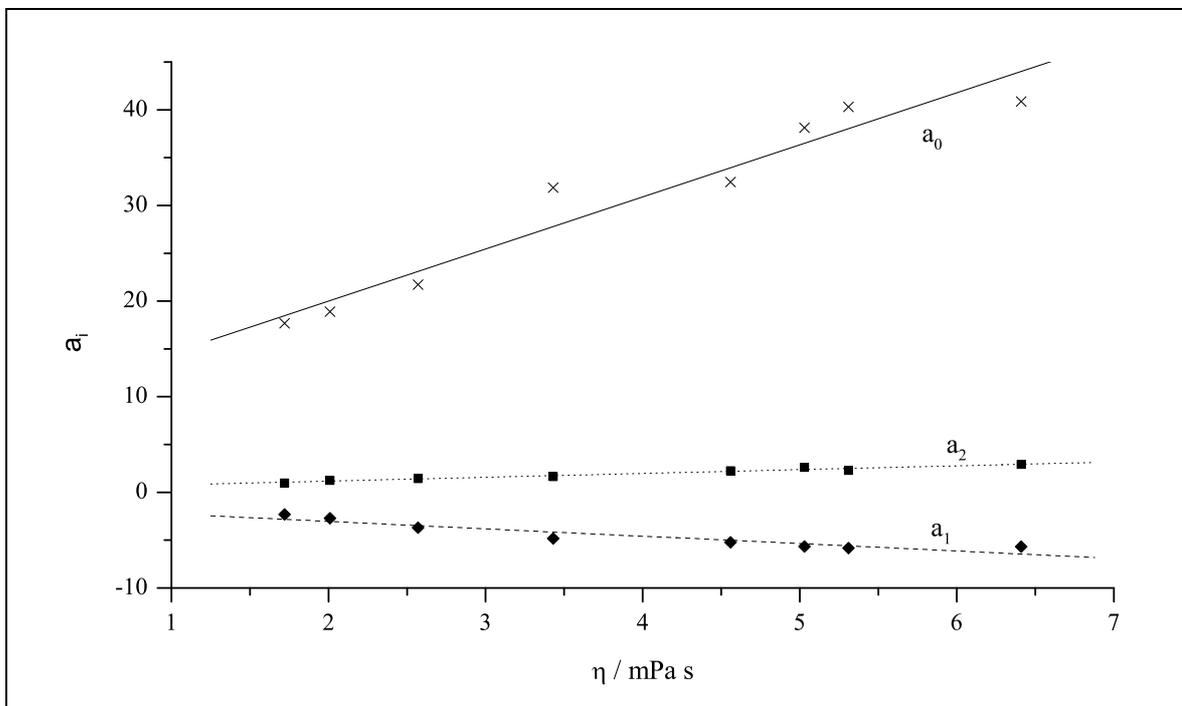


Abb. 4.8: Abhängigkeit der Parameter  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  von der Viskosität ( $\eta$ )

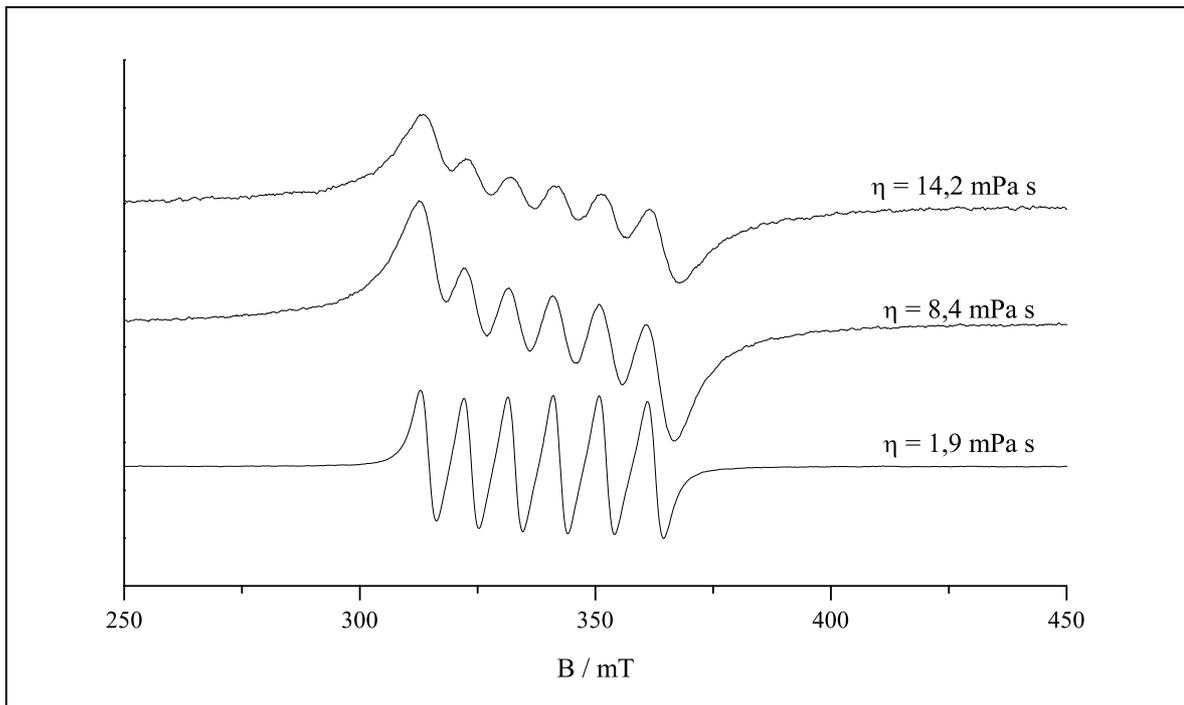


Abb. 4.9: EPR-Spektren von  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen unterschiedlicher Viskosität

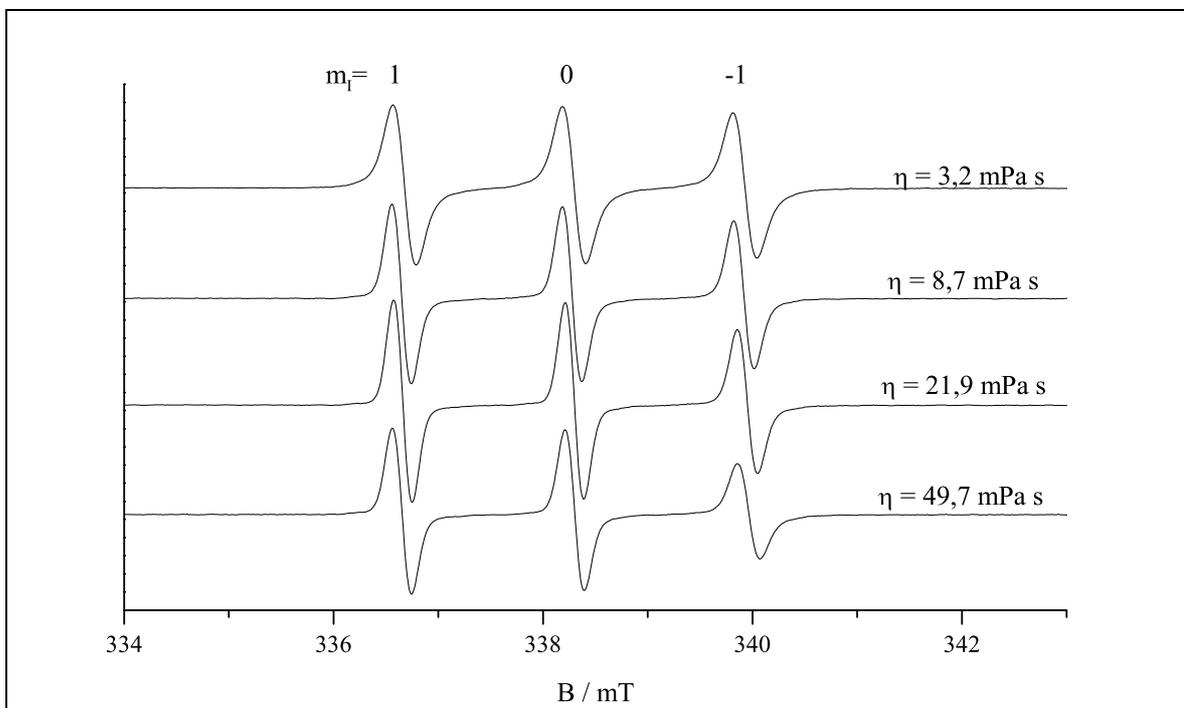


Abb. 4.10: EPR-Spektren von TEMPOL-Lösungen unterschiedlicher Viskosität

## 4.4 Ergebnisse - TEOS-Gele

Die für diese Untersuchungen hergestellten Gele hatten folgende Zusammensetzung:

90 ml TEOS;	120 ml EtOH;	28,9 ml H <sub>2</sub> O	bzw.
180 ml TEOS;	240 ml EtOH;	58 ml H <sub>2</sub> O	

Die Dopanden VOSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub> und TEMPOL wurden in Form ihrer wässrigen bzw. ethanolischen Lösungen zu den Reaktionsmischungen gegeben. Die Start-pH-Werte der Gele wurden durch die Zugabe von NaOH-Lösung bzw. HCl-Lösung (c = 0,1 mol/l) eingestellt.

Einige Proben wurden auch mit Vanadyltriisopropylat (VO(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), im folgenden Text mit VOTIP abgekürzt, versetzt. VOTIP ist wie TEOS eine flüssige Metall-Alkoxy-Verbindung und wurde pur zu den Reaktionsmischungen gegeben.

Die flüssigen Proben wurden sowohl EPR-spektroskopisch als auch rheologisch untersucht. Die EPR-Messungen erfolgten bei Raumtemperatur in Quarzglasröhrchen mit 2 mm Innendurchmesser. Diese wurden mit Hilfe einer Spritze für jede Messung frisch gefüllt. Zur Klärung von Strukturveränderungen der Spezies wurden einige Proben auch bei 77 K vermessen.

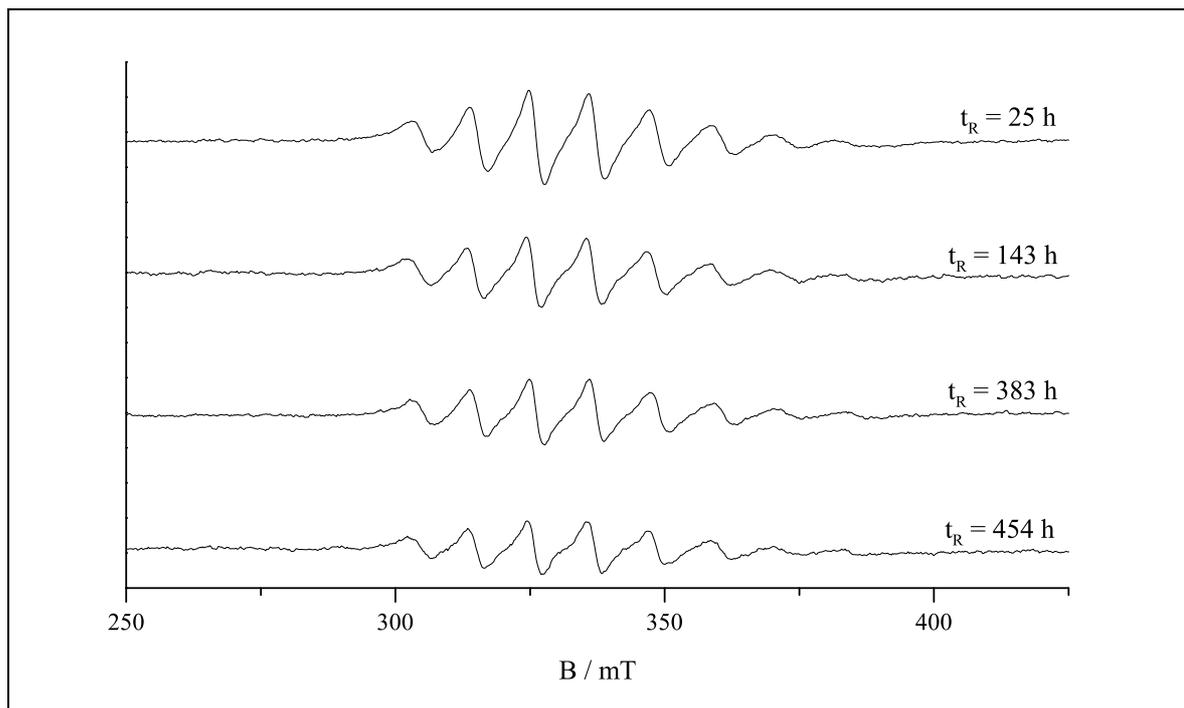
Außerdem wurden auch die festen Gele während der verschiedenen Stadien des Aufarbeitungsprozesses (z.B. Gelpunkt, Vortrocknen, Waschen) EPR-spektroskopisch untersucht.

### 4.4.1 VOSO<sub>4</sub> dotierte Proben

Die Spektren einer mit VOSO<sub>4</sub> dotierten Probe sind in Abb. 4.11 für den gesamten Zeitverlauf dargestellt. Auffällig ist eine leichte Intensitätsabnahme, die auf die teilweise stattfindende Oxidation/Reduktion des V<sup>4+</sup> zu den EPR-inaktiven Spezies V<sup>5+</sup> bzw. V<sup>3+</sup> zurückzuführen ist.

Die Spektrenform ändert sich jedoch trotz zunehmender Viskosität der Probe nicht (Abb. 4.11). Die Auswertung der Spektren zeigt, dass die Linienbreitenparameter  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  nicht von der Reaktionszeit abhängen.

In Abbildung 4.12 sind die mit dem UDS 200 gemessene Viskosität und die aus den EPR-Spektren mit Hilfe der Ergebnisse der Kalibrationsmessungen berechnete Viskosität als Funktion der Zeit dargestellt. Während die Gesamtviskosität stetig ansteigt, ändert sich die „EPR-Viskosität“ kaum während des Sol-Gel-Überganges. Dies ist dadurch bedingt, dass sich die hydratisierten Vanadium-Ionen vorwiegend in den Hohlräumen des sich bildenden Netzwerkes aufhalten und dort eine lokale Viskosität herrscht, die sich während der Gelierung kaum ändert und der des reinen Lösungsmittels sehr nahe kommt. Mit den EPR-Messungen wird also nur die Beweglichkeit in der unmittelbaren Umgebung der Vanadyl-Ionen bestimmt, während die rheologischen Messungen auch das Wachstum der Solpartikel und deren Aggregation erfassen.



**Abb. 4.11:** EPR-Spektren eines mit  $\text{VOSO}_4$ -dotierten TEOS-Gels ( $\vartheta=40^\circ\text{C}$ ,  $\text{VO}:\text{Si}=1:200$ ,  $t_G=466\text{ h}$ ) als Funktion der Reaktionszeit  $t_R$

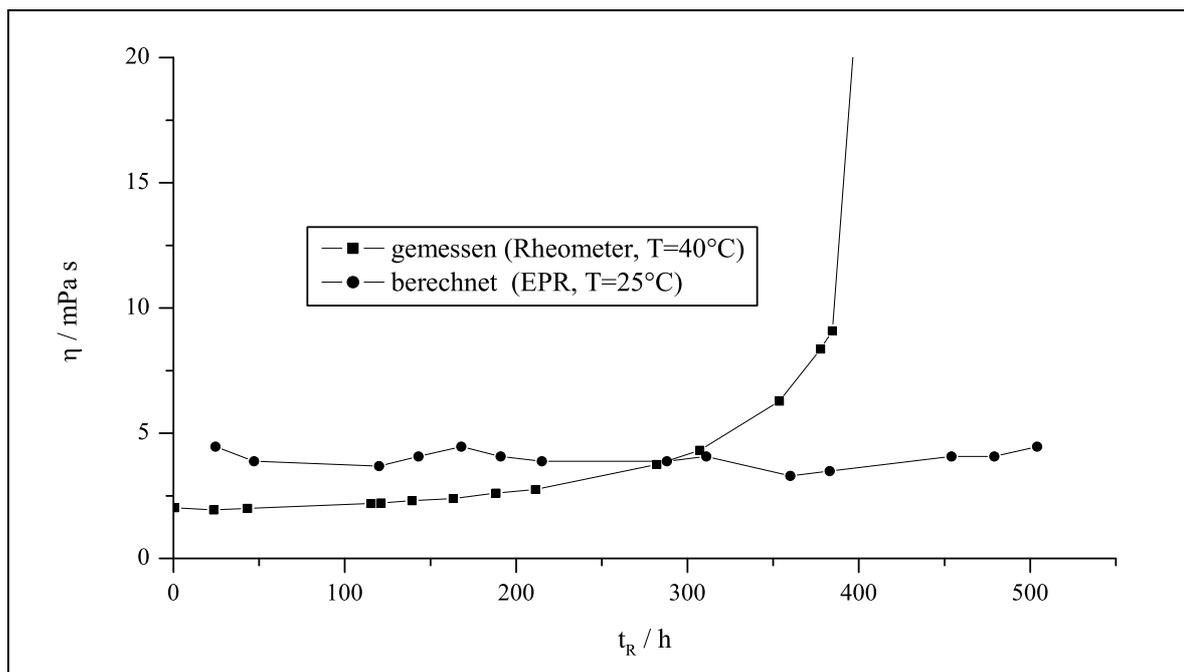
Dass die aus den EPR-Spektren berechnete Viskosität anfänglich größer als die bei den rheologischen Messungen ermittelte Viskosität ist, liegt daran, dass die Viskositätsmessungen bei  $40^\circ\text{C}$ , die EPR-Messungen aber bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.

Während des ersten Trocknens (nach dem Öffnen der Plastikflasche, vor dem Waschen) wird ein großer Teil des Lösungsmittels aus den Poren des Netzwerkes entfernt. Dies führt zu einer Immobilisierung der  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen an der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche. Das EPR-Spektrum ist dann ein Pulverspektrum unbeweglicher Moleküle (Abb. 4.13). Die geringe Linienbreite zeigt, dass isolierte Ionen an der Oberfläche vorliegen, es also nicht zu einer Auskristallisation des eingesetzten Salzes kommt.

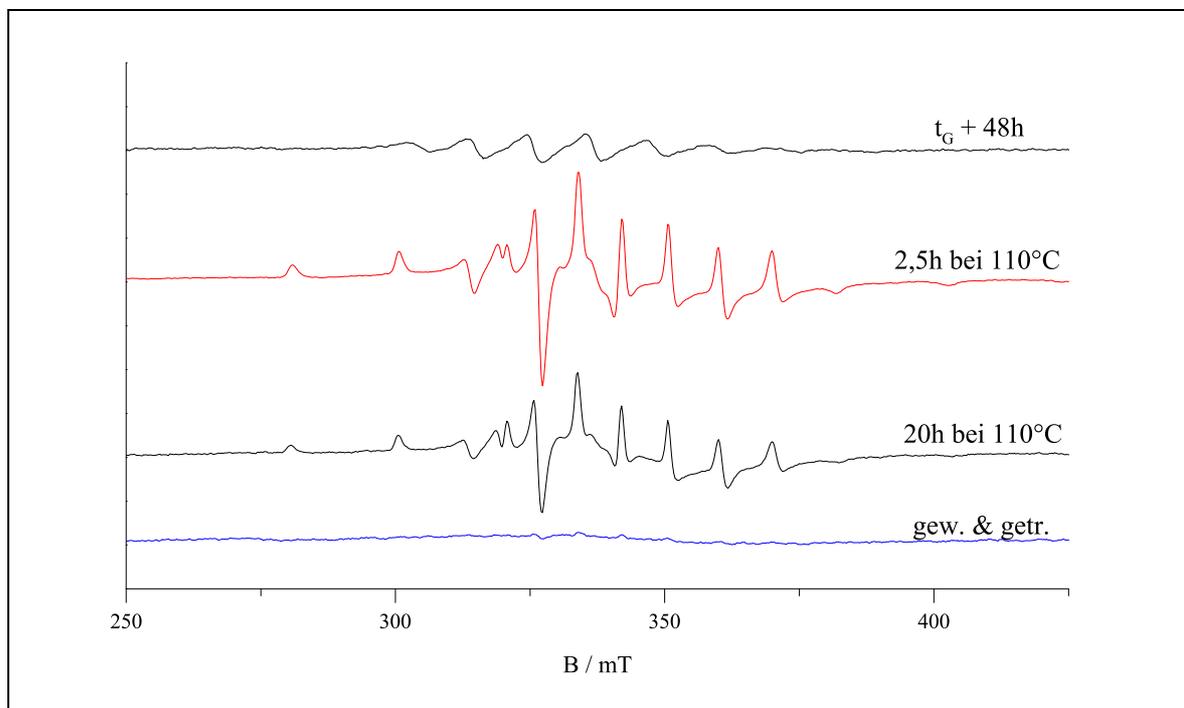
Nach dem Waschen und erneutem Trocknen wird in den meisten Fällen kein EPR-Signal mehr gefunden. Dies bedeutet, dass sich in den Proben kein  $\text{V}^{4+}$  mehr befindet. Es kommt also während des Sol-Gel-Prozesses zu keiner festen Einbindung der  $\text{V}^{4+}$ -Ionen in das  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk, sondern nur zu einer schwachen Oberflächenwechselwirkung während des Trocknens.

#### 4.4.2 TEMPOL dotierte Proben

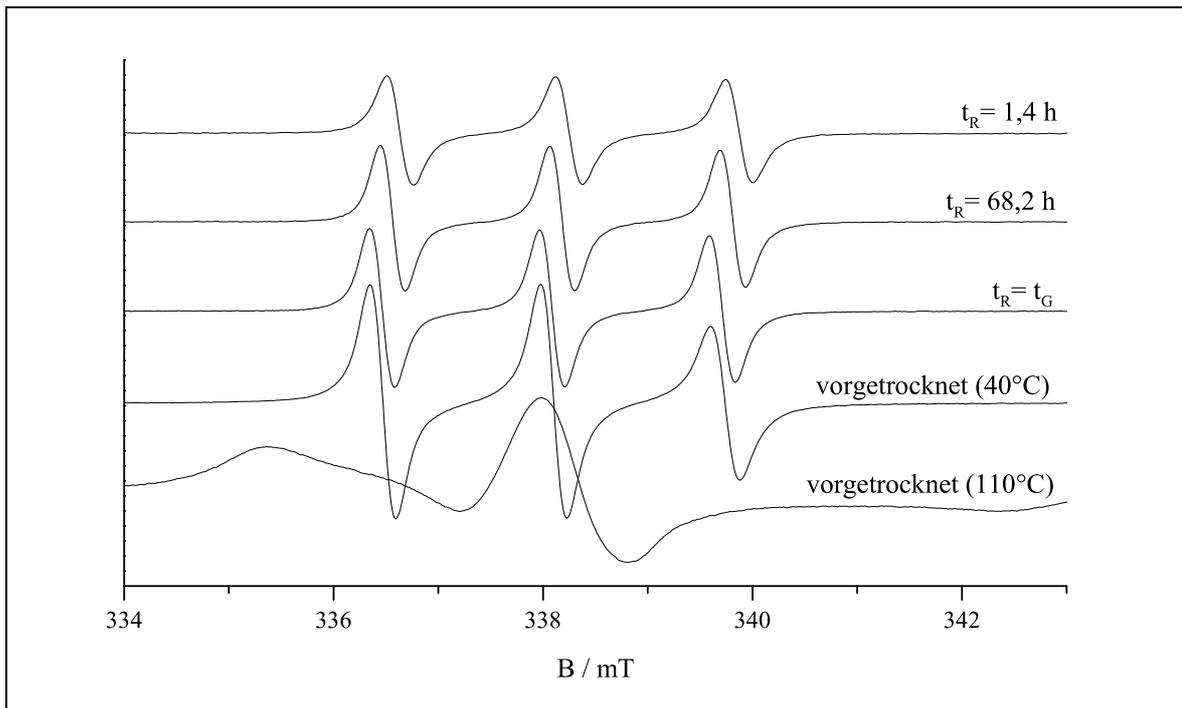
Die EPR-Spektren der frisch hergestellten Sole ähneln denen von ethanolischen TEMPOL-Lösungen (Abb. 4.14). D.h. man findet isotrope Spektren, aus denen sich Korrelationszeiten im Bereich 0,040 bis 0,055 ns und Viskositäten von 1 bis 3 mPas berechnen lassen. Diese



**Abb. 4.12:** Viskositäten (aus rheologischen Messungen und berechnet aus EPR-Spektren) als Funktion der Reaktionszeit für ein mit  $\text{VO}_4$  dotiertes TEOS-Gel ( $t_G=466 \text{ h}$ ,  $\vartheta=40^\circ\text{C}$ ,  $\text{VO:Si}=1:200$ )



**Abb. 4.13:** RT-EPR-Spektren eines mit  $\text{VO}^{2+}$  dotierten TEOS-Gels vor und während des Trocknens, sowie nach dem Wasch- und Trocknungsvorgang



**Abb. 4.14:** EPR-Spektren eines mit TEMPOL dotierten TEOS-Gels als Funktion der Reaktionszeit ( $t_R$ );  $t_G=162,5$  h;  $\vartheta=40^\circ\text{C}$ ; TEMPOL:Si $\approx$ 1:7600

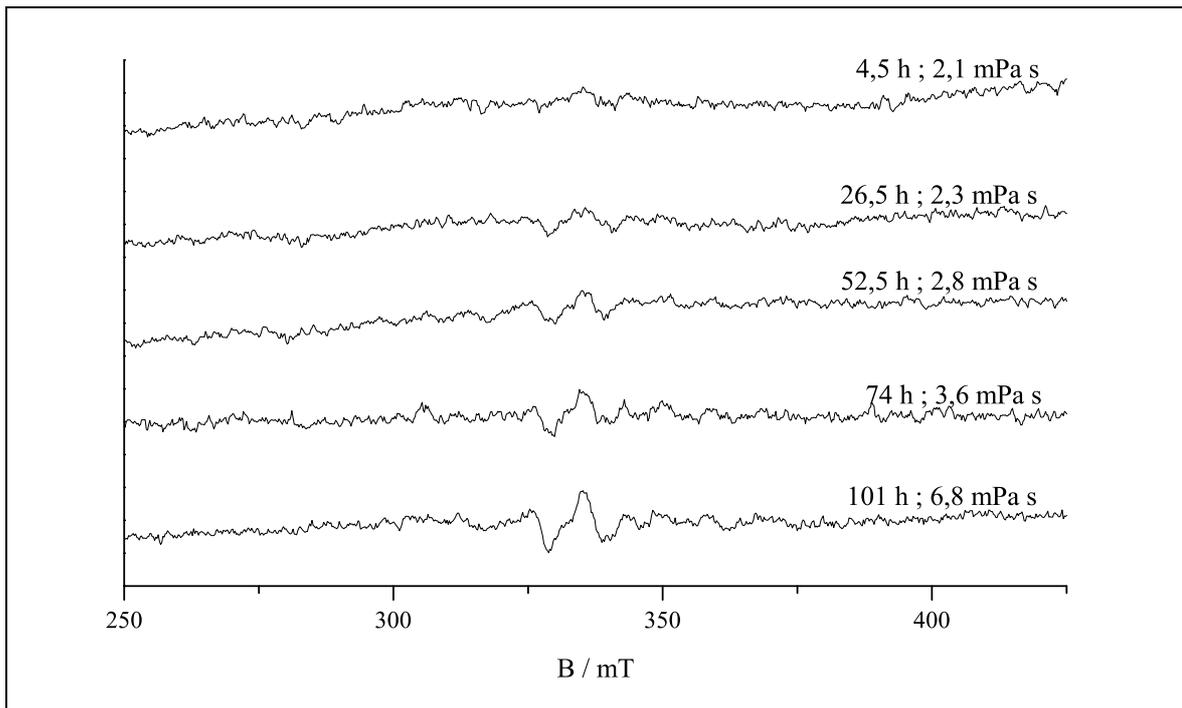
Viskositäten liegen im Bereich der mit dem Rheometer gemessenen Viskositäten. Während der Gelierung ändert sich die Spektrenform jedoch trotz starker Zunahme der „Rheometer-viskosität“ kaum.

Erst während des Trocknens kommt es zu einer Immobilisierung der TEMPOL-Moleküle und damit zu einem Anstieg der berechneten Viskosität. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Resultaten von Shames et al. [64], die dieser bei der Untersuchung des Sol-Gel-Xerogel-Übergangs in mit TEMPOL versetzten TMOS-Systemen gefunden hat.

#### 4.4.3 VOTIP dotierte Proben

Im Gegensatz zu den mit  $\text{VOSO}_4$  dotierten Gelen sehen die Spektren der mit VOTIP dotierten Proben etwas anders aus. Hier findet man erwartungsgemäß am Anfang des Sol-Gel-Prozesses kein EPR-Signal, denn das Vanadium in VOTIP ist fünfwertig und damit EPR-inaktiv. Im Laufe der Gelierung wird aber ein Teil des Vanadiums zu  $\text{V}^{4+}$  reduziert. Dies ist dann im EPR-Spektrum sichtbar (Abb. 4.15). Allerdings erhält man im Gegensatz zu den mit  $\text{VOSO}_4$  dotierten Gelen keine isotropen Spektren. Die Spektrenform entspricht vielmehr der einer Pulverprobe.

Während sich alle anderen Dotierungsmittel ( $\text{VO}^{2+}$  aus  $\text{VOSO}_4$ , TEMPOL) wahrscheinlich ungehindert zwischen den wachsenden Solpartikeln frei bewegen können (Flüssigkeitspektren ähnlich wie im reinen Lösungsmittel von  $t = t_0$  bis  $t = t_G$ ), sind die in den mit



**Abb. 4.15:** EPR-Spektren eines mit VOTIP dotierten TEOS-Gels als Funktion der Reaktionszeit;  $t_G=125$  h;  $\vartheta=40^\circ\text{C}$ ; VO:Si=1:69

VOTIP dotierten Proben gebildeten  $V^{4+}$ -Spezies von Beginn an in ihrer Beweglichkeit stark eingeschränkt. Denn die bei der Simulation von Spektren dieser Proben erhaltenen EPR-Parameter entsprechen keinesfalls denen von reinen Lösungen, sondern vielmehr denen eingefrorener Lösungen oder Pulverproben.

Wahrscheinlich werden nur die an der wachsenden  $\equiv\text{Si-OH}$ -Oberfläche haftenden VOTIP-Partikel vom Ethanol reduziert. Damit sind alle  $V^{4+}$ -Partikel von Beginn an immobilisiert. Die Tatsache, dass ungebundene VOTIP-Moleküle nicht reduziert werden, wird auch durch Messungen an ethanolischen VOTIP-Lösungen bestätigt, die auch zwei Wochen nach Herstellung noch keine Signale von  $V^{4+}$  zeigen. Die Bindung zwischen VO-Partikel und  $\equiv\text{Si-OH}$ -Oberfläche bleibt auch nach der Reduktion bestehen, denn es werden bis zum Ende der Gelierung keine Signale von frei beweglichen  $V^{4+}$ -Spezies gefunden.

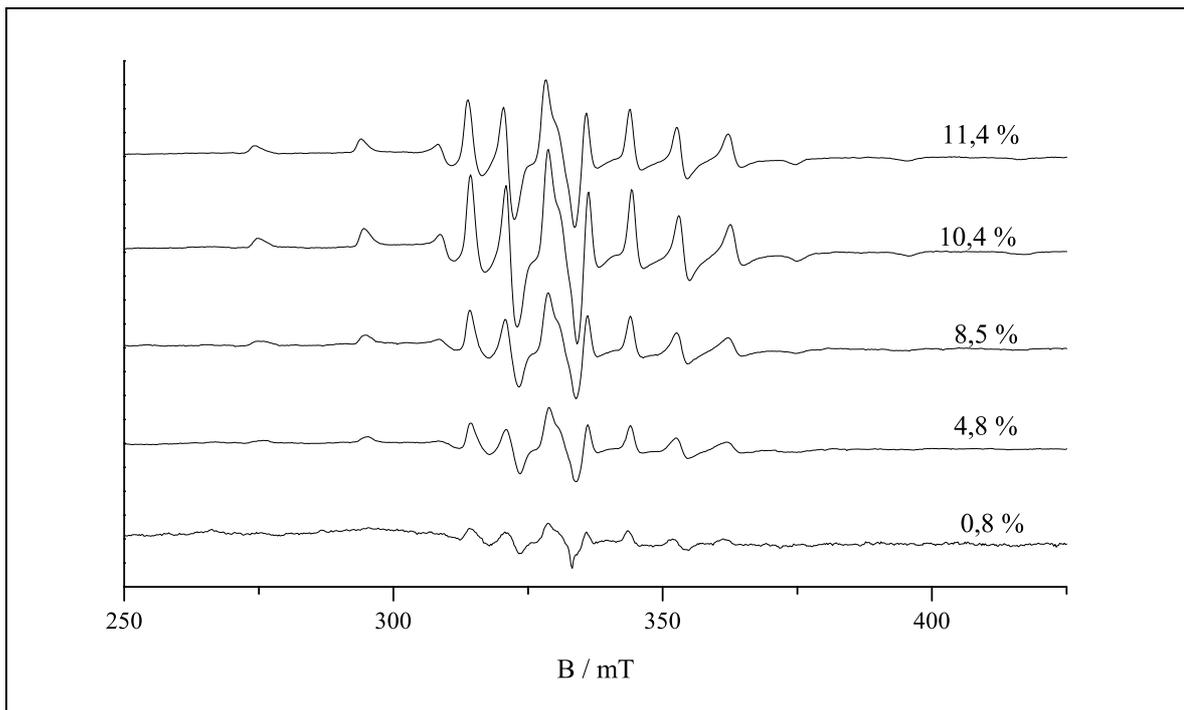
Bestimmt man in den getrockneten, ungewaschenen Proben die Spinanzahl, so erhält man aus dieser einen Umwandlungsgrad von  $V^{5+}$  zu  $V^{4+}$  von etwa 5%. Dies entspricht für eine Probe mit einem VOTIP:TEOS-Verhältnis von 1:38 einem Gehalt von etwa 0,15% (m/m)  $\text{VO}_2$  am gesamten Gel. Nach dem Waschen beträgt der Gehalt nur noch 0,03% (m/m). Der maximale Gewichtsanteil wäre bei vollständiger Umwandlung des  $V^{5+}$  in  $V^{4+}$  für diese Probe 3,5% (m/m). Die EPR-Spektren von Gelen mit geringerem Vanadium-Gehalt (VOTIP:TEOS < 1:100) zeigen nur noch sehr schwache Signale, was eine quantitative Auswertung fast unmöglich macht.

Außerdem wurde auch ein Gel hergestellt, welches mit vorreduziertem VOTIP versetzt war. Dazu wurden ethanolische VOTIP- und Oxalsäure-Lösungen in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt und diese Lösungen 7–9 Tage bei Raumtemperatur in verschlossenen Gefäßen stehen gelassen. Dabei wurde der Reduktionsprozess EPR-spektroskopisch untersucht. Von der Lösung, die am Ende den größten  $V^{4+}$ -Gehalt aufweist, wurden dann 20 ml zur Synthesemischung eines TEOS-Gels gegeben ( $V:Si \approx 1:1000$ ;  $pH = 2,9$ ;  $\vartheta = 40^\circ C$ ).

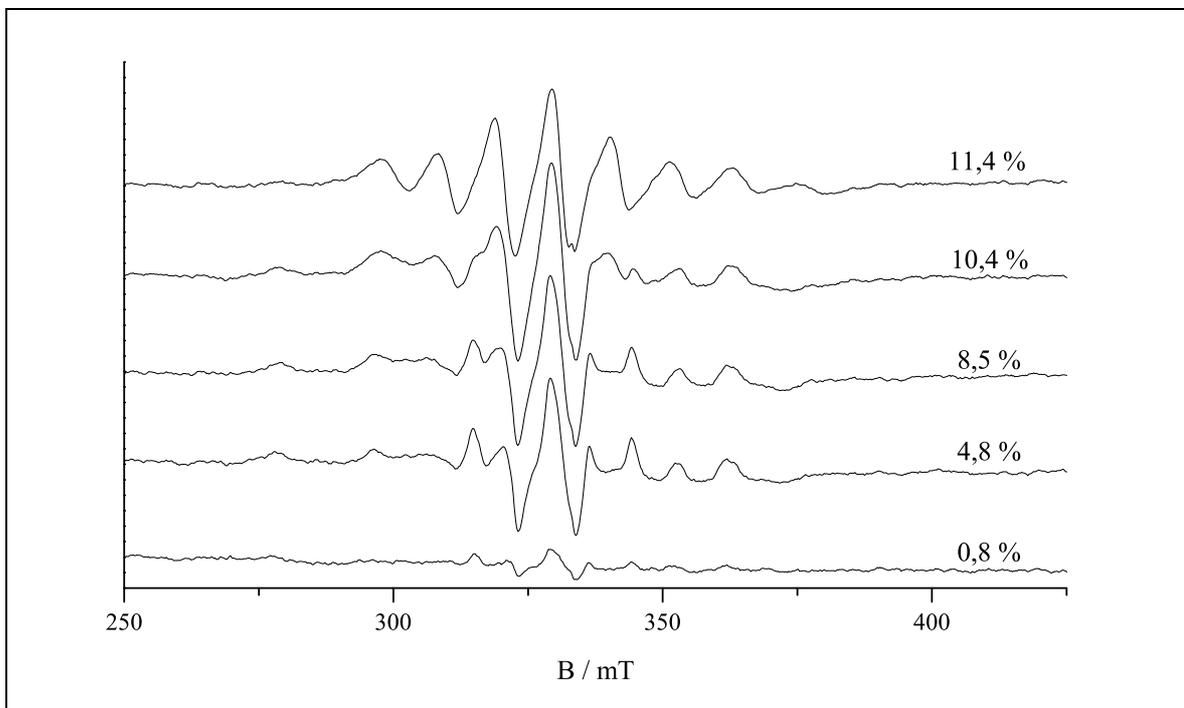
Die Spektren der mit vorreduziertem VOTIP versetzten Probe unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der mit  $VOSO_4$  dotierten Gele. Während der gesamten Gelierung erhält man Spektren, die typisch für wässrige bzw. ethanolische  $VO^{2+}$ -Lösungen sind ( $A_{iso} = 110 G$ ,  $g_{iso} = 1,96$ ). Erst wenn man die frisch gelierte Probe trocknet, kommt es zu einer Immobilisierung der  $VO^{2+}$ -Ionen. Das zugehörige Pulverspektrum ( $A_{||} = 193 G$ ,  $A_{\perp} = 76 G$ ,  $g_{||} = 1,930$ ,  $g_{\perp} = 1,972$ ) entspricht dem getrockneter  $VOSO_4$  dotierter Gele.

#### 4.4.4 Befeuchtungsexperimente

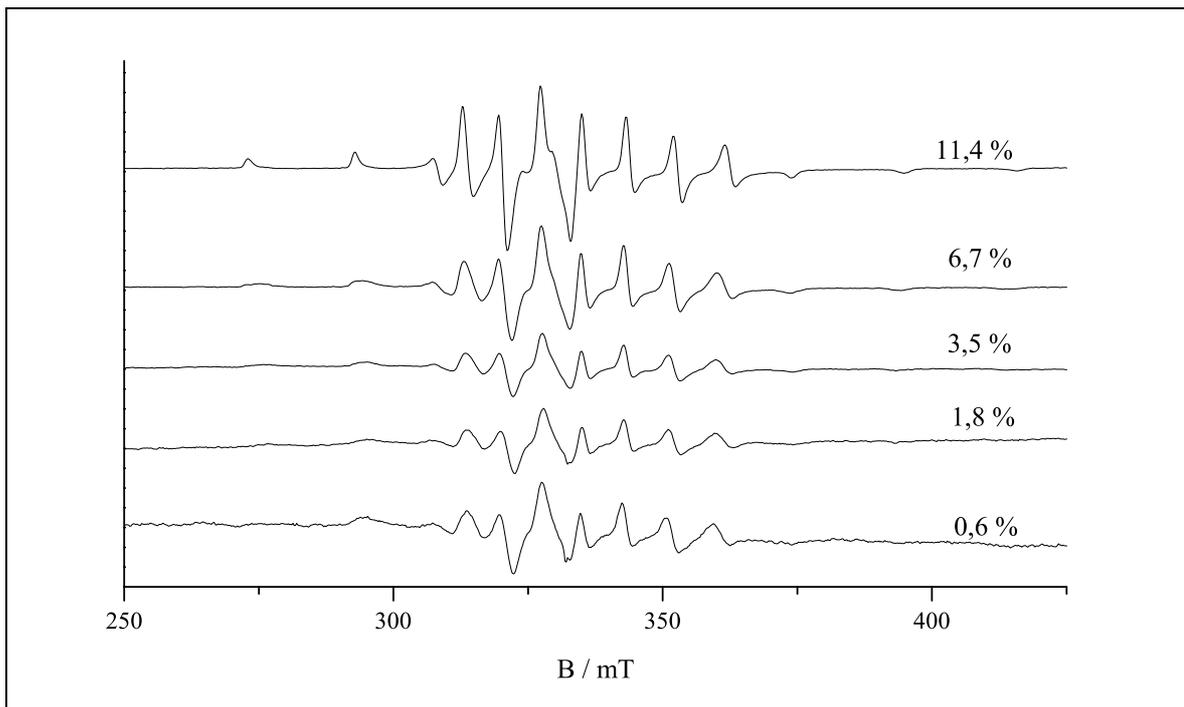
Da wesentliche Veränderungen in den EPR-Spektren der meisten Proben nur während des Trocknens der durchgeliierten Probe beobachtet werden konnten, wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen der umgekehrte Prozess — die Wiederbefeuchtung — mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht wurde. Als Proben dienten ein mit VOTIP dotiertes getrocknetes TEOS-Gel, sowie eine mit vorreduziertem VOTIP versetzte, getrocknete Probe. Die durchgeliierten Proben wurden erst bei  $40^\circ C$  in der Haube und anschließend bei  $110^\circ C$  im Trockenschrank getrocknet. Diese ungewaschenen Proben wurden dann an der Raumluft stehen gelassen. Dabei wurde ihre Gewichtszunahme registriert und in regelmäßigen Abständen ein EPR-Spektrum aufgenommen. Man beobachtet bei diesen Messungen für beide Versuchsgele eine mit steigendem Wassergehalt der Probe zunehmende Signalintensität (Abb. 4.16 und 4.18) sowie Veränderungen in der Spektrenform (Pulver  $\rightarrow$  isotrop) der RT-Spektren (Abb. 4.17 und 4.19), so nähern sich mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt der Probe die Spektren dem isotropen Spektrum, welches typisch für frei bewegliche Ionen in Lösung ist, an. Da man bei diesem Experiment für die getrocknete VOTIP-Probe ähnliche Effekte findet, wie bei den mit  $VOSO_4$  bzw. vorreduziertem VOTIP dotierten Gelen, kann daraus der Schluss gezogen werden, dass sich nach dem Trocknen bei  $110^\circ C$  die  $V^{4+}$ -Spezies der VOTIP-dotierten Proben nicht mehr von denen der mit  $VOSO_4$  bzw. vorreduziertem VOTIP dotierten Proben unterscheiden. Ausgehend von diesen Schlussfolgerungen gelangt man zu dem in Abbildung 4.20 dargestellten möglichen Schema für die unterschiedlichen Vanadyl-Spezies und ihr zeitliches Auftreten im Sol-Gel-Prozess. In Tabelle 4.2 sind die bei der Simulation der verschiedenen Spektren erhaltenen EPR-Parameter zusammengefasst.



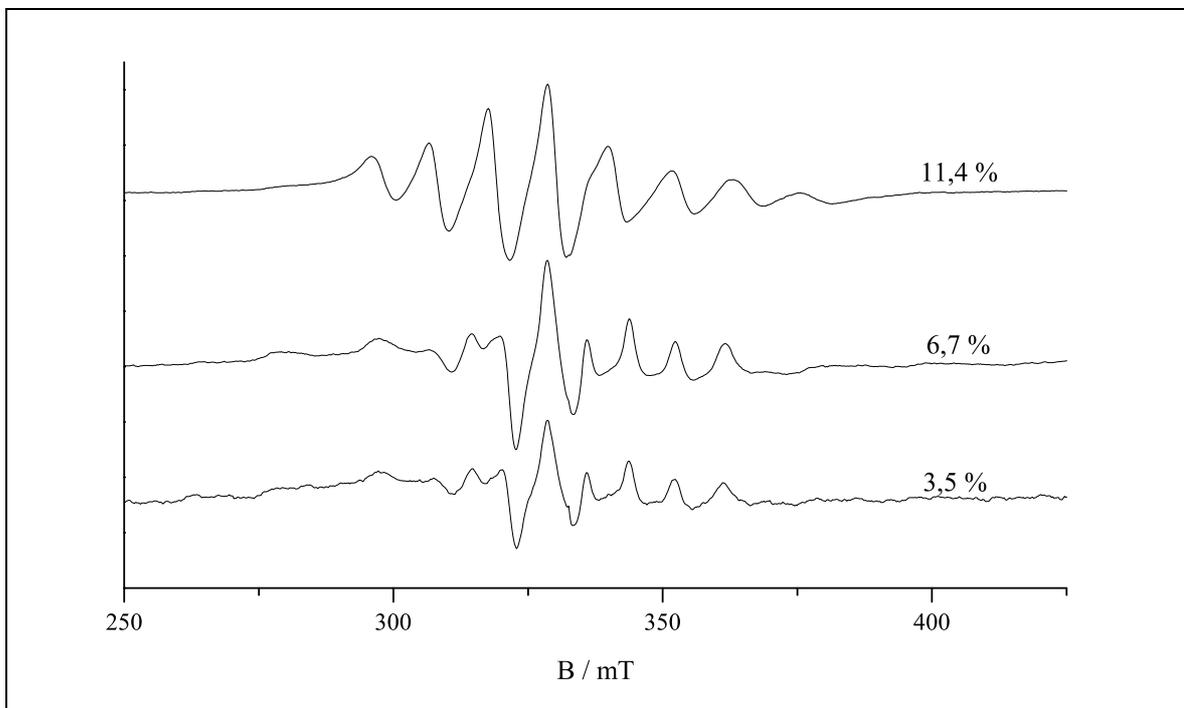
**Abb. 4.16:** 77K-EPR-Spektren als Funktion der Wasserzunahme für ein mit vorreduziertem VOTIP dotiertes TEOS-Gel,  $\nu=9,328$  GHz



**Abb. 4.17:** RT-EPR-Spektren als Funktion der Wasserzunahme für ein mit vorreduziertem VOTIP dotiertes TEOS-Gel,  $\nu=9,328$  GHz



**Abb. 4.18:** 77K-EPR-Spektren als Funktion der Wasserzunahme für ein mit VOTIP dotiertes TEOS-Gel,  $\nu=9,318$  GHz



**Abb. 4.19:** RT-EPR-Spektren als Funktion der Wasserzunahme für ein mit VOTIP dotiertes TEOS-Gel,  $\nu=9,318$  GHz

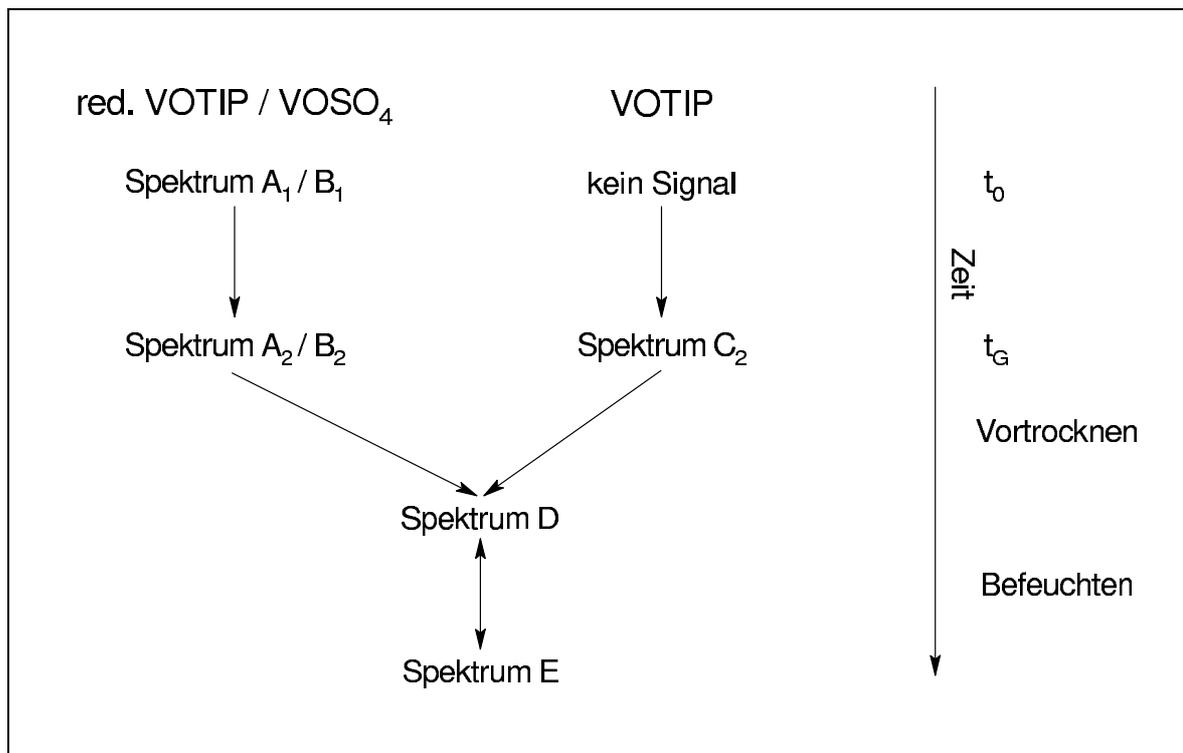


Abb. 4.20: Übersicht der verschiedenen  $V^{4+}$ -Spezies in TEOS-Gelen

Tabelle 4.2: EPR-Parameter der verschiedenen  $V^{4+}$ -Spezies in TEOS-Gelen, gemessen bei RT

Zeit/ Stadium	VOSO <sub>4</sub> 907012/907281	red. VOTIP 2009041	VOTIP 2009051
$t_0$	flüssig (A1) $g_{iso}=1,957 ; A_{iso}=115 \text{ G}$	flüssig (B1) $g_{iso}=1,962 ; A_{iso}=110 \text{ G}$	kein Signal
$t_G$	flüssig (A2) $g_{iso}=1,959 ; A_{iso}=115 \text{ G}$	flüssig (B2) $g_{iso}=1,958 ; A_{iso}=110 \text{ G}$	fest (C2) $g_{\perp}=1,968 ; g_{\parallel}=1,928$ $A_{\perp}=76 \text{ G} ; A_{\parallel}=187 \text{ G}$
getr. (40°C)	iso ↔ Pulver	iso ↔ Pulver	Pulverspektrum
getr. (110°C)	fest (D) $g_{\perp}=1,972 ; g_{\parallel}=1,930$ $A_{\perp}=76 \text{ G} ; A_{\parallel}=193 \text{ G}$		fest (D) $g_{\perp}=1,968 ; g_{\parallel}=1,918$ $A_{\perp}=75 \text{ G} ; A_{\parallel}=193 \text{ G}$
feucht	flüssig (E) $g_{iso}=1,961 ; A_{iso}=110 \text{ G}$		flüssig (E) $g_{iso}=1,960 ; A_{iso}=115 \text{ G}$

#### 4.4.5 „andere 3d-Dotierungen“

Bei den mit  $\text{MnSO}_4$  dotierten Gelen wird schon nach kurzer Zeit (2 bis 24 h je nach Reaktionsbedingung) ein Niederschlag beobachtet. Dabei dürfte es sich um das eingesetzte Salz handeln, welches nur eine sehr geringe Löslichkeit in Ethanol besitzt. Da bei der Hydrolyse der Wassergehalt der Mischung abnimmt, ist dieser Vorgang nicht verwunderlich. Außerdem erklärt dies auch, weshalb in den Proben mit Niederschlag kein EPR-Signal gefunden wird.

Es wurde auch versucht Proben mit Kupfer(II)ethanolat zu dotieren. Dies ist aber auf Grund der schlechten Löslichkeit dieser Verbindung in Ethanol ebenfalls nicht gelungen [65].

### 4.5 Ergebnisse — NaWG-Gele

Die Ergebnisse der mit  $\text{VOSO}_4$  dotierten NaWG-Gele unterscheiden sich kaum von denen der entsprechenden TEOS-Gele. Die Spektren haben während des gesamten Sol-Gel-Prozesses die gleiche Form, wie die von wässrigen  $\text{VOSO}_4$ -Lösungen. Auch in diesen Experimenten wird mit Hilfe der EPR-Spektroskopie eine Mikroviskosität in der Umgebung der Spinprobe bestimmt, die sich deutlich von der durch die rheologischen Messungen bestimmten Makroviskosität unterscheidet (Abb. 4.21). Erst während des Trocknens kommt es zu Veränderungen der Spektrenform (Abb. 4.22), da die Spinsonden bei diesem Prozess an der Oberfläche fixiert werden und ihre Beweglichkeit verloren geht. Nach dem Waschen wird auch in den mit  $\text{VO}^{2+}$  dotierten NaWG-Gelen kein EPR-Signal gefunden.

Aufgrund des höheren Wassergehaltes kommt es bei den mit  $\text{MnSO}_4$  dotierten NaWG-Gelen im Gegensatz zu den entsprechenden TEOS-Gelen nicht zur Niederschlagsbildung. Man erhält EPR-Spektren, die sich ähnlich wie die der  $\text{VOSO}_4$  dotierten Proben während des Gelierungsprozesses nicht ändern (Abb. 4.23). Durch das Waschen werden auch in diesen Proben alle EPR-aktiven Spezies ( $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen) aus dem Gel entfernt.

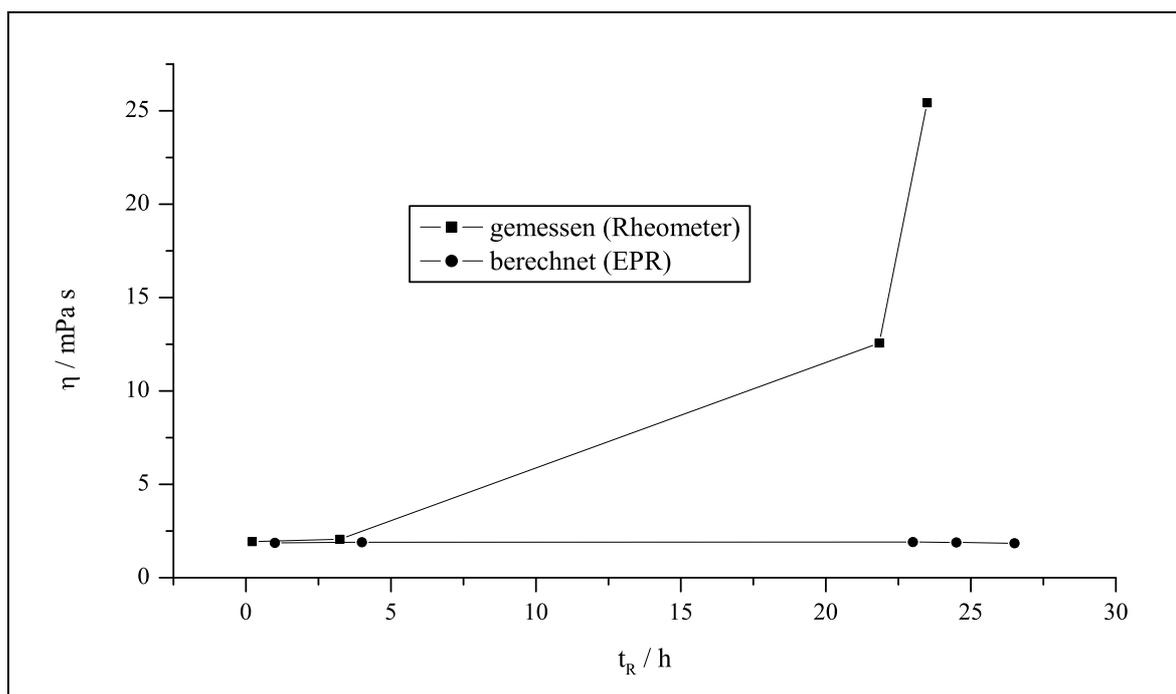
Eine Dotierung mit EPR-aktiven Ionen von 3d-Elementen ist also nicht geeignet, um das Wachstum der Solpartikel in Natronwasserglas-Systemen zu verfolgen.

### 4.6 „Funktionelle“ TEOS- & TMOS-Gele

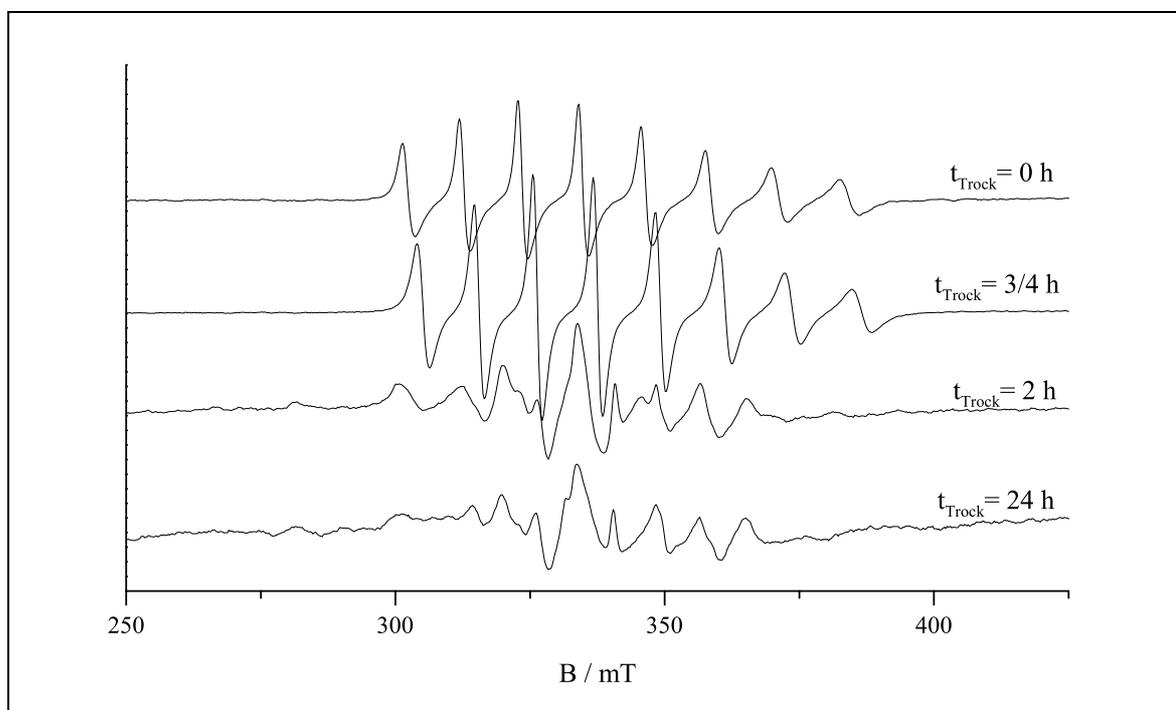
#### 4.6.1 Voruntersuchungen

In den „normalen“ TEOS-Gelen findet keine Wechselwirkung zwischen den Oberflächengruppen der sich bildenden Solpartikel ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) und den verwendeten EPR-Sonden (Ausnahme: VOTIP) statt [66]. Deshalb werden während des Sol-Gel-Überganges auch keine Veränderungen in den gemessenen EPR-Spektren gefunden, da bis zum Trocknen, also während des gesamten Sol-Gel-Prozesses, nur frei bewegliche Ionen in einem Ethanol/Wasser-Lösungsmittelgemisch spektroskopiert werden.

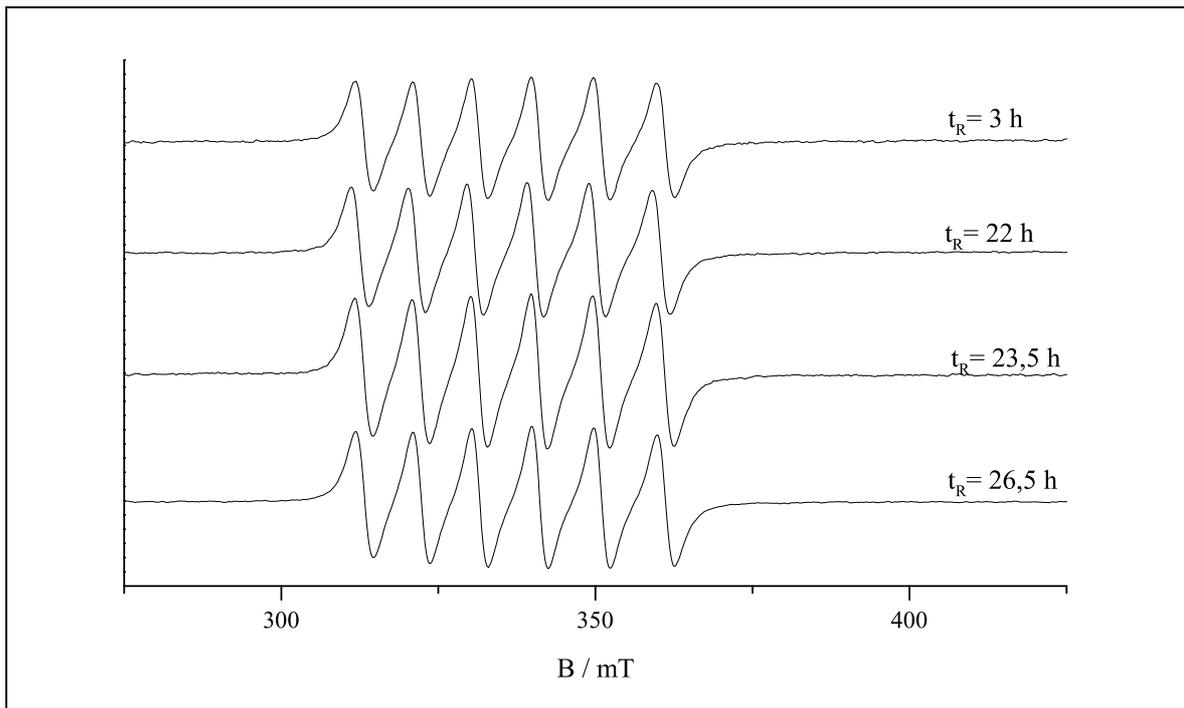
Bei der Herstellung modifizierter Sole wurde ein Teil des TEOS durch 3-(Triethoxysilyl)-



**Abb. 4.21:** Viskositäten (aus rheologischen Messungen und berechnet aus EPR-Spektren) als Funktion der Reaktionszeit für ein mit  $\text{VOSO}_4$ -dotiertes NaWG-Gel;  $t_G \approx 27 \text{ h}$ ;  $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ ;  $\text{VO}:\text{Si}=1:247$



**Abb. 4.22:** EPR-Spektren einer durchgeliierten Probe eines mit  $\text{VOSO}_4$  dotierten NaWG-Gels als Funktion der Trocknungszeit ( $t_{\text{Trock}}$ ) bei  $40^\circ \text{C}$ ;  $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ ;  $\text{V}:\text{Si}=1:193$ ;  $t_G \approx 40 \text{ h}$



**Abb. 4.23:** EPR-Spektren eines mit  $\text{MnSO}_4$  dotierten NaWG-Gels als Funktion der Reaktionszeit ( $t_R$ );  $\vartheta=25^\circ\text{C}$ ;  $\text{Mn:Si}=1:208$ ;  $t_G=29,5\text{ h}$

propylamin (TREOSPA) ersetzt. Diese Verbindung unterscheidet sich vom TEOS dadurch, dass eine der vier Ethoxy-Gruppen durch einen nicht hydrolysierbaren Rest, an dessen Ende sich eine Amino-Gruppe befindet, ersetzt ist. Dadurch sollten sich an der Oberfläche der Solpartikel neben den  $\equiv\text{Si-OH}$ -Gruppen auch  $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Gruppen befinden.

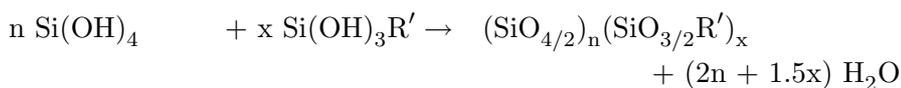
Diese Endgruppen sind bekannte Elektronen-Donatoren und daher gut geeignet, ähnlich wie in vielen Komplexverbindungen Wechselwirkungen mit einigen EPR-Sonden ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ) einzugehen. Durch den Einbau der Aminogruppen sollte also verhindert werden, dass sich die Ionen trotz fortschreitender Gelierung ungehindert im Lösungsmittel bewegen können. Vielmehr müssen sie an die Solpartikel gebunden werden, um durch ihr EPR-Spektrum Informationen über den Fortgang der Gelierung liefern zu können.

Die Summenreaktionsgleichungen für ein modifiziertes TEOS-Gel lauten:

HYDROLYSE:



KONDENSATION:



wobei  $\text{R}'$  der nicht hydrolysierbare Rest mit endständiger Aminogruppe ist.

Trimmel und Schubert [67] untersuchten in ähnlichen Reaktionsmischungen den Einfluss des Metallions und des komplexierenden Alkoxysilanes auf die Textur des entstehenden Silika-Gels.

Ähnliche Experimente mit TMOS (statt TEOS) und 3-(Trimethoxysilyl)-propylamin (statt TREOSPA) wurden ebenfalls von Klonkowski [68, 69] durchgeführt. Bei diesen Messungen wurde aber auch nur der Zusammenhang zwischen Ausgangsbedingungen und Eigenschaften der Gele, nicht jedoch die Reaktionskinetik untersucht. Um die Ergebnisse der eigenen Messungen mit den Ergebnissen von Klonkowski vergleichen zu können, wurden deshalb neben den TREOSPA/TEOS-Gele auch einige modifizierte TMOS-Gele hergestellt.

Bevor mit der Herstellung und Untersuchung von modifizierten und dotierten Gelen begonnen wurde, sind einige Voruntersuchungen durchgeführt worden. So wurden ethanolsche  $\text{CuCl}_2$ - und  $\text{VOSO}_4$ -Lösungen hergestellt, Teile von ihnen mit TREOSPA versetzt und alle Lösungen (mit und ohne Zusatz des Amins) EPR-spektroskopiert. Gibt man zu der  $\text{VOSO}_4$ -Lösung das Amin dazu, kommt es nach kurzer Zeit zu einer Niederschlagsbildung. Der Niederschlag ist braun und die farblose Lösung über dem Niederschlag zeigt keine Signale im EPR-Spektrum. Versetzt man dagegen die  $\text{CuCl}_2$ -Lösung mit TREOSPA, so bleibt die Lösung klar, wobei sich jedoch die Farbe von grün nach blau ändert. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es zu einer Komplexierung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen durch das Amin in ethanolischer Lösung kommt. Dies zeigt sich auch in den unterschiedlichen Spektren der reinen  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen (Abb. 4.24) und der mit TREOSPA versetzten Proben (Abb. 4.25).

Als Dotierungsmittel für modifizierte TMOS- und TEOS-Gele sollten also insbesondere  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen geeignet sein, da sie sowohl eine Bindung mit den endständigen Amino-Gruppen eingehen als auch EPR-aktiv sind.

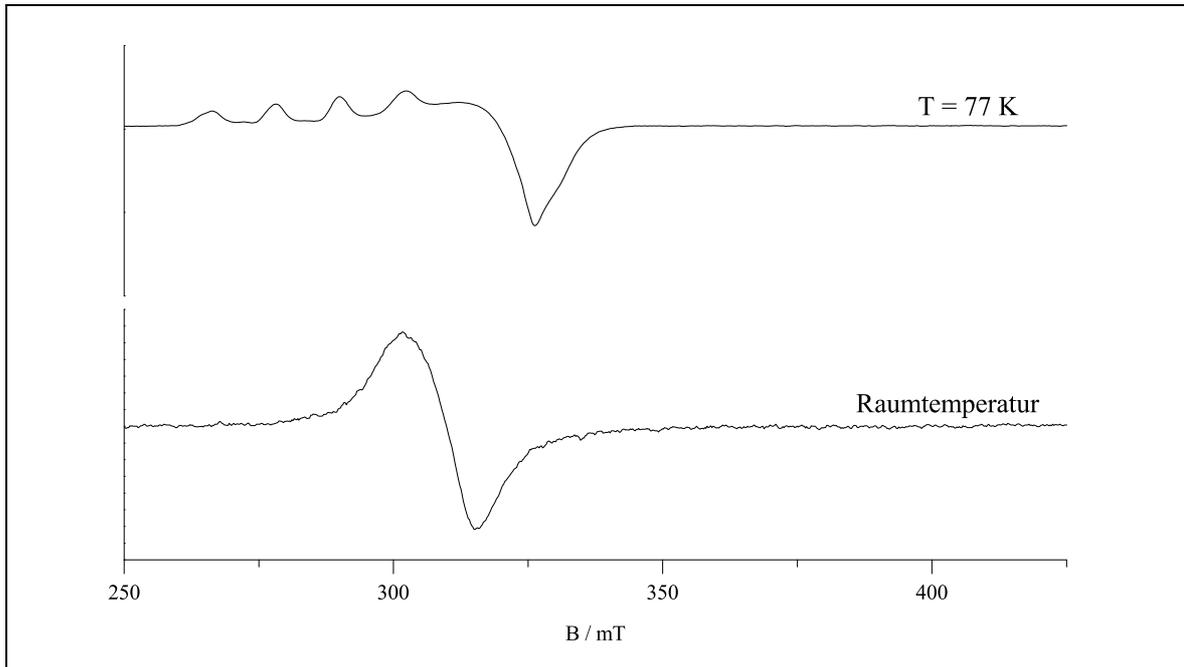
Da es während des Sol-Gel-Überganges nicht nur zu Mobilitätsänderungen (durch das Wachsen der Solpartikel und deren Koagulation), sondern auch zu Veränderungen in der Koordinationssphäre der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen kommen kann, wurde während der Voruntersuchungen auch der Einfluss des Kupfer:Amin-Verhältnisses untersucht.

Dazu wurden Vorsole (Reaktionsmischungen wie bei der Gelierung, nur ohne Wasser) mit unterschiedlichen Amin:Kupfer-Verhältnissen hergestellt und diese mit Hilfe von EPR- und UV/Vis-Spektroskopie vermessen. In den Abbildungen 4.26, 4.27 und 4.28 sind die Ergebnisse dieser Messungen grafisch dargestellt.

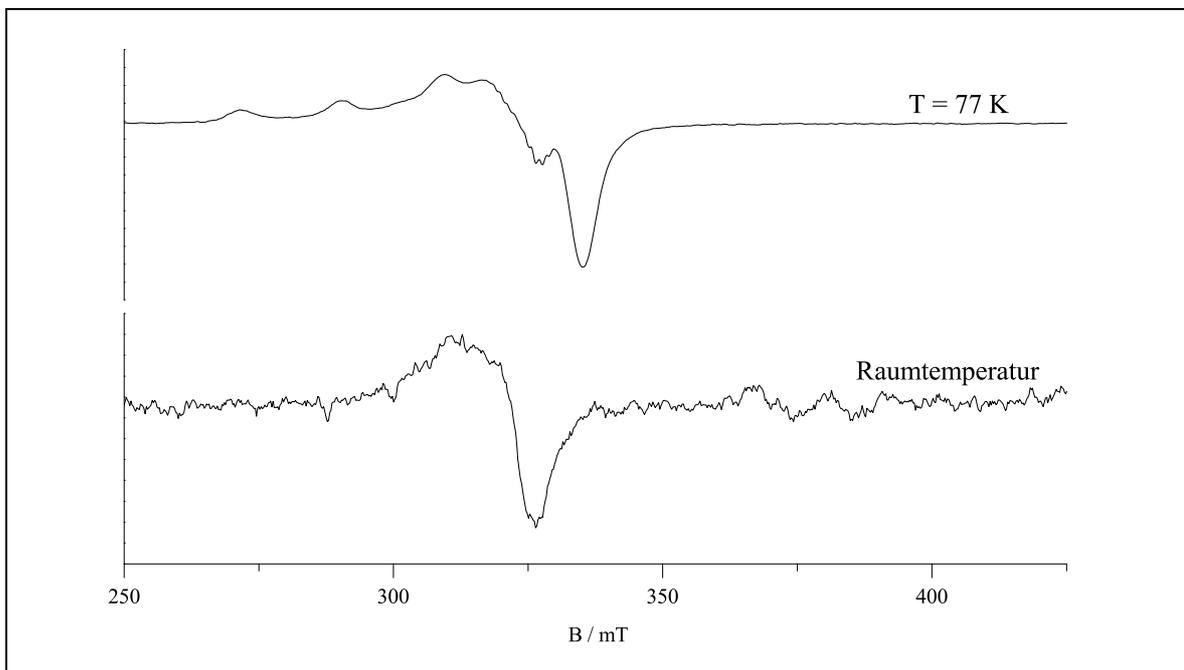
Die kurzzeitige Verschiebung des Maximums der Bande im sichtbaren Bereich bei wachsendem Amin:Kupfer-Verhältnis deutet auf den erwarteten Austausch einzelner Lösungsmittelmoleküle durch Ammino-Gruppen in der Umgebung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen und damit auf die Komplexierung des Kupfer durch die TREOSPA-Moleküle hin.

Folgende Ergebnisse wurden bei der Auswertung der EPR-Untersuchungen erhalten:

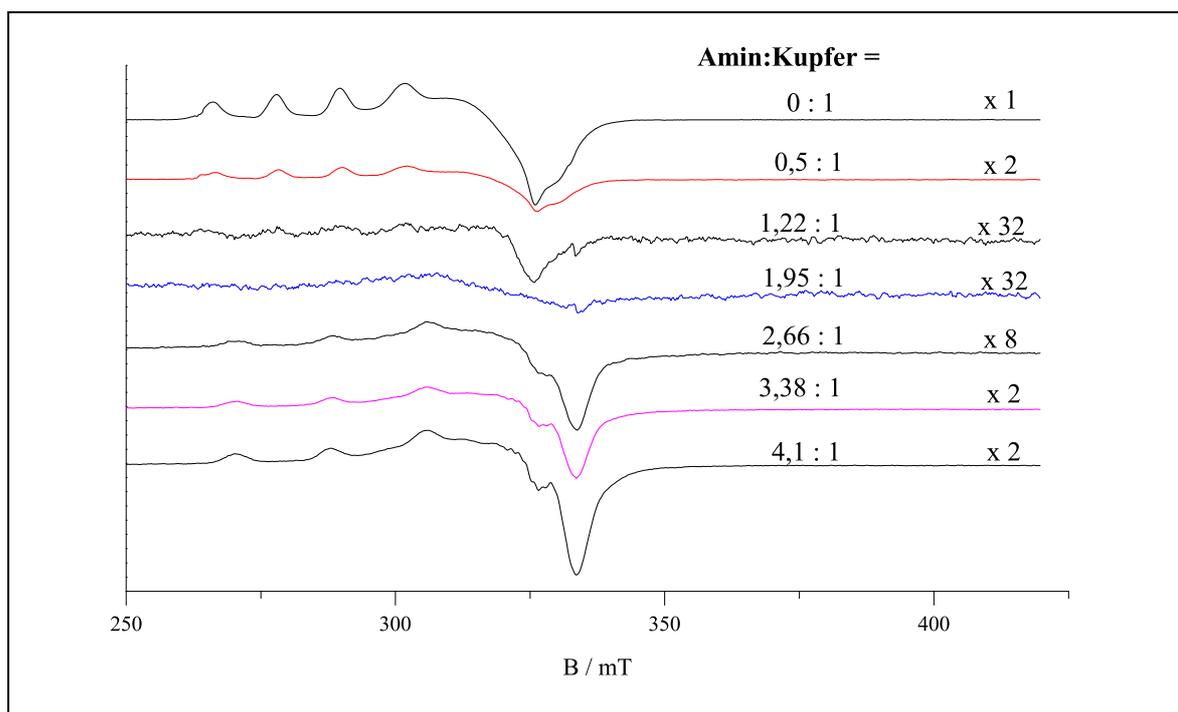
- Für Amin:Kupfer-Verhältnisse  $< 1,5$  werden Spektren gemessen, die typisch sind für  $\text{Cu}^{2+}$ , welches nur von Lösungsmittelmolekülen (EtOH) umgeben ist (Spezies D)



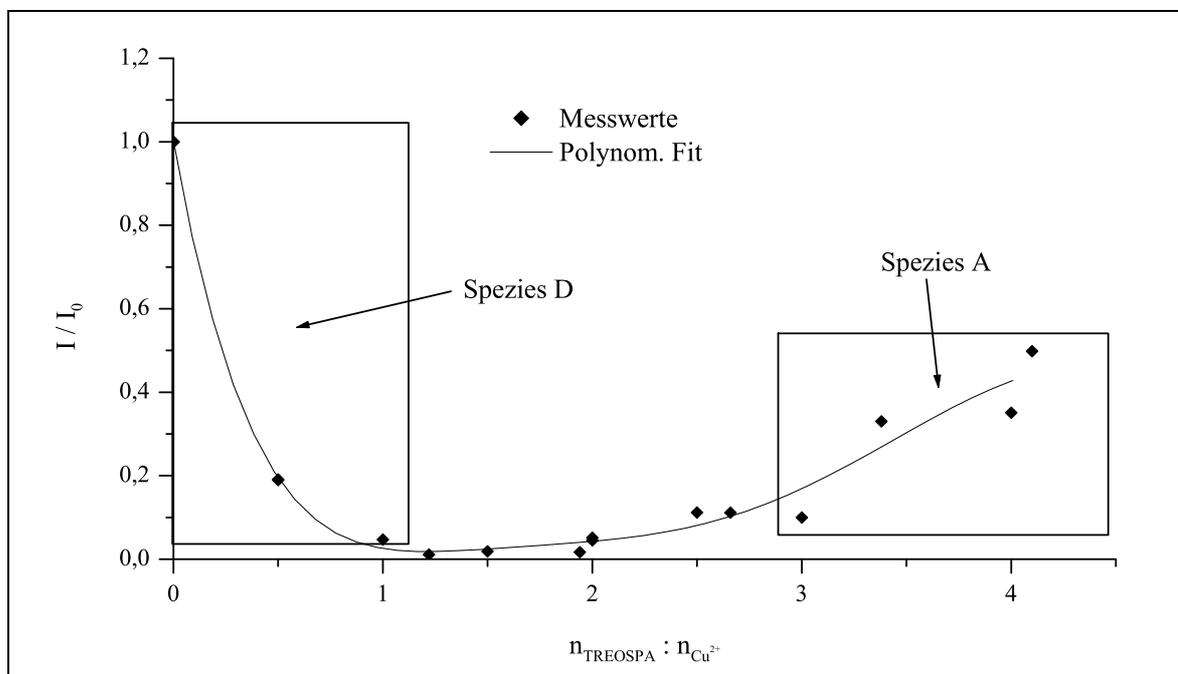
**Abb. 4.24:** EPR-Spektren von ethanolischen  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen ( $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ )



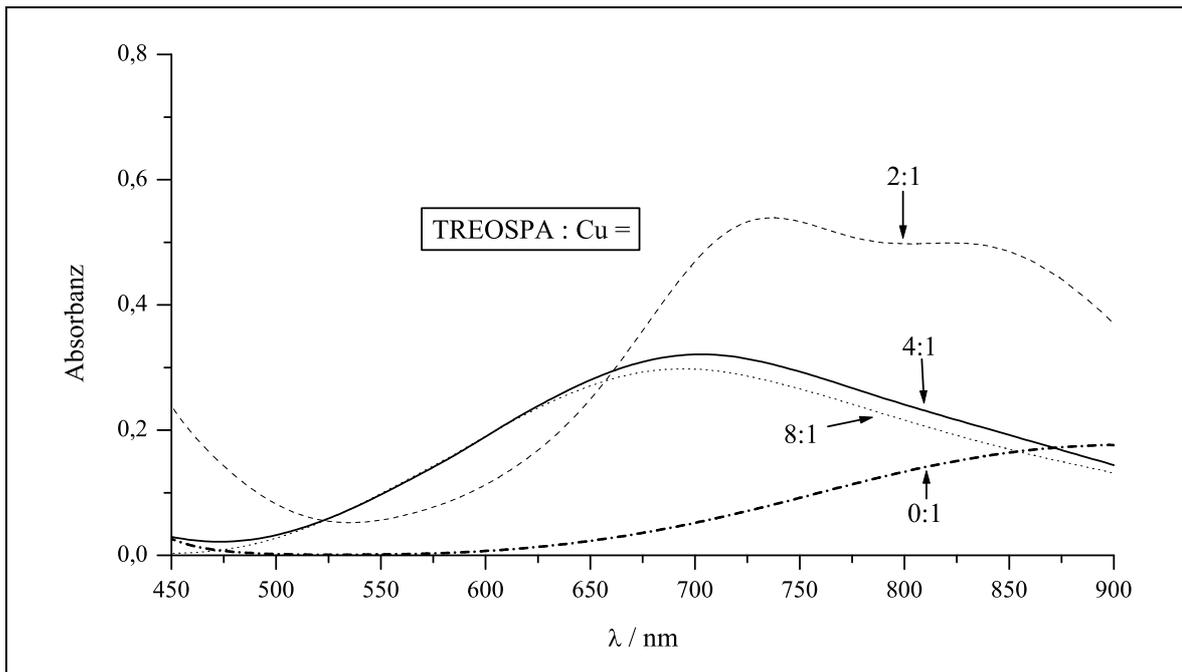
**Abb. 4.25:** EPR-Spektren von mit TREOSPA versetzten ethanolischen  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen ( $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ;  $\text{Cu}^{2+} : \text{R} - \text{NH}_2 = 1 : 4$ )



**Abb. 4.26:** 77K-EPR-Spektren von Vorsolen mit unterschiedlichem  $\text{Cu}^{2+}$ : Amin-Verhältnis (Vorsol: Ethanol, TEOS, TREOSPA,  $\text{CuCl}_2$ )



**Abb. 4.27:** Relative  $\text{Cu}^{2+}$ -Spin-Konzentration als Funktion des Molverhältnisses Amin :  $\text{Cu}^{2+}$  (Vorsol: Ethanol, TEOS, TREOSPA,  $\text{CuCl}_2$ )



**Abb. 4.28:** Vis-Spektren von Vorsolen mit unterschiedlichem Amin:Cu<sup>2+</sup>-Verhältnis  
(Vorsol: Ethanol, TEOS, TREOSPA, CuCl<sub>2</sub>)

$$(g_{\parallel} = 2,357; g_{\perp} = 2,072; A_{\parallel} = 132,1 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}).$$

- Für Amin:Kupfer-Verhältnisse  $\geq 2$  werden Spektren gemessen, die typisch sind für Cu<sup>2+</sup>, welches von 4 N-Liganden umgeben ist (Spezies A in Abb. 4.36) ( $g_{\parallel} = 2,235$ ;  $g_{\perp} = 2,053$ ;  $A_{\parallel} = 183,7 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ;  $A_{\perp} = 21,1 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ;  $A_{14N} = 11,7 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ , Abb. 4.29).
- Die EPR-Gesamtintensität besitzt ein ausgeprägtes Minimum bei einem Amin:Kupfer-Verhältnis  $\approx 1,5$  (Abb. 4.27).
- Im gesamten Bereich ( $0 \leq \text{Amin:Cu}^{2+} \leq 8$ ) findet man keine Spektren von anderen Cu<sup>2+</sup>-Spezies.

Da keine Signale von Cu<sup>2+</sup>-Spezies mit einer Koordination zu 1, 2 oder 3 Stickstoffhaltigen Liganden gefunden werden und bei Amin:Kupfer-Verhältnissen im Bereich 1 bis 3 nur eine geringe EPR-Gesamtintensität (breites Signal mit einem Nulldurchgang bei  $g=2,085$  und einer „Peak to Peak“-Linienbreite von rund 26 mT) gemessen wird, liegt der Schluss nahe, dass sich in den untersuchten Vorsolen bei diesen Amin:Kupfer-Verhältnissen Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>-Paare bilden. Diese besitzen dann einen Spin von 0 oder 1 und sind deshalb nicht im EPR-Spektrum sichtbar. Eine mögliche Struktur für diese Spezies ist in Abbildung 4.36 (Struktur B<sub>1</sub>) dargestellt. Als Brückenatome zwischen den Cu<sup>2+</sup>-Ionen können dabei Sauerstoffatome von Lösungsmittelmolekülen oder die Chlorid-Ionen fungieren.

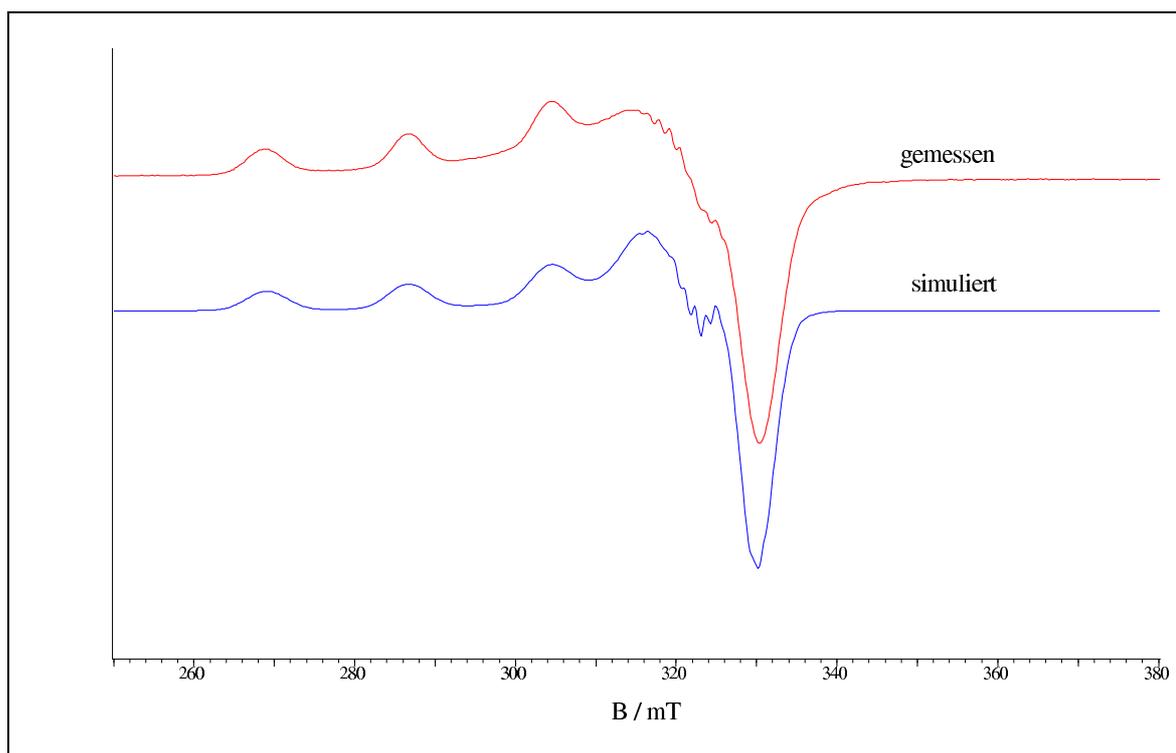
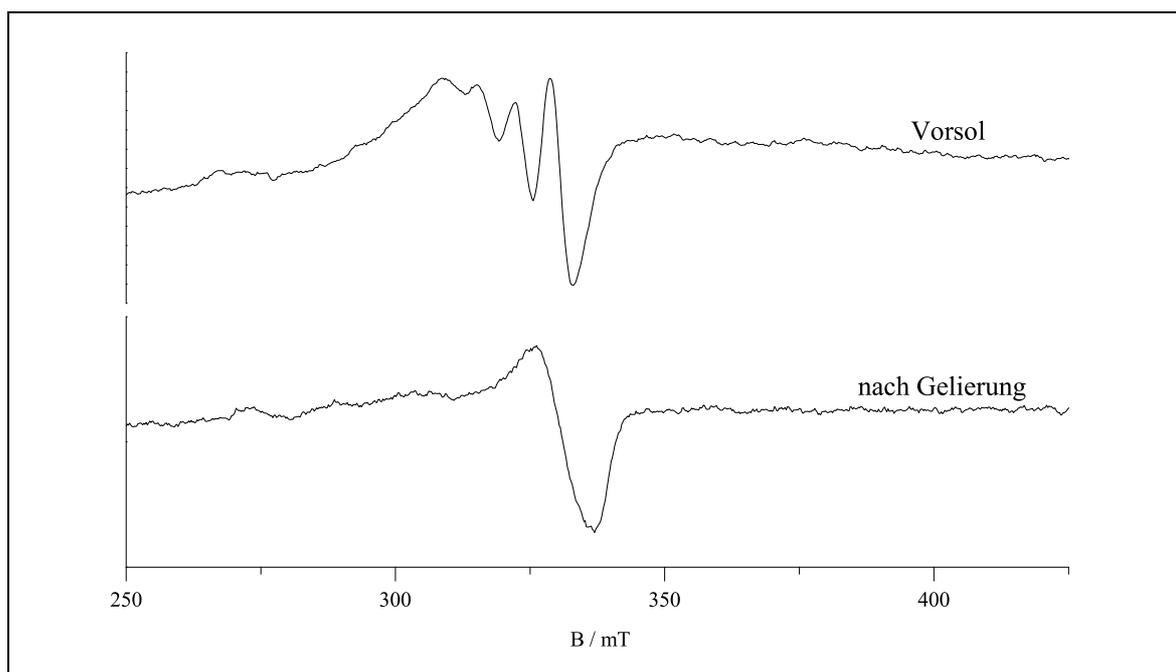


Abb. 4.29: gemessenes und simuliertes EPR-Spektrum eines TREOSPA-Vorsols (Amin:Cu<sup>2+</sup> =12:1)

Wenn das gemessene breite Signal von einem S=1 System einer dimeren Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup> Spezies stammt, dann müsste ein schwacher Übergang bei halber Feldstärke beobachtbar sein. Solch ein Signal wird in den originalen Presol-Spektren aber nicht gefunden. In einer Vergleichslösung mit zehnfach höherer Kupfer-Konzentration bei gleichem Amin:Kupfer-Verhältnis wird aber ein sehr schwaches Signal bei g=4,2 gefunden. Die Abnahme der Kupfer-EPR-Konzentration sollte deshalb auf die Bildung von Kupfer-Dimeren zurückzuführen sein, die eine so große Nullfeldaufspaltung besitzen, dass im zugänglichen Feldbereich ( $B \leq 0,5 T$ ) kein Signal gefunden wird. Eine alternative Erklärung ist ein diamagnetischer (S=0) Grundzustand der Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>-Paare. Das beobachtete schwache, breite Signal könnte dann von dem kleinen Teil an Dimeren stammen, die sich bei T=77 K im thermisch angeregten, paramagnetischen S=1 Zustand befinden.

#### 4.6.2 Sol-Gel-Übergang

Im Fall der Gelbildung aus TMOS mit etwa 1% TMOSPA-Zumischung im Vorsol (d.h. vor der Wasserzugabe zum Start der Gelierungsreaktion) beobachtet man bei Raumtemperatur (295 K) das isotrope Spektrum von Cu<sup>2+</sup>-Ionen (Abb. 4.30), wobei die ausgeprägte  $m_I$ -Abhängigkeit der Linienbreite auf unvollständige Ausmittelung anisotroper Anteile von Zeeman und HFS-Wechselwirkung hindeutet. Zum Start der Gelbildung wird *in situ* Wasser in das EPR-Röhrchen eingespritzt und die Signaländerung als Funktion der Zeit (quantita-



**Abb. 4.30:** EPR-Spektren von TMOS/TMOSPA-Gel vor und nach der Gelierung,  $T=295\text{ K}$

tiv gegen einen internen  $\text{Mo}^{5+}$ -Glasstandard) gemessen. Bei  $295\text{ K}$  ist die Gelbildung bereits nach  $5\text{ min}$  abgeschlossen, das EPR-Spektrum ist ein Pulverspektrum praktisch unbeweglicher  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen (Abb. 4.30). Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die Gelbildung aus TEOS mit Zumischung von TREOSPA bei  $40^\circ\text{C}$  gefunden. Während bei der Untersuchung des Vorsols ein isotropes Spektrum gefunden wird, erhält man bei der EPR-Messung der durchgeliierten Probe (Gelzeit ca.  $15\text{ min}$ ) ein typisches Pulverspektrum. Die Anwesenheit der Aminogruppen bewirkt offensichtlich eine Bindung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen an das sich bildende  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk, so dass die mit fortschreitender Gelbildung zunehmende Immobilisierung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen EPR-spektroskopisch zu verfolgen sein sollte.

Die modifizierten Gele wurden im Gegensatz zu den reinen TEOS-Gelen z.T. auch bei niedrigen Temperaturen ( $10^\circ\text{C}$  bzw. RT) hergestellt, da die Gelierung bei  $40^\circ\text{C}$  in ca.  $15\text{ min}$  abgeschlossen ist (siehe Tabelle 4.3). Da die Aufnahme eines EPR-Spektrums ca.  $3\text{ min}$  dauert, sind allerdings Gelzeiten von mindestens  $1\text{ h}$  nötig, um eine sinnvolle Verfolgung des Gelierungsprozesses mit Hilfe der EPR-Spektroskopie durchführen zu können. Dies wurde durch das Absenken der Reaktionstemperatur erreicht.

Bei dem Versuch, die Gelbildung durch Absenken der Reaktionstemperatur zu verlangsamen, zeigte sich, dass die  $\text{Cu}^{2+}$ -EPR-Gesamtkonzentration (Integration über den gesamten Feldbereich des Spektrums) beim Überschreiten des Gelpunktes durch ein ausgeprägtes Minimum läuft. Dabei fiel die integrale  $\text{Cu}^{2+}$ -Intensität auf einen so kleinen Bruchteil des Wertes im Vorsol ab, dass das EPR-Spektrum bei den verwendeten  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen praktisch nicht mehr nachweisbar war. Ein  $\text{Cu}^{2+}$ -Pulverspektrum war erst wieder in der bereits erstarr-

**Tabelle 4.3:** Übersicht der TREOSPA/TEOS-Gele

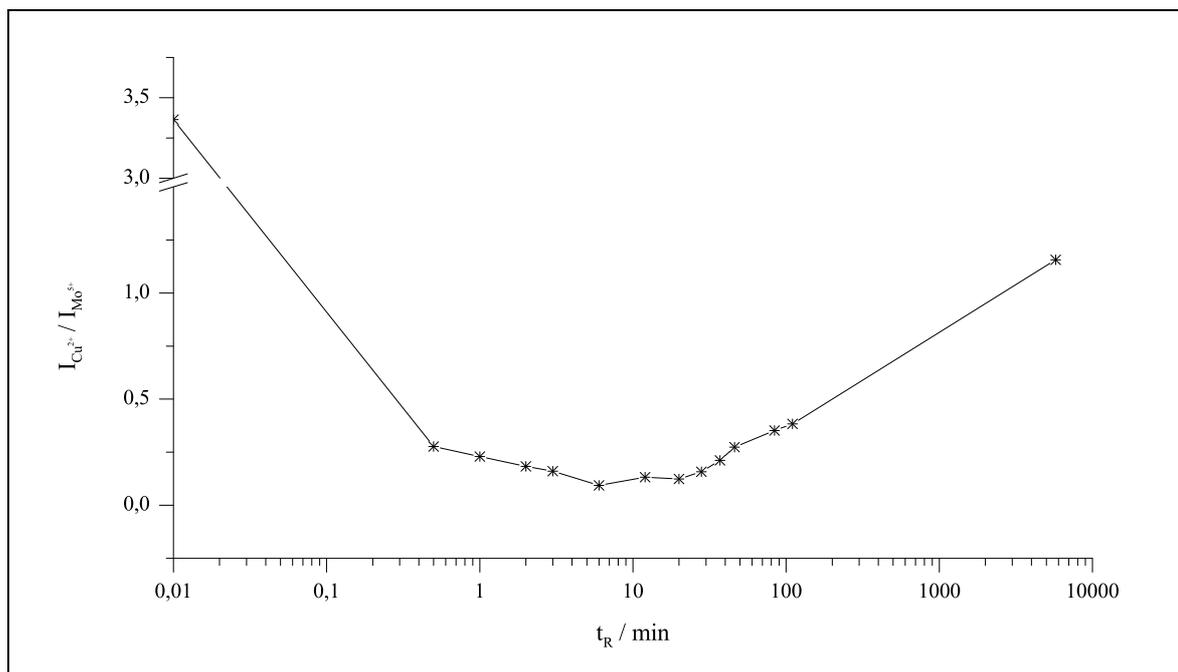
Name	pH	T [°C]	Dot.	TEOS/ TREOSPA	Dot./ Amin	$\eta_0$ [mPa s]	$t_G$ [h]	BET-OF [m <sup>2</sup> /g]
2011081	9,64	40	VOSO <sub>4</sub>	19:1	1:17	1,73	0,25	382
2011082	9,62		VOSO <sub>4</sub>	19:1	1:13		0,25	116
2011101	8,67	40	VOSO <sub>4</sub>	77:1	1:4,4		NS	
2107031		RT	CuCl <sub>2</sub>	19:1	1:10		1	
2103131		RT	CuCl <sub>2</sub>	19:1	1:10			
2107061		RT	CuCl <sub>2</sub>	24:1	1:4		1,5..2	395
2107121		10	CuCl <sub>2</sub>	24:1	1:4		2	244
2107131		10	CuCl <sub>2</sub>	24:1	1:4		4..5	404
2107161		10	CuCl <sub>2</sub>	24:1	1:4		2..2,5	386
2109051		RT	CuCl <sub>2</sub>	24:1	1:4		1,1	303
2110241		RT/25	CuCl <sub>2</sub>	24:1	1:4	1,97	1	446
2110261		RT	CuCl <sub>2</sub>	24:1	1:4		0,5..1	350
2111081		RT/25	–	24:1			1,5	161
2112181	8,5	RT	CuCl <sub>2</sub>	24:1	1:4		0,75	392

ten Probe nach Überschreiten des Gelpunktes nachzuweisen, wobei die integrale Intensität nur sehr langsam mit der Zeit zu nahm. Dieses Cu<sup>2+</sup> muss in das Gel-Netzwerk eingebunden sein, da im Gegensatz zu den TEOS-Gele ohne Aminanteil bei diesen Proben das Cu<sup>2+</sup> nicht vollständig ausgewaschen wurde.

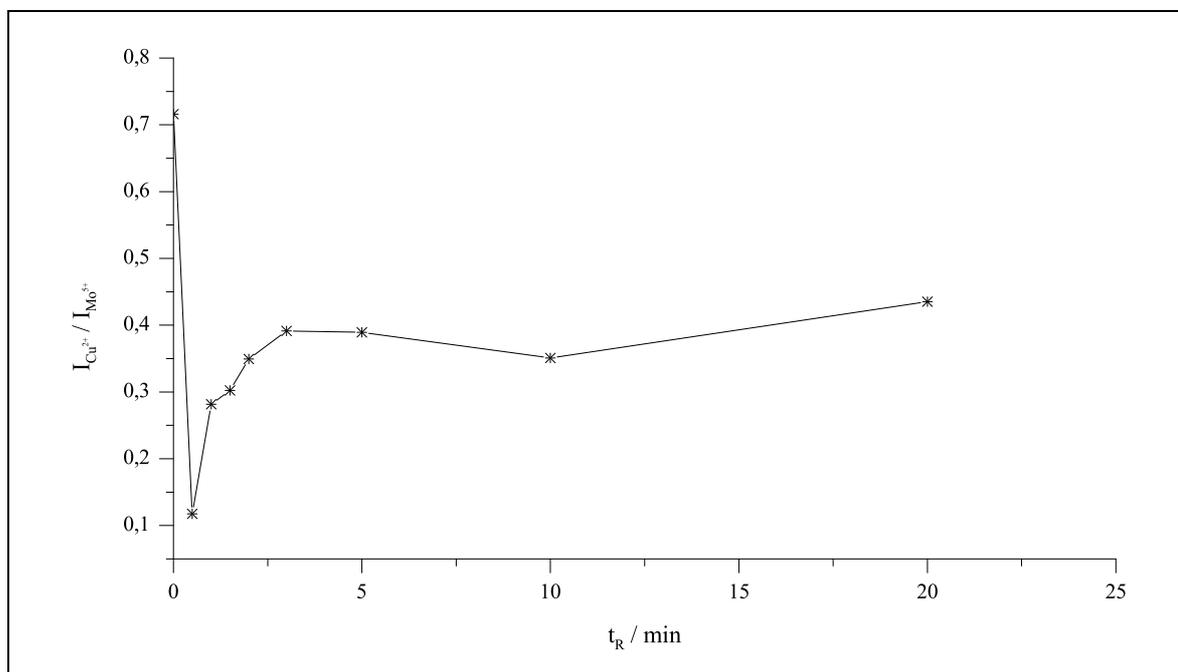
Detailliertere Aussagen über Koordination und Konzentration der Cu<sup>2+</sup>-Spezies können durch Messung bei 77 K gewonnen werden, wobei die Proben für diese Untersuchungen nach der Messung bei 77 K auf 295 K aufgeheizt und zur Fortsetzung der gestoppten Reaktion eine definierte Zeit bei 295 K gelagert wurden. In den Abbildungen 4.31 und 4.32 sind die integralen Cu<sup>2+</sup>-Intensitäten als Funktion der bei 295 K zugebrachten Zeit für die Systeme Cu<sup>2+</sup>/TEOS/TREOSPA und Cu<sup>2+</sup>/TMOS/TMOSPA dargestellt. Die zugehörige Sequenz der EPR-Spektren in beiden Systemen ist in den Abbildungen 4.33 und 4.34 dargestellt.

Simuliert man das 77 K-Spektrum des TREOSPA-Vorsols, so erhält man Parameter ( $g_{\parallel} = 2,227$  ;  $A_{\parallel} = 187,2 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$  ;  $g_{\perp} = 2,032$ ), die typisch für eine Koordination des Cu<sup>2+</sup> zu 4 Stickstoffatomen in einem oktaedrischen Ligandenfeld sind [70]. Die bei der Simulation des Spektrums nach der Gelierung erhaltenen Parameter ( $g_{\parallel} = 2,280$  ;  $A_{\parallel} = 181,0 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$  ;  $g_{\perp} = 2,052$ ) deuten dagegen auf eine Koordination zu nur einem Stickstoffatom hin. Ähnliche Resultate erhält man bei der Simulation der Spektren der TMOSPA-Gele. Diese Befunde stimmen gut mit den Ergebnissen von Klonkowski et al [69] überein.

Zum fast völligen Verlust an EPR-Signalintensität während des Sol-Gel-Überganges kann es nur kommen, weil sich zwischenzeitlich eine EPR-inaktive Spezies bildet oder weil das Cu<sup>2+</sup>



**Abb. 4.31:** integrale EPR-Intensität (bei 77 K gemessen) als Funktion der Reaktionszeit (bei Raumtemperatur) für ein TREOSPA-Gel, Gelzeit=45 min



**Abb. 4.32:** integrale EPR-Intensität (bei 77 K gemessen) als Funktion der Reaktionszeit (bei RT) für ein TMOSPA-Gel, Gelzeit=5 min

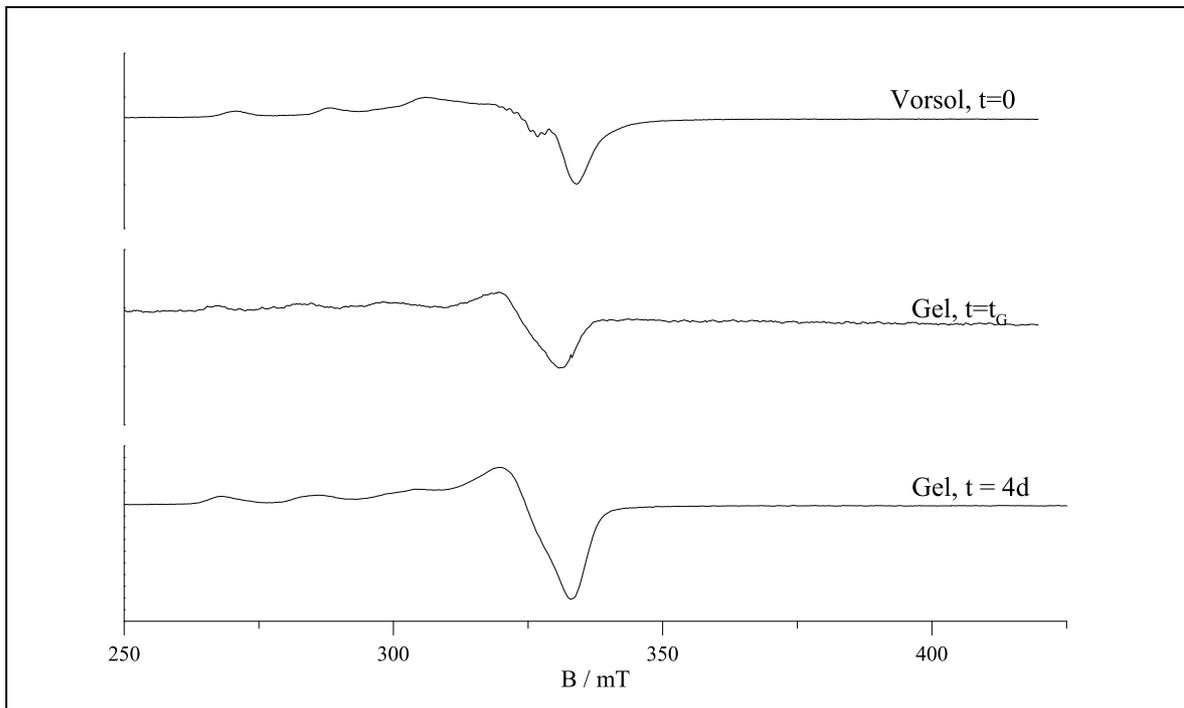


Abb. 4.33: EPR-Spektren eines TREOSPA-Gels, Messtemperatur: 77 K

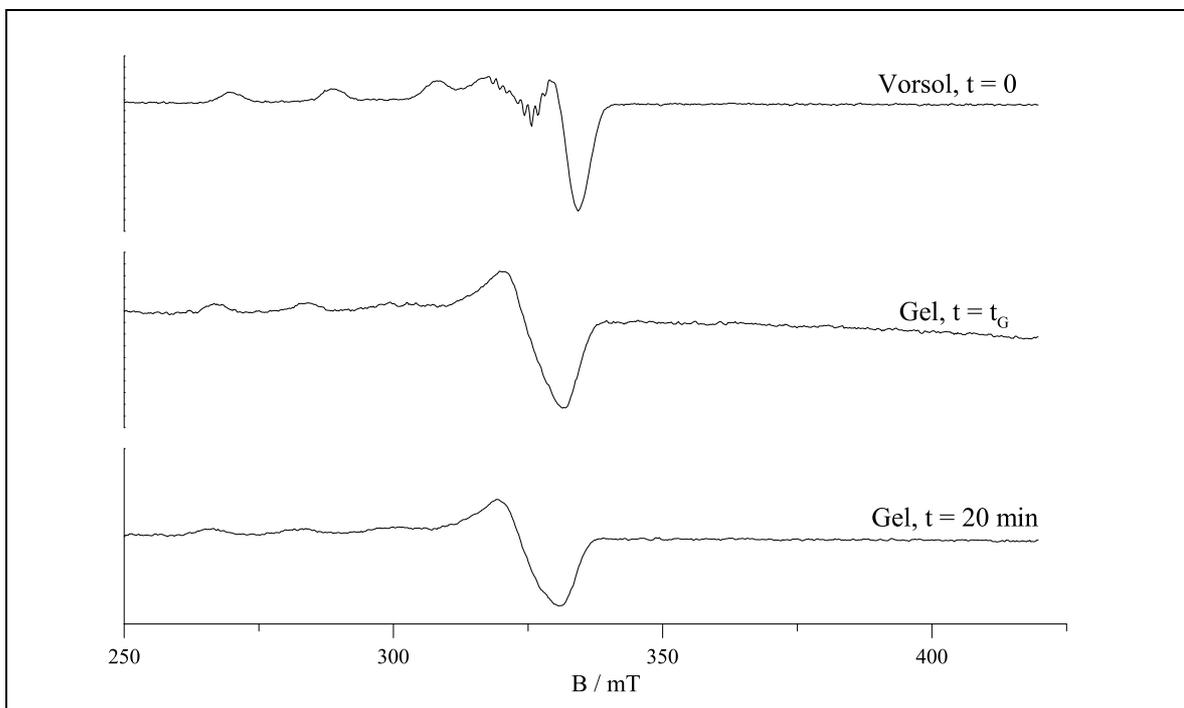
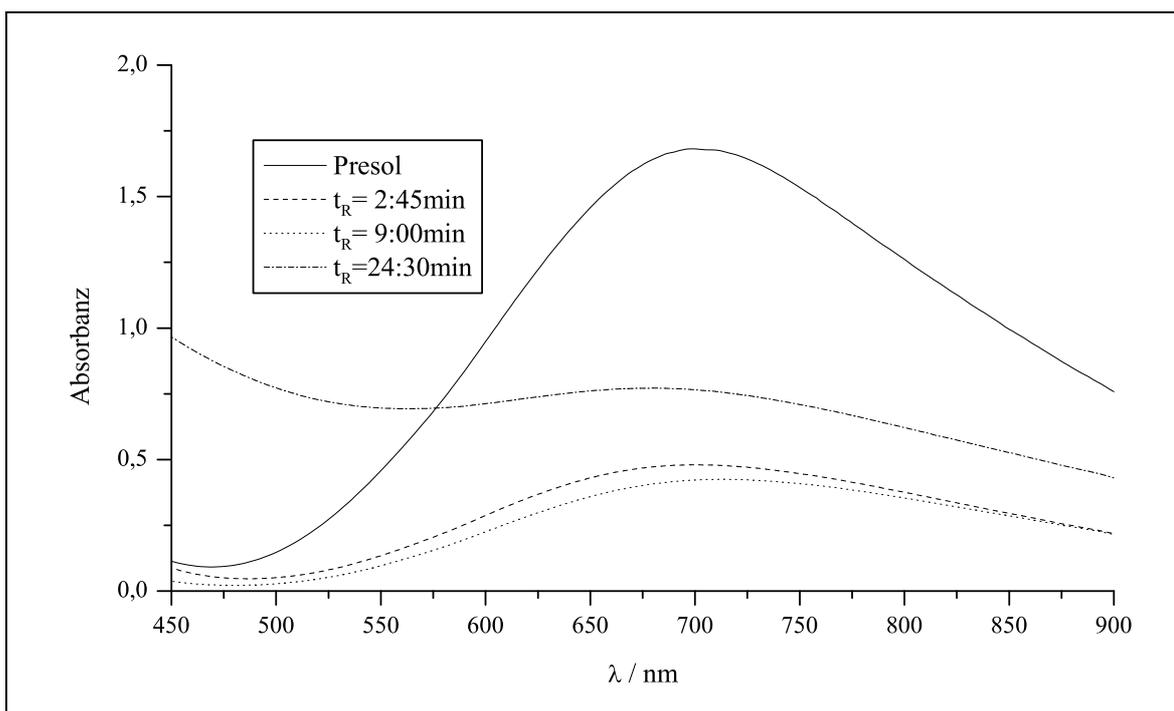


Abb. 4.34: EPR-Spektren eines TMOSPA-Gels, Messtemperatur: 77 K



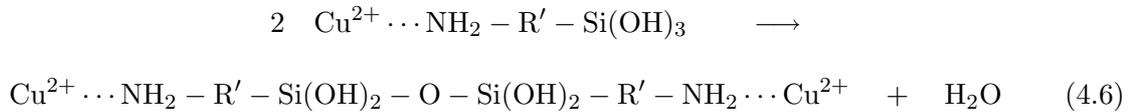
**Abb. 4.35:** Vis-Spektren eines mit  $\text{Cu}^{2+}$  dotierten TEOS/TREOSPA-Gels zu verschiedenen Reaktionszeiten ( $t_R$ )

aus dem Reaktionsgemisch entfernt ist. Da das Auftreten eines Niederschlages nicht beobachtet wird und eine zeitweise Reduktion des  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$  mit nachfolgender Reoxidation sehr unwahrscheinlich ist (keine reduzierende Spezies im Reaktionsgemisch, keine wesentlichen Veränderungen im System), kann es sich bei diesen EPR-inaktiven Spezies nur um Cu–Cu-Paare handeln. Diese haben dann einen Spin von Null oder Eins und sind deshalb im EPR-Spektrum nicht sichtbar.

Zur Bildung von Cu–Cu-Paaren kam es auch während der Presolverversuche (Kapitel 4.6.1) und zwar bei Amin:Kupfer-Verhältnissen von ca. 2. D. h. ein Grund für die Abnahme der EPR-Signalintensität könnte die Tatsache sein, dass es während des Sol-Gel-Prozesses zu einer Abnahme der den  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen frei zur Verfügung stehenden Aminogruppen kommt, da diese mit beginnender Kondensation an die wachsenden Solpartikel gebunden sind. Dies wird aber durch die während des Sol-Gel-Prozesses gemessenen Vis-Spektren nicht bestätigt (Abb. 4.35). Denn zum Zeitpunkt der minimalen EPR-Intensität werden Spektren gemessen, die nicht mit denen aus den Presolverversuchen bei Amin:Kupfer-Verhältnissen von ca. 2 gemessenen Spektren übereinstimmen. Wenn es zur Bildung von Dimeren kommt, müssen sich diese also von denen aus den Presolverversuchen unterscheiden.

Da der beobachtete Verlust an EPR-Signalintensität schon in den ersten Reaktionsminuten abläuft, muss es zu einer sehr schnellen Bildung der Cu–Cu-Paare kommen. Diese Paarbildung tritt z. B. dann auf, wenn in einem ersten, schnellen Reaktionsschritt die zumin-

dest teilweise hydrolysierten TREOSPA-Moleküle untereinander kondensieren würden (Gl. 4.6):



Das Ergebnis wären Kupfer-Dimere, die über eine Si-O-Si-Brücke mit endständigen Amino-Gruppen verknüpft sind (Spezies **B**<sub>2</sub> in Abb. 4.36).

Bis zu diesem Zeitpunkt wäre jedes Kupfer-Ion noch von 4 Amin-Liganden umgeben. Im folgenden Verlauf kommt es dann auch zu Kondensationsreaktionen zwischen den TEOS-Molekülen und den als Kondensationskeimen agierenden TREOSPA-Dimeren, die zum Wachstum der Partikel und damit zu einem Anstieg der Viskosität führen.

Im weiteren Kondensationsverlauf und damit auch beim nach der Gelzeit stattfindenden Alterungsprozess (Synäresis) geht dann die vom Kupfer zu Amin-Liganden bevorzugte Vierer-Koordination verloren, da die Amino-Gruppen fest in das Gelnetzwerk eingebunden sind. Es kommt zu einem Auseinanderbrechen vieler Kupfer-Paare und damit zu einem Anstieg der integralen Kupfer-EPR-Intensität. Die am Ende des Gesamtprozesses vorliegenden Kupfer-Spezies sind dann nur noch zu einer Amino-Gruppe koordiniert (Struktur **C** in Abb. 4.36). Die Struktur dieser Kupfer-Spezies stimmt mit der von Klonkowski [69] für die entsprechenden TMOS/TMOSPA-Systeme vorgeschlagenen Struktur überein.

Wenn man davon ausgeht, dass die Bildung der Cu-Cu-Paare nach einer Reaktion zweiter Ordnung erfolgt, der viel langsamere Zerfall der Dimere dagegen einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt, dann ergibt sich folgende Gleichung für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von isolierten Cu<sup>2+</sup> Spezies:

$$(c_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{total}} = \frac{c_{A,0}}{1 + 2k_c c_{A,0} t} + c_{C,\infty}(1 - e^{-k_{\text{syn}} t}) \quad (4.7)$$

wobei der erste Teil den Abfall von Spezies A und der zweite Teil die Bildung von Spezies C beschreibt. Wenn am Ende alle Cu<sup>2+</sup>-Ionen isoliert vorliegen würden, dann müssten die Werte für  $c_{A,0}$  und  $c_{C,\infty}$  übereinstimmen.

Passt man die gemessenen Intensitäts-Zeit-Verläufe an Gleichung 4.7 an (Abb. 4.37), so erhält man für das mit Cu<sup>2+</sup> dotierte TEOS/TREOSPA-System die folgenden Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_c = 10,41 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_{\text{syn}} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad \text{und} \quad c_{C,\infty} = 0,38 c_{A,0}$$

Der zweite Teil der Kurve ähnelt dabei im Verlauf gemessenen Synäresis-Kurven [42, 375 pp].

Sowohl die zeitlichen Änderungen der EPR-Intensität als auch das Erreichen der Gelzeit erfolgen in den mit Cu<sup>2+</sup> dotierten TMOS/TMOSPA-Systemen viel schneller

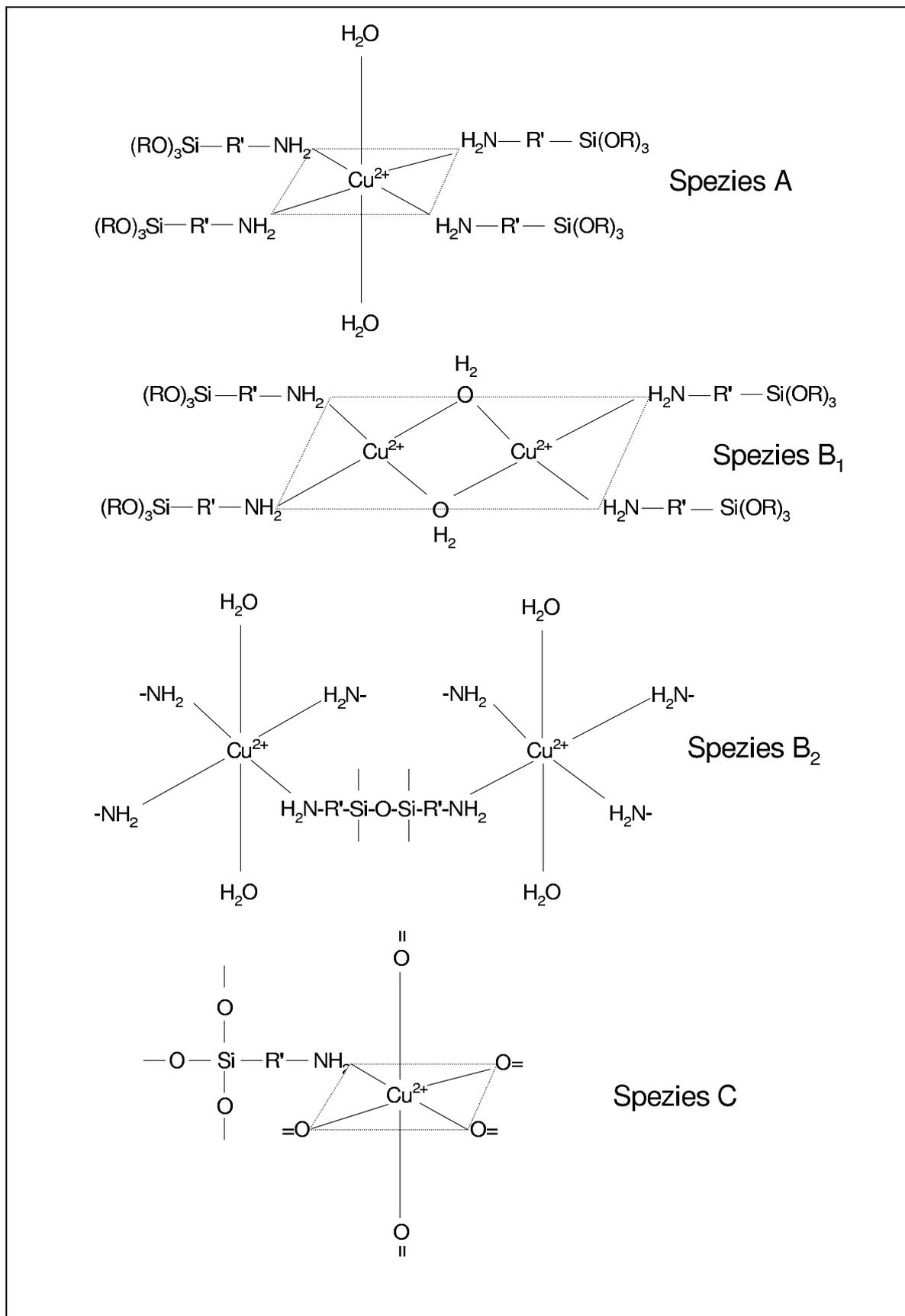
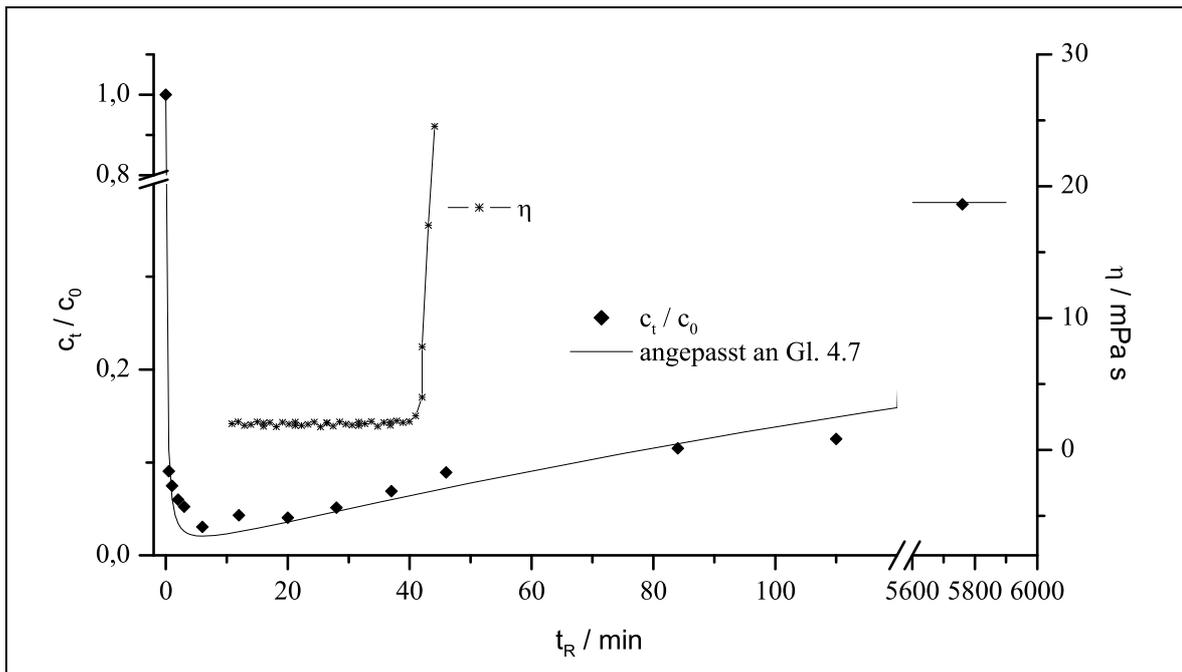


Abb. 4.36:  $\text{Cu}^{2+}$ -Spezies (A) vor, (B<sub>2</sub>) während und (C) nach der Gelierung



**Abb. 4.37:** EPR-Intensität und Viskosität als Funktion der Reaktionszeit  $t_R$  für ein mit  $\text{Cu}^{2+}$  dotiertes TEOS/TREOSPA-Gel, die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung mit Gl. 4.7.

und sind deshalb schwieriger detektierbar und auswertbar als in den entsprechenden TEOS/TREOSPA-Systemen. So kann für die Geschwindigkeitskonstante der Kondensation auf Grund der sehr geringen Anzahl an Messwerten nur ein Schätzwert angegeben werden ( $k_c \approx 200 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Die Synäresis läuft ebenfalls mit einer viel höheren Geschwindigkeit ab ( $k_{syn} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $c_{C,\infty} = 0,55 c_{A,0}$ ). Der Grund für die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten ist die unterschiedliche Größe der bei Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zu eliminierenden organischen Gruppe. So beträgt z.B. die Gelzeit in reinen TMOS-Systemen (ohne TMOSPA und ohne  $\text{Cu}^{2+}$ ) auch nur einen Bruchteil der Gelzeit in vergleichbaren TEOS-Systemen [42].

Es zeigt sich, dass das hier vorgeschlagene Modell (Gleichung 4.7) sehr gut zur Beschreibung der Reaktionskinetik in mit  $\text{Cu}^{2+}$  dotierten, modifizierten Alkoxysilan-Mischungen geeignet ist. Denn unabhängig von der Anzahl der Messpunkte werden die Konzentrations-Zeit-Verläufe sowohl der TREOSPA/TEOS- als auch der TMOSPA/TMOS-Mischungen sehr gut wiedergegeben.

## Kapitel 5

# Charakterisierung der Xerogele

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf die gewaschenen und getrockneten Gele. Dazu wurden die vorgetrockneten und gemahlten Proben folgenden Waschprozeduren unterzogen:

- TEOS-Gele:
1. Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$
  2. 2x Waschen mit EtOH
  3. Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$
  4. Waschen mit HCl (1%ige Lösung)
  5. Waschen (mind. 4x) mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$  (bis Waschwasser chloridfrei)
- NaWG-Gele:
1. Waschen mit HCl-Lösung (1%ige Lösung)
  2. Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$  (bis Waschwasser chloridfrei)

Im Anschluss wurden die gewaschenen Gele für mind. 24 h im Trockenschrank bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Die so getrockneten Proben wurden nochmals aufgemahlen und bis zu den anschließenden Untersuchungen in geschlossenen Probegefäßen aufbewahrt.

### 5.1 EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektren der meisten Xerogele zeigen keine Signale, weshalb die EPR-Spektroskopie nicht zur Charakterisierung derselben geeignet ist.

### 5.2 $\text{N}_2$ -Sorptionsmessungen

Alle hergestellten Gele wurden mit Hilfe des AUTOSORB-1, einem Sorptionsautomaten der Firma Quantachrome charakterisiert. Es wurden von jedem Gel rund 0,3 g eingewogen und anschließend 6 bis 10 h bei  $350^\circ\text{C}$  evakuiert, um noch an der Oberfläche haftende Stoffe (vor

allem das Wasser in den Poren) zu entfernen und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Von allen Gelen wurden Ad- und Desorptionsisothermen über einen großen Druckbereich ( $0,05 \leq \frac{p}{p_0} \leq 0,98$ ) bei 77 K aufgenommen, wobei als Adsorptiv hochreiner Stickstoff verwendet wurde. Viele Gele wurden zweimal vermessen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu testen.

Die gemessenen Ad- und Desorptionsisothermen wurden mit der zum AUTOSORB-1 gehörenden Firmensoftware ausgewertet. Es wurden die BET-Oberflächen sowie von den mesoporösen Proben auch Porenvolumen, -radius und -verteilung bestimmt. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche aus der Adsorptionsisotherme geht auf eine Methode von Brunauer, Emmett und Teller [71] zurück:

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \frac{p}{p_0} \quad (5.1)$$

mit  $p$  - Druck

$p_0$  - Sättigungsdruck

$n$  - adsorbierte Stoffmenge

und  $c$  - BET-Konstante

$n_m$  - adsorb. Stoffmenge bei vollständiger monomolekularer Bedeckung

Im Bereich  $0,05 < \frac{p}{p_0} < 0,30$  ist die Funktion  $\frac{p}{n(p_0 - p)} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$  eine Gerade. Aus dem Achsenabschnitt  $A = \frac{1}{n_m c}$  und dem Anstieg  $B = \frac{c-1}{n_m c}$  der Ausgleichsgeraden lassen sich die Monoschichtkapazität  $n_m = \frac{1}{A+B}$  und aus dieser schließlich die spezifische Oberfläche der untersuchten Probe zu

$$O_{BET} = \frac{n_m N_A \beta}{m_P} \quad (5.2)$$

bestimmen, wobei  $\beta$  (Platzbedarf eines Moleküls Adsorbat) =  $\beta(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$  und  $m_P$  die eingesetzte Masse Adsorbens ist.

Neben der Oberfläche ist es vor allem auch das Gesamtporenvolumen, was man mit Hilfe der Sorptionsisothermen bestimmen kann. Wenn man ideales Gasverhalten voraussetzt, lässt sich das spezifische Gesamtporenvolumen aus dem adsorbierten Gasvolumen wie folgt berechnen:

$$v_{P, \text{spez}} = \frac{v_{liq}}{m_P} = \frac{n V_{liq}}{m_P} = \frac{p v_{ads} V_{liq}}{R T m_P} \quad (5.3)$$

$V_{liq}$  ist das molare Volumen des Kapillarkondensates ( $34,7 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ ) und  $R$  ist die universelle Gaskonstante. Für Adsorbentien ohne Makroporen kann das adsorbierte Gasvolumen direkt aus der bei hohen Drücken parallel zur  $\frac{p}{p_0}$ -Achse verlaufenden Isotherme abgelesen werden.

Sowohl für die undotierten als auch für die dotierten Gele findet man einen deutlichen Zusammenhang zwischen den Syntheseparametern und der Isothermenform bzw. der spezifischen Oberfläche des Xerogels.

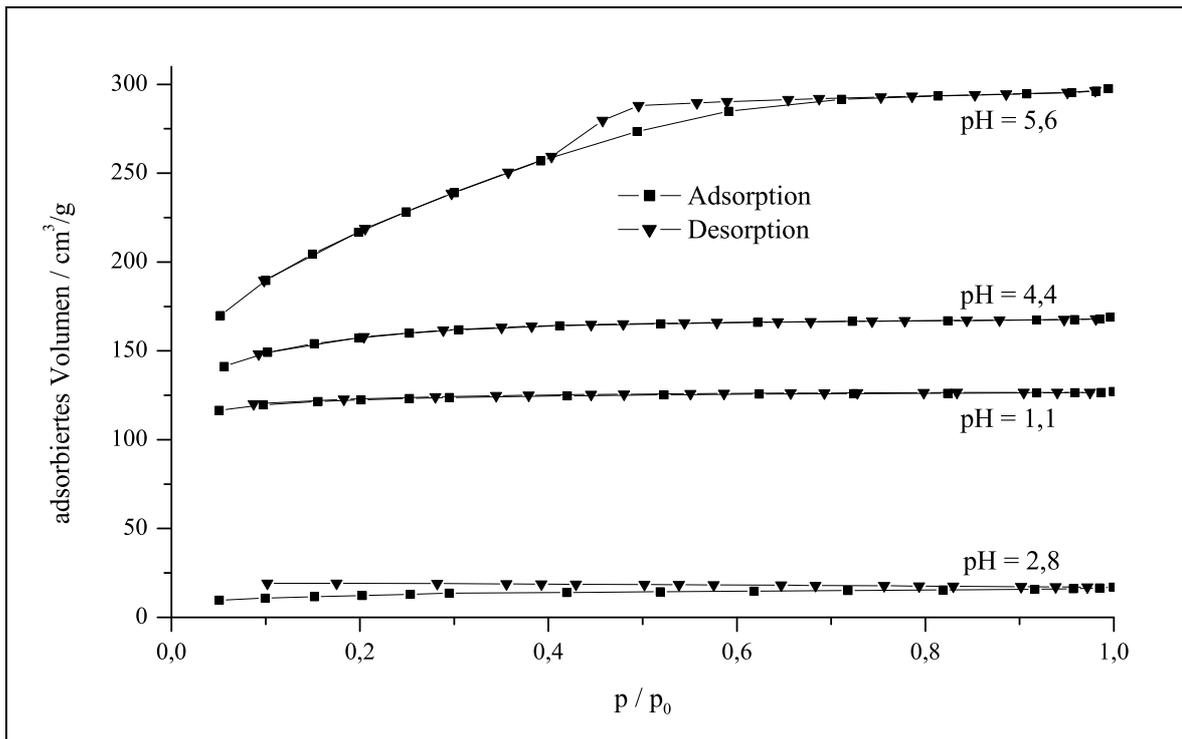


Abb. 5.1: Adsorptionsisothermen verschiedener undotierter TEOS-Gele

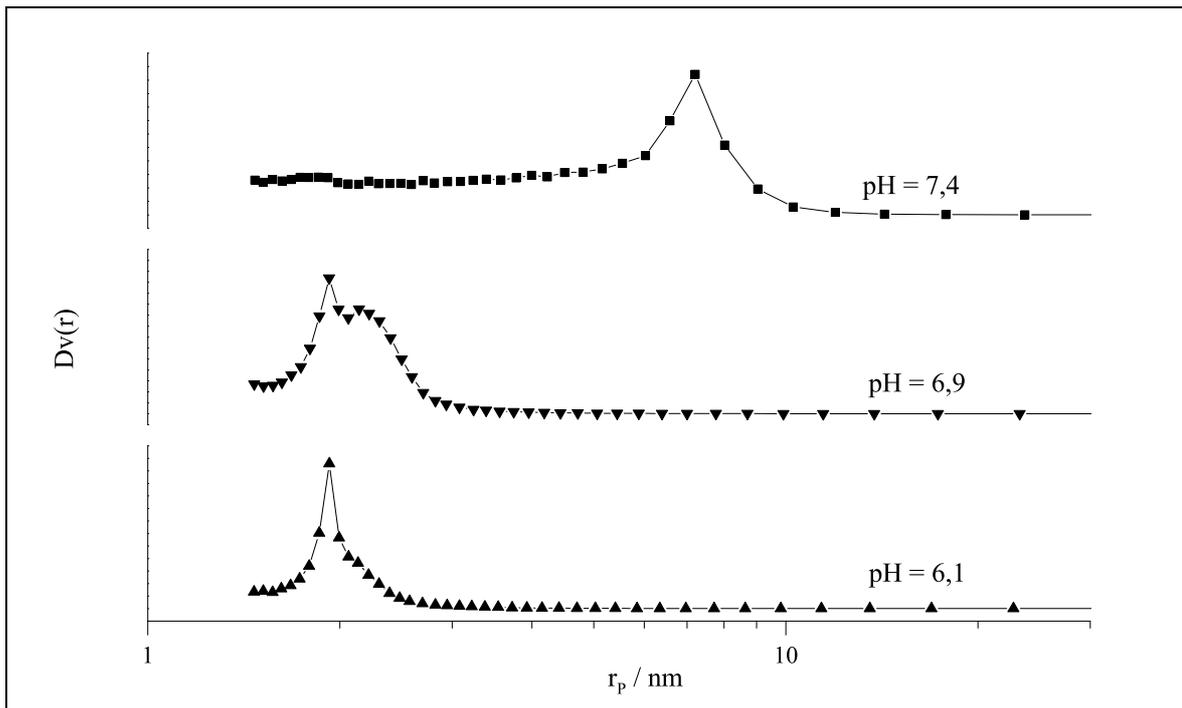
Während die unter stark sauren Bedingungen ( $\text{pH} < 4$ ) durchgeführte Synthese zur Bildung mikroporöser Materialien (Typ: I, Isothermentypen siehe [72]) führt, handelt es sich bei den restlichen Xerogelen vorwiegend um mesoporöse Materialien. Die Isothermen gehören zum Typ IV und zeigen die für mesoporöse Materialien typische Hysterese zwischen Desorptions- und Adsorptionsisotherme (Abb. 5.1).

Wenn man davon ausgeht, dass es sich bei den Adsorbensporen um Zylinderporen handelt, kann man sich die durchschnittliche Porengröße aus dem spezifischen Gesamtporenvolumen (Gl. 5.3) und der BET-Oberfläche (Gl. 5.2) wie folgt ausrechnen:

$$\bar{r}_P = \frac{2v_{P, \text{spez}}}{O_{\text{BET}}} \quad (5.4)$$

Die Poren des Adsorbens sind aber nicht gleich groß, sondern unterliegen einer Verteilung. Es ist aber möglich mit Hilfe der BJH-Methode [73] aus der gemessenen Desorptionsisotherme die Porenradienverteilung auszurechnen. Die Porenradienverteilungen für drei mesoporöse Proben (undotierte TEOS-Gele mit unterschiedlichem Start-pH) sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Werden die ermittelten BET-Oberflächen (BET-OF) der undotierten TEOS-Gele als Funktion des Start-pH aufgetragen, so erhält man eine Kurve (Abb. 5.3, Seite 72), die ein Minimum ( $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bei einem pH von etwa 3 hat. Im Bereich  $3 < \text{pH} < 5$  steigt die Oberfläche stark an, um sich dann auf einen Wert von  $650$  bis  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  einzustellen. Die Xerogele mit



**Abb. 5.2:** Porenradienverteilungen von drei undotierten TEOS-Gele

Start-pH-Werten von 1 bis 2 besitzen Oberflächen von etwa  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die BET-Oberflächen der Xerogele der dotierten Proben unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der undotierten Proben. Zumindest hat der pH-Wert einen wesentlich größeren Einfluss auf die Textur der Xerogele als die Art und Konzentration der bei dieser Arbeit verwendeten Dotierungsmittel (Abb. 5.4).

Einen ähnlichen Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche und pH-Wert (große Oberflächen bei  $\text{pH} > 5$ , kleine Oberflächen bei  $2 < \text{pH} < 3$ ) findet man auch für die RT-TEOS-Gele (Abb. 5.5). Da im Bereich  $\text{pH} < 2$  keine RT-TEOS-Gele hergestellt wurden, kann über den Verlauf der BET-OF=f(pH)-Kurve bei sehr niedrigen pH-Werten natürlich keine Aussage getroffen werden.

Die gewaschenen und getrockneten NaWG-Gele wurden ebenfalls mittels Stickstoffsorption charakterisiert. Alle Proben (dotierte und undotierte) zeigen ähnliche Isothermen (Typ IV) und können als mesoporöse Materialien bezeichnet werden (Abb. 5.6). Die BET-Oberflächen betragen rund  $760 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ . Die Porenradienverteilungen besitzen ein Maximum bei 1,8 nm (Abb. 5.7) und die mittleren Porenradien sind ca. 1,3 nm groß (Tabelle 5.1).

Eine Dotierung mit  $\text{VOSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  hat bei den hier verwendeten Konzentrationen keinen Einfluss auf die Textur der entstehenden Xerogele.

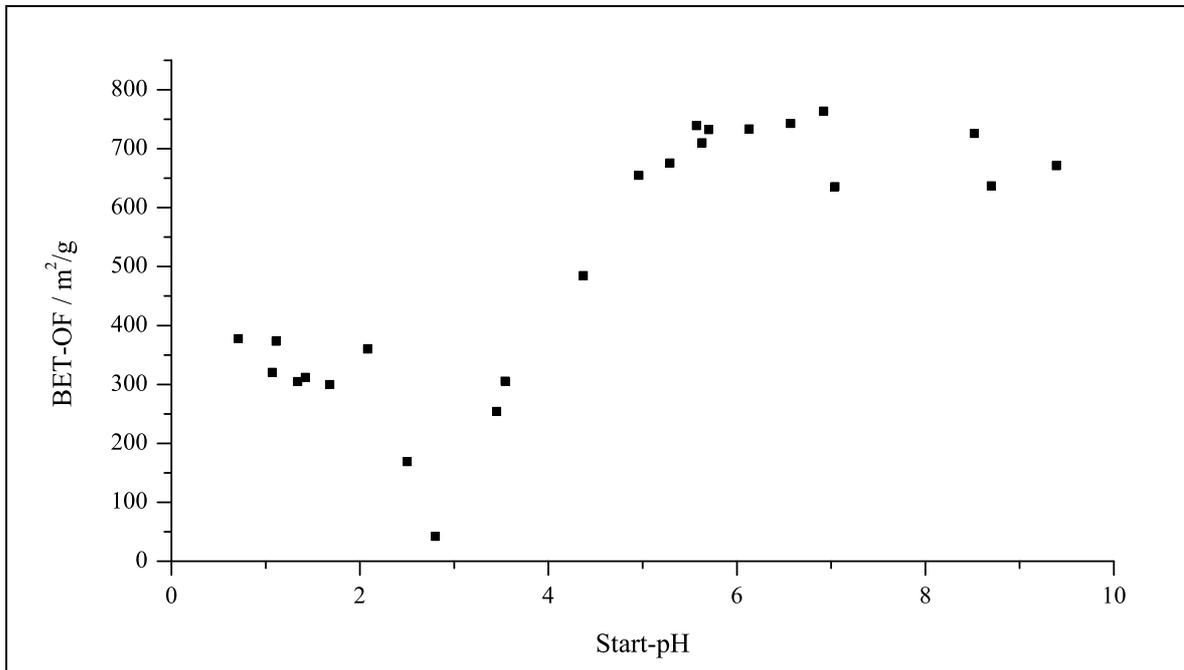


Abb. 5.3: BET-OF als Funktion des pH (undotierte TEOS-Gele)

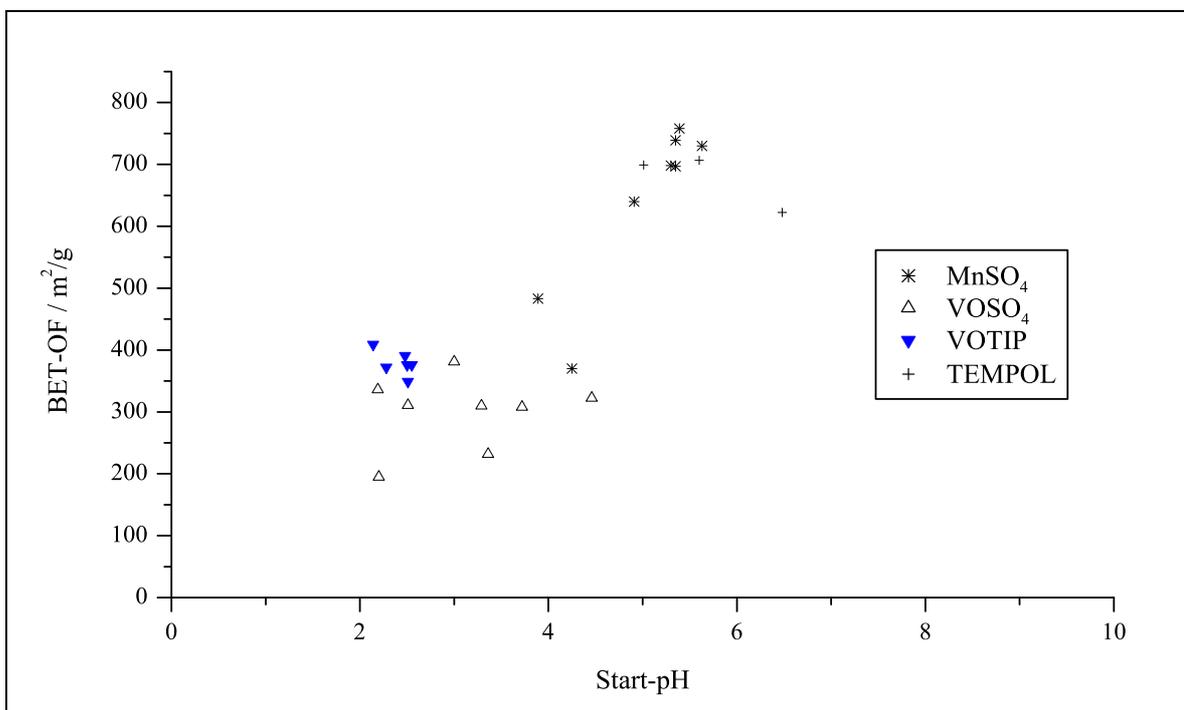


Abb. 5.4: BET-OF als Funktion des pH (dotierte TEOS-Gele)

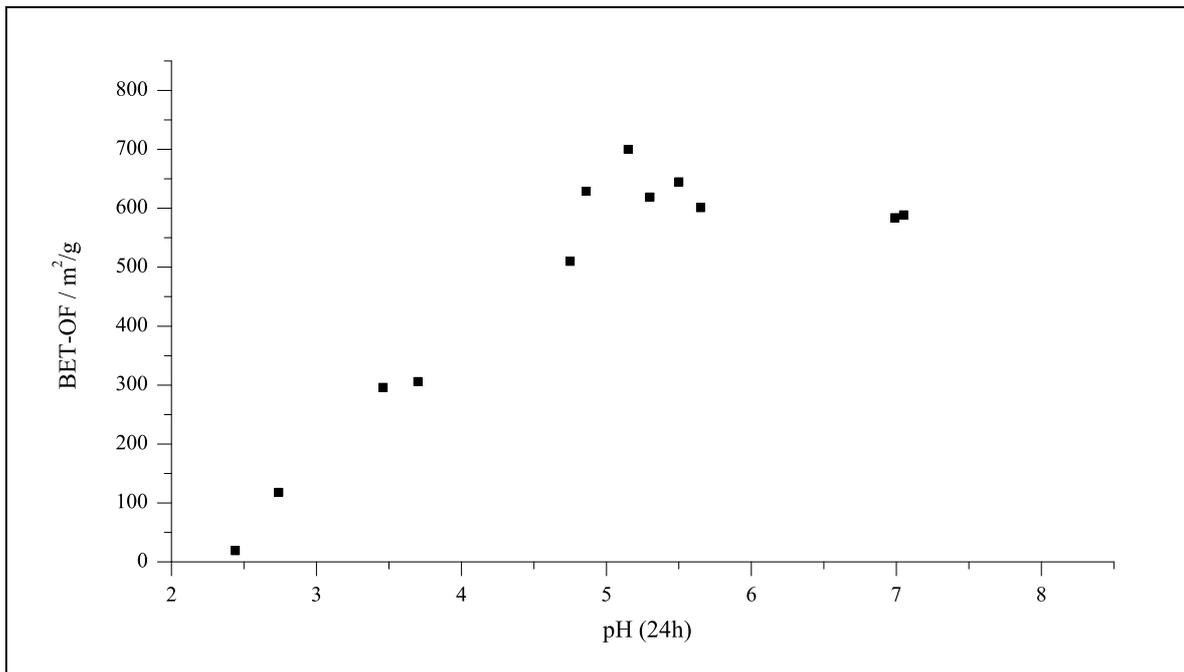


Abb. 5.5: BET-OF als Funktion des pH (dotierte und undotierte RT-TEOS-Gele)

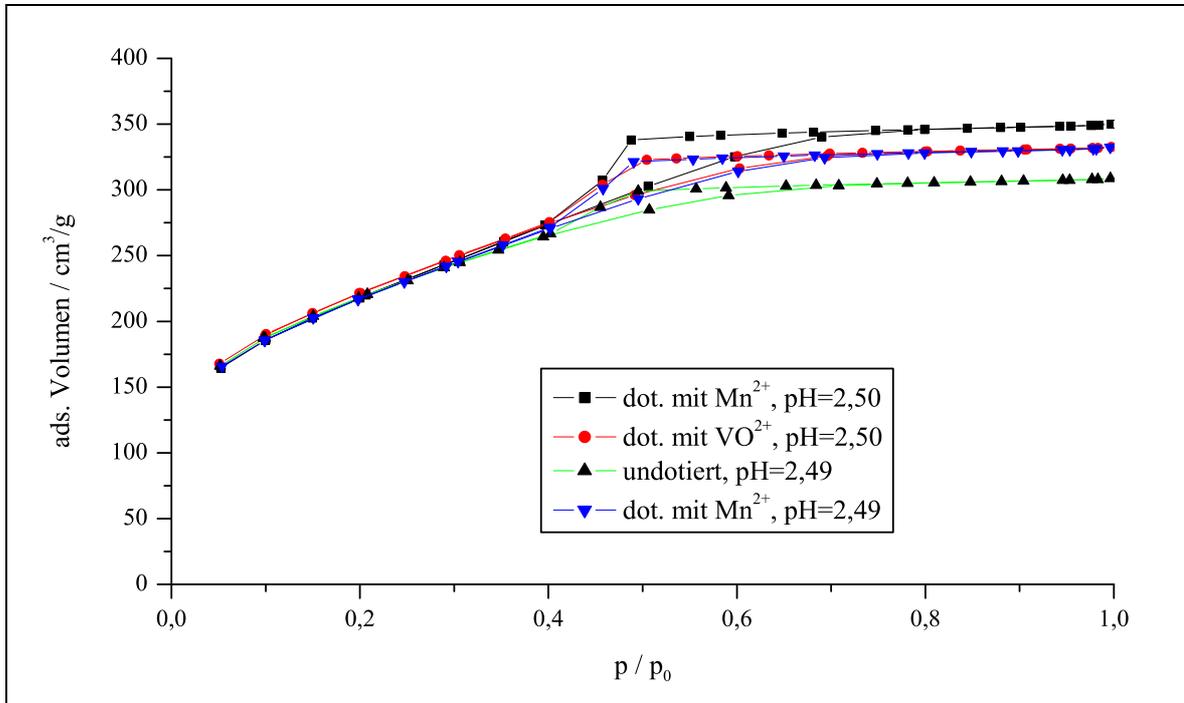
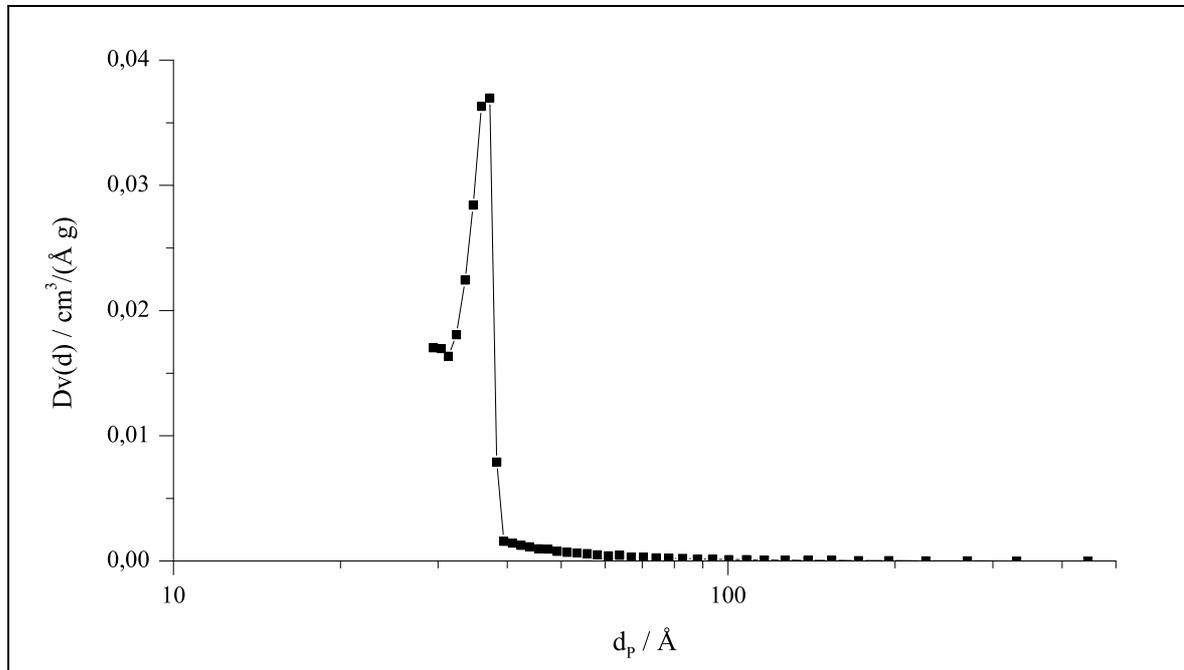


Abb. 5.6: Adsorptionsisothermen von verschiedenen NaWG-Gelen



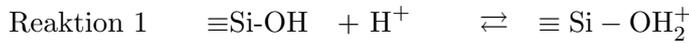
**Abb. 5.7:** Porenverteilung eines mit  $\text{VOSO}_4$  dotierten NaWG-Gels,  $d_p$ -Porendurchmesser

**Tabelle 5.1:** Ergebnisse der Sorptionsmessungen an NaWG-Gelen

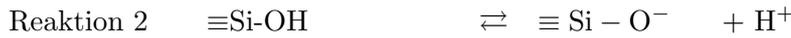
Name	pH	Dot.	Dot./ Si	BET-OF [ $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ]	häufigster Radius [nm]	$\emptyset$ -Radius( $\bar{r}_P$ ) [nm]
903311	2,50	$\text{MnSO}_4$	1:218	768,1	1,9	1,4
904221	2,50	$\text{VOSO}_4$	1:247	775,3	1,7	1,3
906221	2,49	ohne		759,3	1,7	1,3
906241	2,49	$\text{MnSO}_4$	1:208	761,3	1,9	1,4
2002231	2,51	$\text{VOSO}_4$	1:193	770,2	1,7	1,2

### 5.3 Oberflächenladungsdichte

Zur Charakterisierung der Xerogele wurden auch Messungen der Oberflächenladungsdichte ( $\sigma_O$ ) durchgeführt. Zur Ausbildung von Oberflächenladungen kommt es durch die folgenden, an der Oberfläche der Xerogele in wässriger Lösung stattfindenden Reaktionen:



bzw.



$$K_{S,1} = \frac{[\text{SiOH}][\text{H}^+]}{[\text{SiOH}_2^+]} \quad (5.5)$$

$$K_{S,2} = \frac{[\text{SiO}^-][\text{H}^+]}{[\text{SiOH}]} \quad (5.6)$$

Die Säurekonstanten sind jedoch nicht konstant, sondern hängen unter anderem auch vom dimensionslosen Oberflächenpotential ( $Y_O$ ) und damit auch von der Hintergrundelektrolytkonzentration ( $c_{\text{NaCl}}$ ) ab:

$$K_S = K_S^0 \cdot \exp(Y_O) \quad (5.7)$$

Wird zur Beschreibung der Ladungsverteilung in der Elektrischen Doppelschicht (EDS) das Modell der diffusen Doppelschicht benutzt, erhält man folgende Gleichung [74]

$$\sigma_O = \sqrt{8RTc_{\text{NaCl}}\epsilon_r\epsilon_0} \sinh\left(\frac{Y_O}{2}\right) \quad , \quad (5.8)$$

die den Zusammenhang zwischen Oberflächenpotential und  $\sigma_O$  liefert.

Wenn sich nach dem Waschen an der Xerogeloberfläche neben den  $\equiv\text{Si-OH}$ -Gruppen auch noch Gruppen mit anderen  $\text{p}K_S$ -Werten befinden (z.B.  $\equiv\text{V-OH}$ ), dann sollte sich dies in einer Veränderung der Oberflächenladungsdichte bemerkbar machen.

Die  $\sigma_O$ -Werte wurden durch potentiometrische Titrations als Funktion des pH-Wertes bestimmt [75]. Es wurden eine Mess- (NaCl-Lösung mit Probe) und eine Blindlösung (NaCl-Lösung ohne Probe) mit derselben Menge NaOH-Lösung versetzt, so dass sich in der Messlösung ein pH-Wert von ca. 8,5 einstellte. Anschließend wurden beide Lösungen mit einer Salzsäurelösung bekannter Konzentration bis zu einem pH von 4 titriert. Da die Differenz zwischen Messkurve und Blindkurve durch die an der Oberfläche gebildeten Protonen bedingt ist, kann man die Oberflächenladungsdichte nach folgender Gleichung berechnen

$$\sigma_O = \frac{\Delta v c_{\text{HCl}} F_A}{O_{sp} m_P} \quad , \quad (5.9)$$

wobei  $\Delta v = v_{\text{Mess}} - v_{\text{Blind}}$ ,  $c_{\text{HCl}}$  die Konzentration der Maßlösung,  $O_{sp}$  die spezifische Oberfläche der Probe und  $m_P$  die Masse der Probe ist.

Als Hintergrundelektrolyt wurde NaCl ( $c = 0,001$  bzw.  $0,1$  mol/l) eingesetzt, die Temperatur betrug bei allen Titrationen  $25^\circ\text{C}$ . Da die  $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen schwache Säuregruppen sind, wurden die Titrationen unter Inertgas (Argon) durchgeführt, um das  $\text{CO}_2$  aus den Lösungen zu vertreiben.

Die gemessenen Oberflächenladungsdichtekurven von einigen undotierten Proben wurden mit Hilfe eines Programms von Sonnefeld numerisch ausgewertet. Das Programm benutzt zur Berechnung das Modell der diffusen Doppelschicht und erlaubt die gleichzeitige Auswertung von Kurven, die bei verschiedenen Hintergrundelektrolytkonzentrationen gemessen wurden. Da nur die  $\sigma_O$ -Werte für  $\text{pH} > 4$  zur Auswertung benutzt wurden, kann Reaktion 1 vernachlässigt werden. Als Ergebnis werden Werte für die Säurekonstante  $K_{\text{S},2}^0$  und die Flächendichte an  $\equiv\text{Si-OH}$ -Gruppen  $N_{\text{S}}$  erhalten.

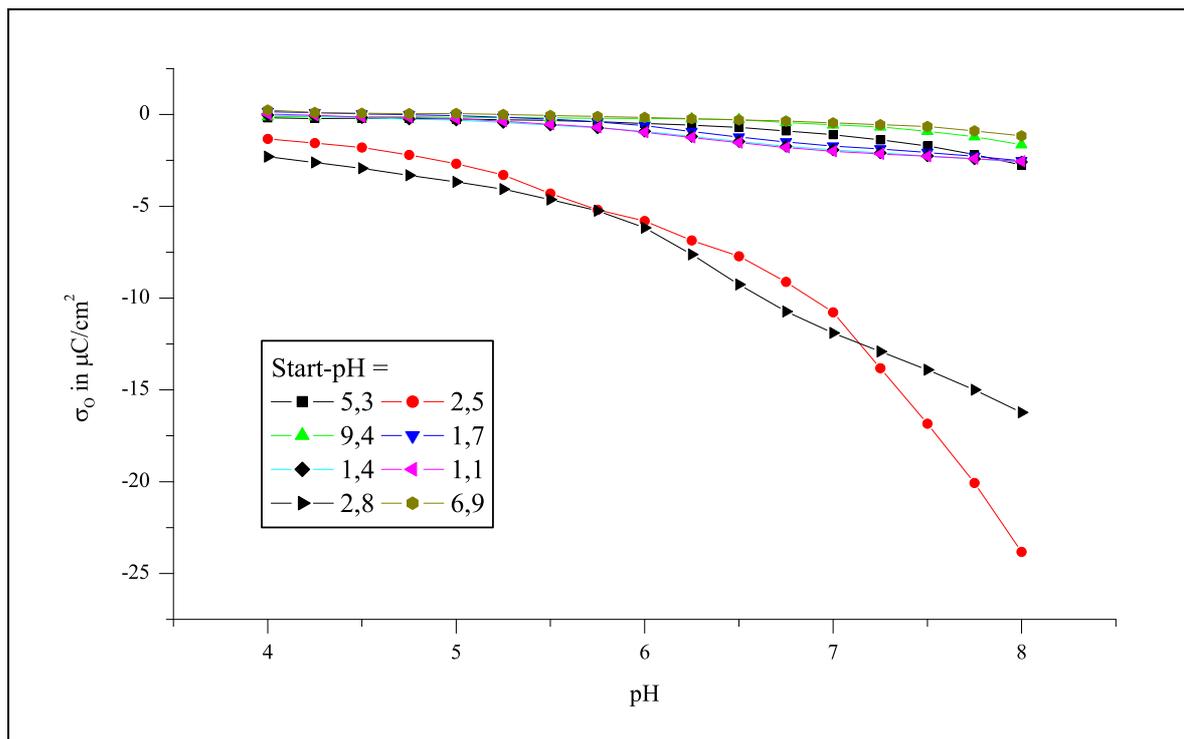
Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

#### TEOS-Gele

- undotiert:
- Gele mit niedriger BET-Oberfläche (Start-pH-Werte  $\approx 2,5$ ) besitzen höhere Oberflächenladungsdichten als übrige Proben (Abb. 5.8)
  - nur sehr geringe Änderungen bei den  $\sigma_O$ -Kurven der Proben mit Start-pH-Werten  $\geq 5$  und  $\leq 2$
  - höhere Hintergrundelektrolytkonzentration bewirkt höhere Werte für  $\sigma_O$  (Abbildungen 5.9 und 5.10)
  - Ergebnisse der gleichzeitigen Anpassung von zwei Kurven:  
 $\text{p}K_{\text{S},2}^0 = 6,43$ ;  $N_{\text{S}} = 0,759 \text{ nm}^{-2}$  ( $\text{pH} = 5,29$ ;  $\text{BET-OF} = 676 \text{ m}^2/\text{g}$ )  
 $\text{p}K_{\text{S},2}^0 = 6,33$ ;  $N_{\text{S}} = 0,639 \text{ nm}^{-2}$  ( $\text{pH} = 9,39$ ;  $\text{BET-OF} = 671 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- dotiert:
- die  $\sigma_O$ -pH-Kurven der mit  $\text{VOSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  dotierten Gele unterscheiden sich nicht von denen der undotierten Proben (Abb. 5.11)
  - die Dotierung mit VOTIP führt zu einer Veränderung der Oberflächenladungsdichte (Abb. 5.12) im Vergleich zum undotierten Gel  
 $\Rightarrow$  neben den  $\equiv\text{Si-OH}$ -Gruppen auch V-OH-Gruppen an der Oberfläche des Xerogels

#### NaWG-Gele

- undotiert:
- höhere Hintergrundelektrolytkonzentration bewirkt höhere Werte für  $\sigma_O$  (Abb. 5.13)
  - Ergebnis der gleichzeitigen Anpassung von zwei Kurven:  
 $\text{p}K_{\text{S},2}^0 = 6,25$ ;  $N_{\text{S}} = 0,542 \text{ nm}^{-2}$  ( $\text{pH} = 2,49$ ;  $\text{BET-OF} = 759 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- dotiert:
- Dotierungen bewirken keine Veränderungen



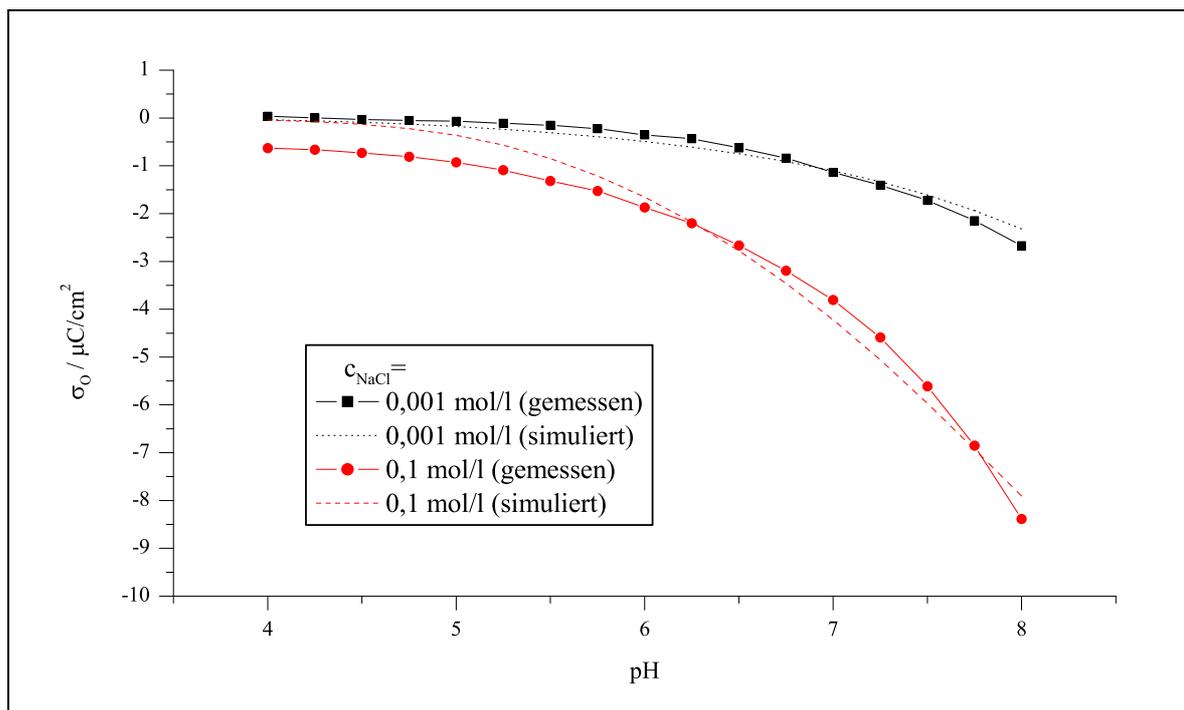
**Abb. 5.8:** Oberflächenladungsdichtekurven verschiedener undotierter TEOS-Gele;  $c_{\text{NaCl}} = 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Die bei der Simulation der Oberflächenladungsdichtekurven erhaltenen Werte für  $pK_{S,2}^0$  liegen im Bereich von für kolloidales  $\text{SiO}_2$  bekannten Werten aus der Literatur [76, 77, 78].

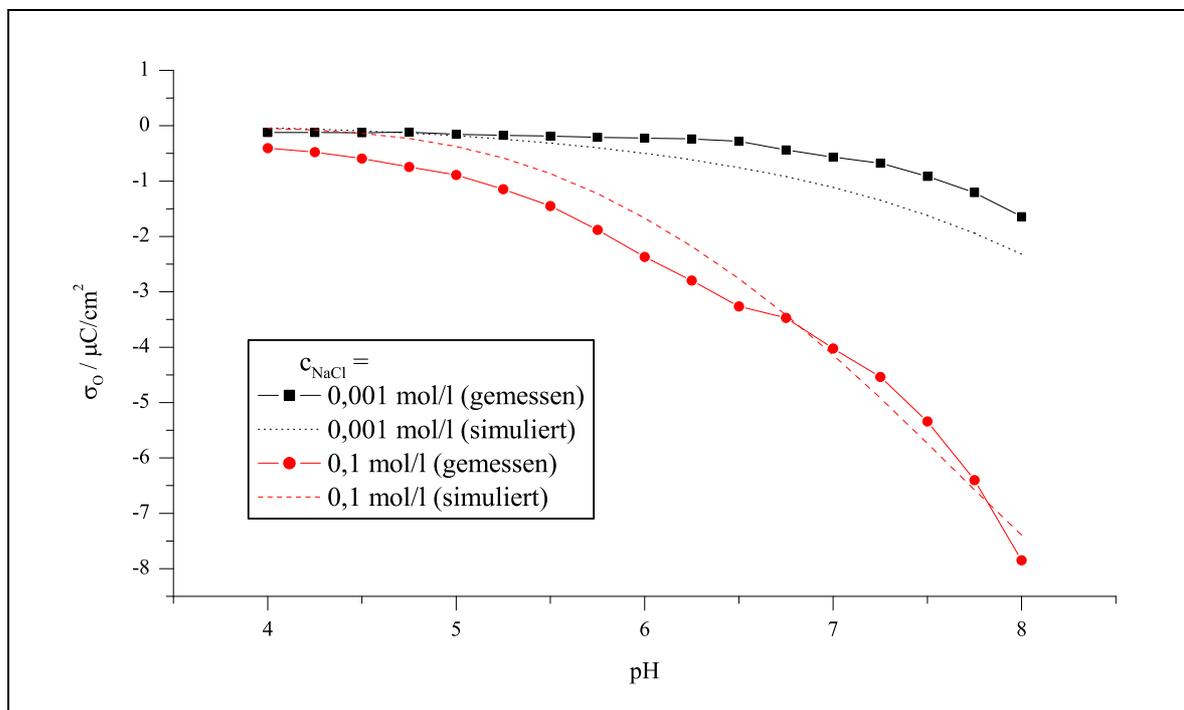
Die relativ niedrigen Werte für die Flächendichte  $N_S$  liegen darin begründet, dass nicht die gesamte bei den Sorptionsmessungen bestimmte Oberfläche (insbesondere die Oberfläche im Inneren der Poren) zur Ausbildung der Oberflächenladung beiträgt.

Außerdem bestätigen die Ergebnisse der Messungen die Vermutung, dass die Zugabe der Salze  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{VOSO}_4$  keinen Einfluss auf den Sol-Gel-Prozess sowohl der TEOS- als auch der NaWG-Systeme hat. Es finden keine Wechselwirkungen zwischen den Sonden-Ionen und den Sol-Partikeln statt und beim Waschen der vorgetrockneten Proben werden die Salze von der Oberfläche entfernt.

Lediglich die Titrationskurven der mit VOTIP dotierten TEOS-Proben unterscheiden sich von denen der undotierten Gele. Bei dieser Dotierung kommt es zu Wechselwirkungen, so dass auch nach dem Waschen an der Oberfläche einige V-OH-Gruppen vorliegen. Diese besitzen andere  $pK_S$ -Werte als die entsprechenden  $\equiv\text{Si-OH}$ -Gruppen und verändern dadurch die Anzahl der Oberflächenladungen. Auffällig ist bei dieser Probe auch die zeitliche Veränderung der Oberflächenladungsdichte (Abb. 5.12). Sie deutet auf Veränderungen einzelner Oberflächengruppen während der Lagerung hin und ist bei den anderen Proben nicht beobachtet worden.



**Abb. 5.9:** gemessene und simulierte Oberflächenladungsdichtekurven für ein undotiertes TEOS-Gel (Herstellungs-pH=5,3) bei unterschiedlichen Hintergrundelektrolytkonzentrationen



**Abb. 5.10:** gemessene und simulierte Oberflächenladungsdichtekurven für ein undotiertes TEOS-Gel (Herstellungs-pH=9,4) bei unterschiedlichen Hintergrundelektrolytkonzentrationen

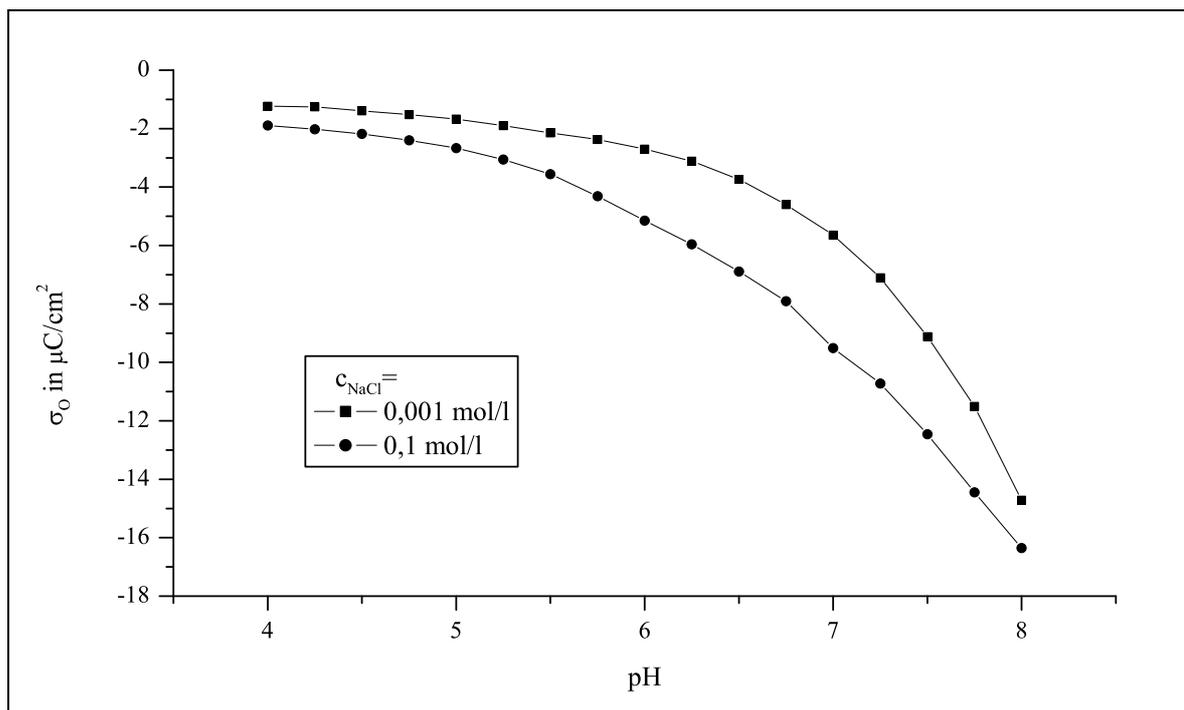


Abb. 5.11: Oberflächenladungsdichtekurven für ein mit  $\text{VOSO}_4$  dotiertes TEOS-Gel (HerstellungspH=3,0) bei unterschiedlichen Hintergrundelektrolytkonzentrationen

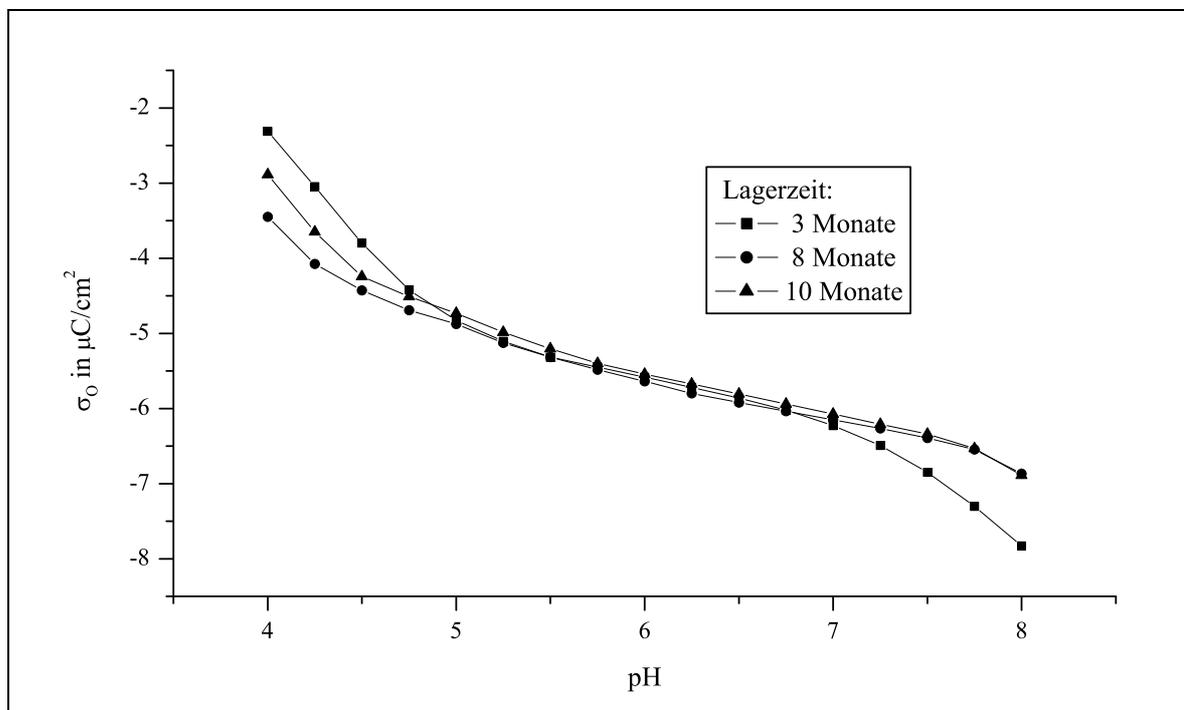
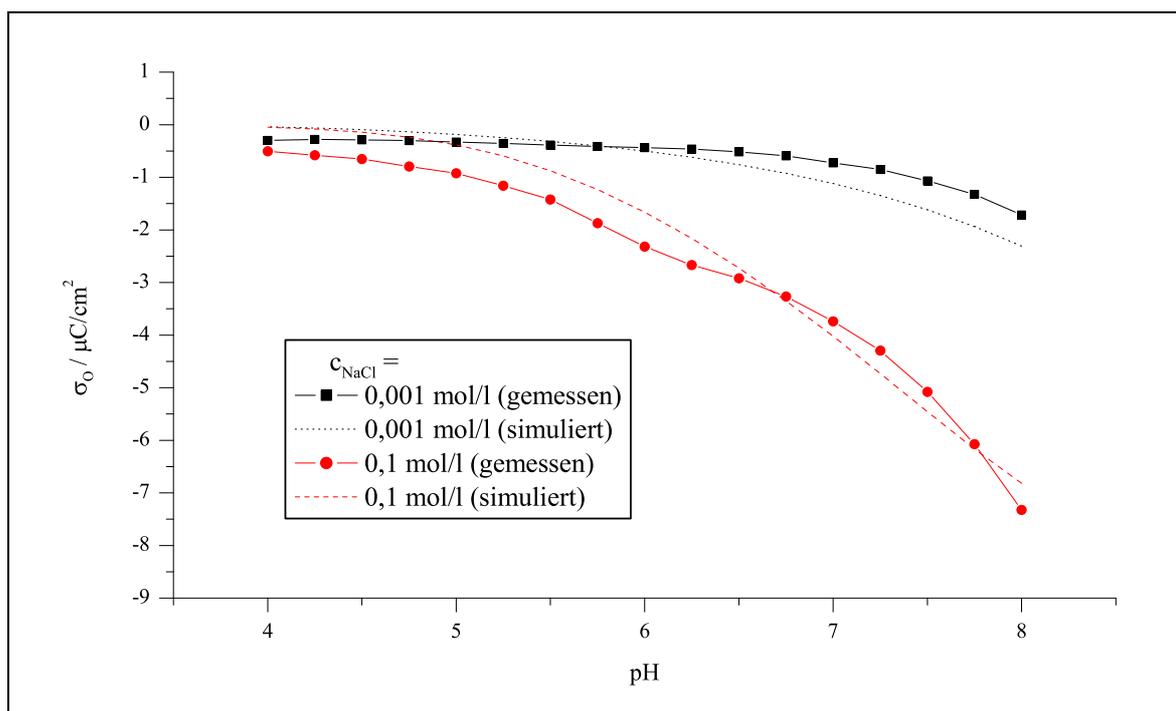


Abb. 5.12: Oberflächenladungsdichtekurven für ein mit VOTIP dotiertes TEOS-Gel (HerstellungspH=2,5) nach unterschiedlichen Lagerzeiten;  $c_{\text{NaCl}} = 0,001 \text{ mol/l}$



**Abb. 5.13:** gemessene und simulierte Oberflächenladungsdichtekurven für ein undotiertes NaWG-Gel (HerstellungspH=2,5) bei unterschiedlichen Hintergrundelektrolytkonzentrationen

## 5.4 IR-Messungen

Die IR-Messungen wurden vor allem durchgeführt, um entscheiden zu können, ob und wie sich die gewaschenen Proben der mit TREOSPA-modifizierten von den „normalen“ TEOS-Gelen unterscheiden. Dazu wurde von jeder Probe ein KBr-Pressling (ca. 1 mg Probe + 200 mg KBr) hergestellt und diese an einem BRUKER-Gerät im Bereich  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  vermessen. In der folgenden Übersicht sind alle IR-spektroskopisch vermessenen Proben zusammengefasst:

- Gel 2106251, undotiertes TEOS-Gel, gewaschen
- Gel 2110261,  $\text{Cu}^{2+}$ -dotiertes TREOSPA-Gel, gewaschen und ungewaschen
- Gel 2111081, undotiertes TREOSPA-Gel, gewaschen
- Gel 2111141,  $\text{Cu}^{2+}$ -dotiertes TMOSPA-Gel, gewaschen
- Gel 2111151,  $\text{Cu}^{2+}$ -dotiertes TMOSPA-Gel, gewaschen

Die gemessenen Spektren sind in den Abbildungen 5.14–5.16 dargestellt. Tabelle 5.2 enthält eine Übersicht der typischen IR-Banden von  $\text{SiO}_2$ .

In den Spektren aller Proben findet man die sehr intensive Bande bei  $1080\text{ cm}^{-1}$  mit der charakteristischen Schulter bei  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Sie kann der asymmetrischen Valenzschwingung

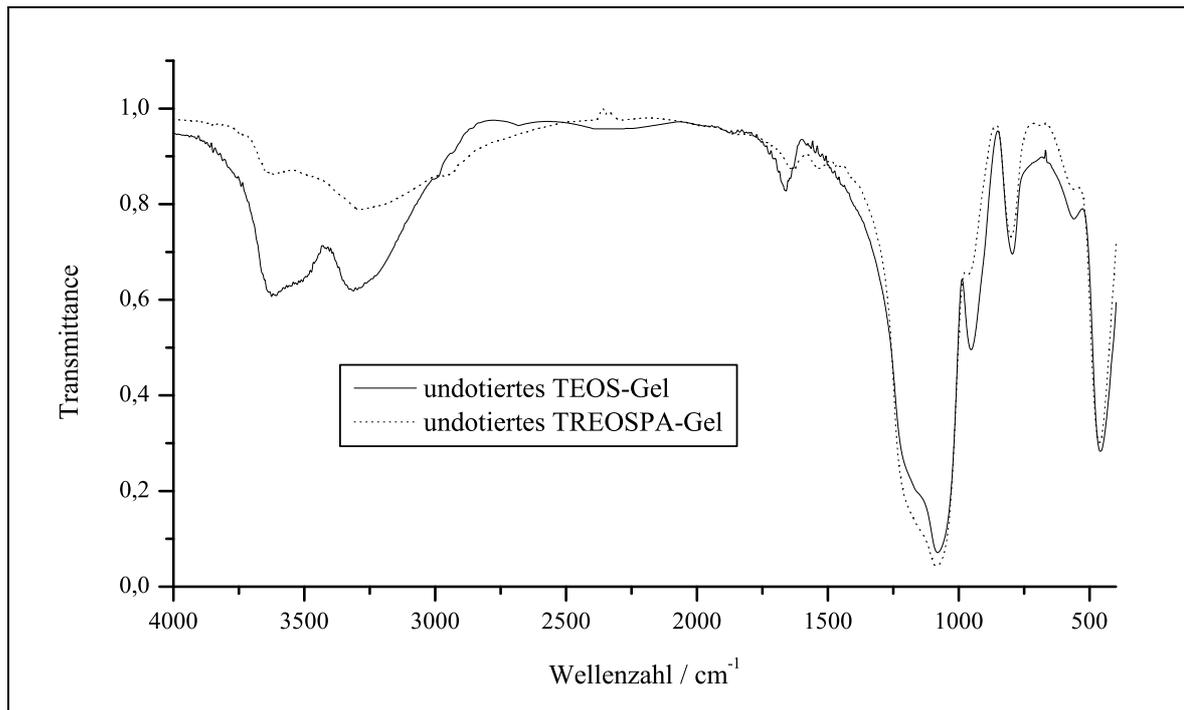


Abb. 5.14: IR-Spektren eines undotierten TEOS- und eines undotierten TEOS/TREOSPA-Gels

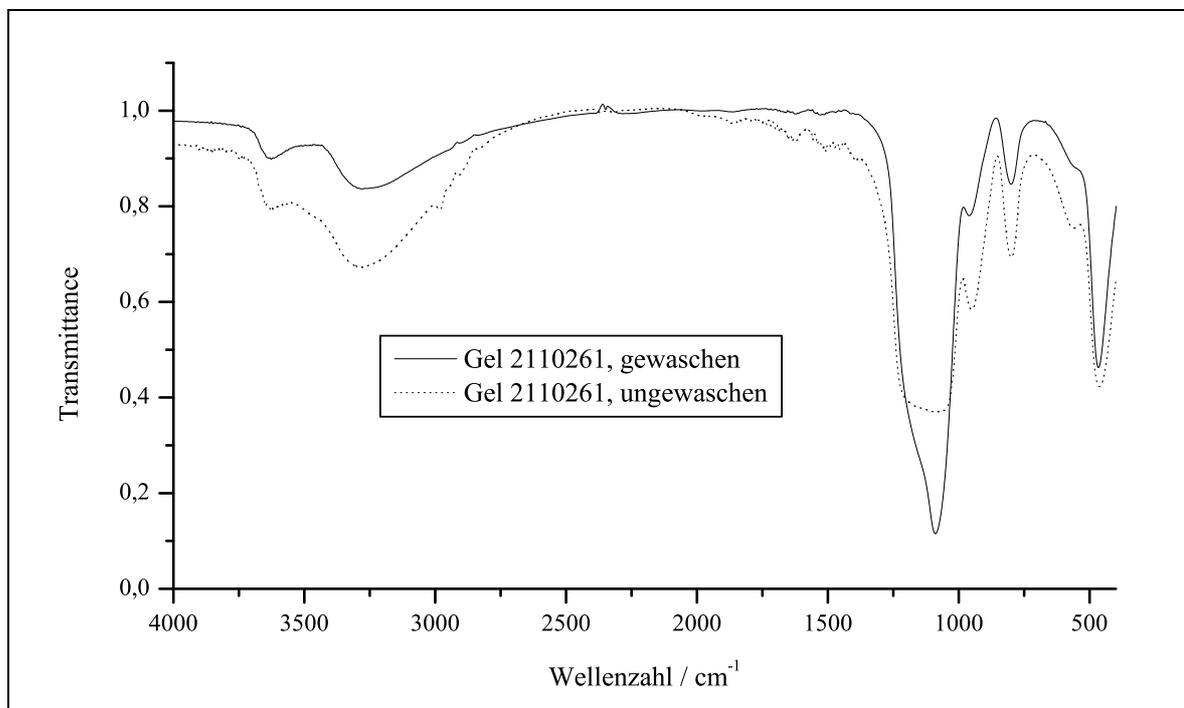


Abb. 5.15: IR-Spektren eines mit  $\text{Cu}^{2+}$  dotierten TEOS/TREOSPA-Gels (— gewaschen, ... ungewaschen)

**Tabelle 5.2:** Typische Bandenlagen für SiO<sub>2</sub> (aus [79])

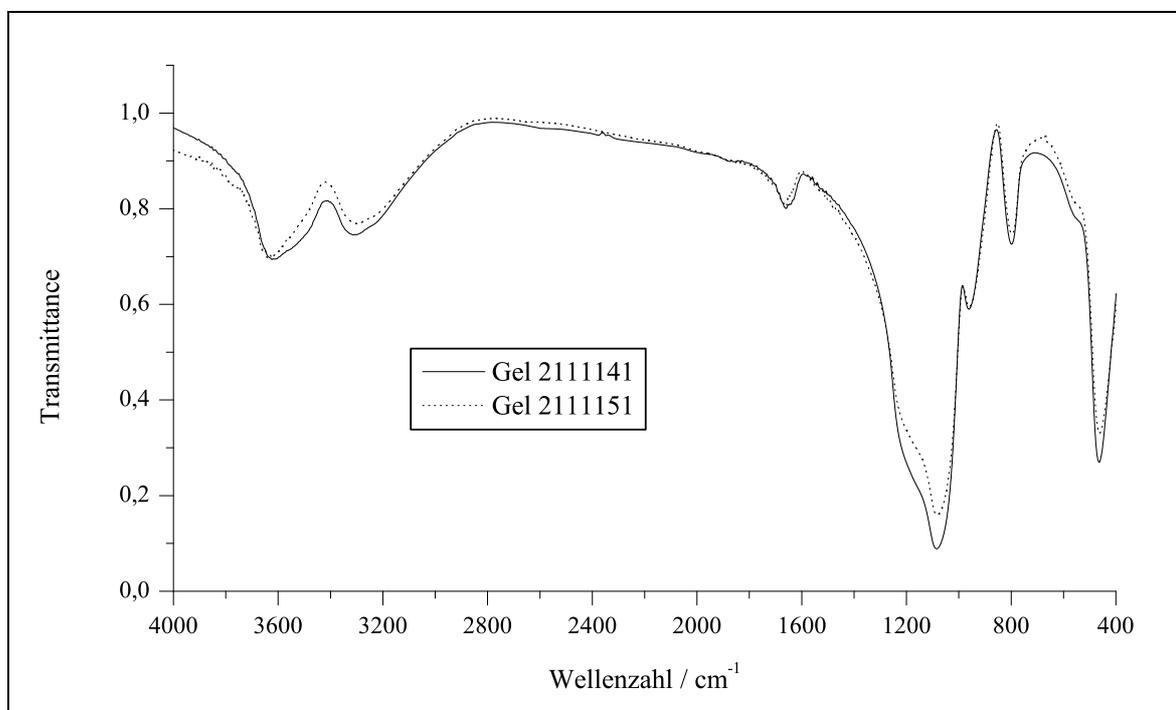
	Si-O (as)	Si-O (s)	O-H	weitere
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	1070–1100	$\sim 800$	3380, 3748	450, 1860, 1970

der Si-O-Gruppe zugeordnet werden. Ebenso treten je eine Bande bei  $798 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_s$ ) und eine Bande bei  $460 \text{ cm}^{-1}$  auf.

Daneben tritt in den meisten Spektren auch noch eine Bande bei  $960 \text{ cm}^{-1}$  auf, die teilweise von der intensiven „1080“-Bande überlagert wird. Diese Bande gehört zu den Deformationsschwingungen äußerer Si-O<sup>-</sup>-Gruppen.

Außerdem treten in allen Spektren zwei breite Banden im „OH-Bereich“ ( $3000\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die Intensität der bei größeren Wellenzahlen auftretenden OH-Bande ist vor allem dann hoch, wenn in den Spektren der Proben auch eine Bande bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  auftritt. Diese beiden Banden bei  $3625 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  stammen von noch in den Poren haftendem Wasser, während die Bande bei  $3300 \text{ cm}^{-1}$  zu den Valenzschwingungen der  $\equiv\text{SiO-H}$ -Oberflächengruppen gehört.

Der Anteil an organischen Resten ist in den von mir hergestellten Gelen wahrscheinlich zu gering, um z.B. CH- ( $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ ) oder NH-Banden eindeutig erkennen zu können. Deshalb sind auch nur sehr geringe Differenzen in den Spektren der vermessenen Proben sichtbar und keine Aussagen über Anzahl und Anordnung der organischen Gruppen möglich.

**Abb. 5.16:** IR-Spektren von zwei mit Cu<sup>2+</sup> dotierten TMOS/TMOSPA-Gelen

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses bei der Herstellung von amorphem  $\text{SiO}_2$  aus Siliziumalkoxiden mit Hilfe von rheologischen Messungen untersucht. Am Beispiel der Hydrolyse von TEOS in einer Alkohol/Wasser-Mischung und der anschließenden Kondensation der Kieselsäuremonomere wurde in einem großem pH-Bereich der Einfluss des pH-Wertes auf die Kinetik des Prozesses und die Eigenschaften der entstehenden Xerogele bestimmt und diskutiert.

Es zeigte sich, dass der pH-Wert eine wesentliche Rolle im Sol-Gel-Prozess spielt. Durch ihn werden sowohl die Kinetik der Hydrolyse- als auch die der Kondensationsreaktion beeinflusst. Dies zeigt sich z. B. in der starken pH-Abhängigkeit der Gelzeit mit einem ausgeprägten Minimum bei einem  $\text{pH} \approx 5$ . Die Gelzeit wurde durch Oszillationsmessungen als die Zeit bestimmt, bei der sich Speicher- und Verlustmodul schneiden.

Die gemessenen Viskositäts-Zeit-Verläufe wurden mit einem Mathematica-Programm an ein Modell von Vogelsberger zur isothermen Keimbildung angepasst. Eine Verbesserung des Modells wurde erreicht, indem die für den Zusammenhang zwischen Solpartikelmenge und Viskosität benutzte lineare Abhängigkeit nach Einstein durch die Mooney-Gleichung ersetzt wurde.

Außerdem wurde zur Interpretation der gemessenen Viskositäts-Zeit-Kurven auch ein Modell angewendet, welches neben der keimbildenden Substanz auch die Anwesenheit eines Inertstoffes berücksichtigt. Es zeigte sich, dass bei den experimentell vorliegenden Bedingungen (hohe Übersättigung) die Unterschiede zwischen beiden Modellen (**mit** und **ohne** Inertstoff) sehr gering sind.

Die bei der Auswertung der gemessenen Viskositäts-Zeit-Kurven erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Kondensation zeigen ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert der Reaktionsmischung mit einem Minimum in der Nähe des p.z.c. und einem Maximum in der Nähe von  $\text{pH} = 5$ .

Diese experimentell gefundene pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_f$  lässt sich gut mit dem in Kapitel 3.4 vorgestellten Modell beschreiben, welches schon zur Inter-

pretation von Löseversuchen eingesetzt wurde.

Desweiteren wurde auch untersucht, welchen Einfluss die Zugabe von Salzen, die Ionen verschiedener katalytisch interessanter Elemente enthalten, auf die Kinetik des Sol-Gel-Vorganges haben. Dazu wurden die dotierten Reaktionsmischungen rheologisch und EPR-spektroskopisch untersucht. Außerdem erfolgte eine Charakterisierung der Xerogele aller gewaschenen, dotierten Proben mit Hilfe von Sorptionsmessungen, der EPR-Spektroskopie und Oberflächenladungsdichtemessungen, um zu sehen, ob und wie die Fremdionen in das  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk eingebaut werden.

Dotierungen mit den Salzen  $\text{VOSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  zeigen bei den verwendeten Konzentrationen keinen deutlichen Einfluss auf den Sol-Gel-Prozess. Die gemessenen Viskositäts-Zeit-Kurven entsprechen denen von undotierten Proben bei gleichem pH-Wert. Die EPR-Spektren der dotierten Proben ändern sich trotz starker Zunahme der Gesamtviskosität während des Sol-Gel-Prozesses nicht, da es zu keiner Wechselwirkung zwischen den EPR-aktiven Ionen dieser Salze und den Sol-Partikeln kommt. Erst während des Trocknens wird eine Immobilisierung der EPR-Sonden beobachtet. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen sind aber nicht sehr stark, so dass beim anschließenden Waschen die Ionen von der Probe entfernt werden können. Die gewaschenen und getrockneten Xerogele dieser Proben zeigen keine Signale im EPR-Spektrum.

Dass die Dotierungen keinen oder einen nur sehr geringen Einfluss auf den Sol-Gel-Prozess und damit auch auf die entstehenden Endprodukte haben, zeigt sich auch bei der Untersuchung der gewaschenen und getrockneten Proben mit Hilfe von Sorptionsmessungen. So unterscheiden sich dotierte und undotierte Proben nicht in ihrer Oberflächenmorphologie, wenn sie unter denselben Synthese-Bedingungen (gleicher pH, gleiche Temperatur) hergestellt wurden.

Zu einem Einbau der  $\text{VO}^{2+}$ - bzw.  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen kommt es auch bei der Herstellung von NaWG-Gelen nicht. Sowohl das rheologische Verhalten während des Sol-Gel-Übergangs als auch die Ergebnisse der Sorptionsmessungen an den Xerogelen unterscheiden sich nicht zwischen dotierten und undotierten Proben.

Die Zugabe von VOTIP zu einer TEOS-Reaktionsmischung führt dagegen zu Wechselwirkungen zwischen den sich bildenden  $\text{V}^{4+}$ -Spezies und den Solpartikeln vor dem Trocknen. So entsprechen die gemessenen EPR-Spektren schon vor Erreichen des Gelzeitpunktes denen von immobilisierten  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen. Nach dem Trocknen unterscheiden sich die bei diesem Experiment gebildeten  $\text{V}^{4+}$ -Spezies aber nicht mehr von denen der mit  $\text{VOSO}_4$  dotierten TEOS-Proben, was sich im durchgeführten Befeuchtungsexperiment zeigt (Abb. 4.20).

Zu Wechselwirkungen zwischen den wachsenden Partikeln und den EPR-aktiven Sondenmolekülen kommt es auch, wenn man den Sol-Gel-Prozess in modifizierten TEOS-Mischungen untersucht. Als Sonde fungierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, die TEOS-Mischung wurde durch die Zugabe von TREOSPA modifiziert. Durch die Zugabe dieser Substanz besitzen die wachsenden Sol-Partikel an ihrer Oberfläche nicht nur  $\equiv\text{Si-OH}$  sondern auch  $\equiv\text{Si-R-NH}_2$  Gruppen.

An diesen Gruppen können die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen gebunden werden. Damit ist dann eine EPR-spektroskopische Verfolgung des Sol-Gel-Prozesses möglich. So entspricht das EPR-Spektrum einer solchen, frisch gelierten Probe im Gegensatz zu den nicht modifizierten Proben einem Pulverspektrum unbeweglicher  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, wie es z.B. in gefrorenen Lösungen beobachtbar ist.

Da es zwischenzeitlich zu einem Verschwinden des EPR-Signals kommt, ist eine kontinuierliche Verfolgung des Sol-Gel-Übergangs in diesen Reaktionsmischungen mit Hilfe der EPR-Spektroskopie nicht möglich. Die zeitabhängige Veränderung der EPR-Gesamtintensität kann gut mit einem einfachen kinetischen Modell beschrieben werden. Dieses Modell führt die Abnahme der Intensität auf die Bildung von Dimeren und die Zunahme auf Synäresis-Prozesse zurück und bietet sowohl für die untersuchten modifizierten TEOS- als auch für die TMOS-Systeme eine gute theoretische Beschreibung der gemessenen Intensitäts-Zeit-Verläufe.

# Anhang A

## Abkürzungen

Um die Lesbarkeit einzelner Abschnitte zu erhöhen, wurden oft vorkommende Begriffe durch Abkürzungen bzw. Synonyme ersetzt. Ich habe versucht jede Abkürzung bei ihrer ersten Verwendung im Text zu definieren bzw. zu erklären. Als zusätzliche Hilfe soll die folgende Tabelle dienen.

Abkürzung	Erklärung
BET-OF	BET-Oberfläche
DPPH	<b>D</b> iphenyl <b>p</b> ikryl <b>h</b> ydrazyl
Et	Ethyl (z.B. EtOH = Ethanol)
LST	liquid <b>s</b> olid <b>t</b> ransition
NaWG	Natronwasserglas
p.z.c.	<b>p</b> oint of <b>z</b> ero <b>c</b> harge
RT	Raumtemperatur
t <sub>G</sub>	Gelzeit
t <sub>R</sub>	Reaktionszeit
TEMPO	2,2,6,6- <b>T</b> etramethyl <b>p</b> iperidin-1- <b>o</b> xyl
TEMPOL	4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
TEOS	<b>T</b> etraethyl <b>o</b> rthosilikat
TMOS	<b>T</b> etramethyl <b>o</b> rthosilikat
TMOSPA	3-( <b>T</b> rimethoxysilyl)- <b>p</b> ropylamin
TREOSPA	3-( <b>T</b> riethoxysilyl)- <b>p</b> ropylamin
VOTIP	Vanadyltriisopropylat

## Anhang B

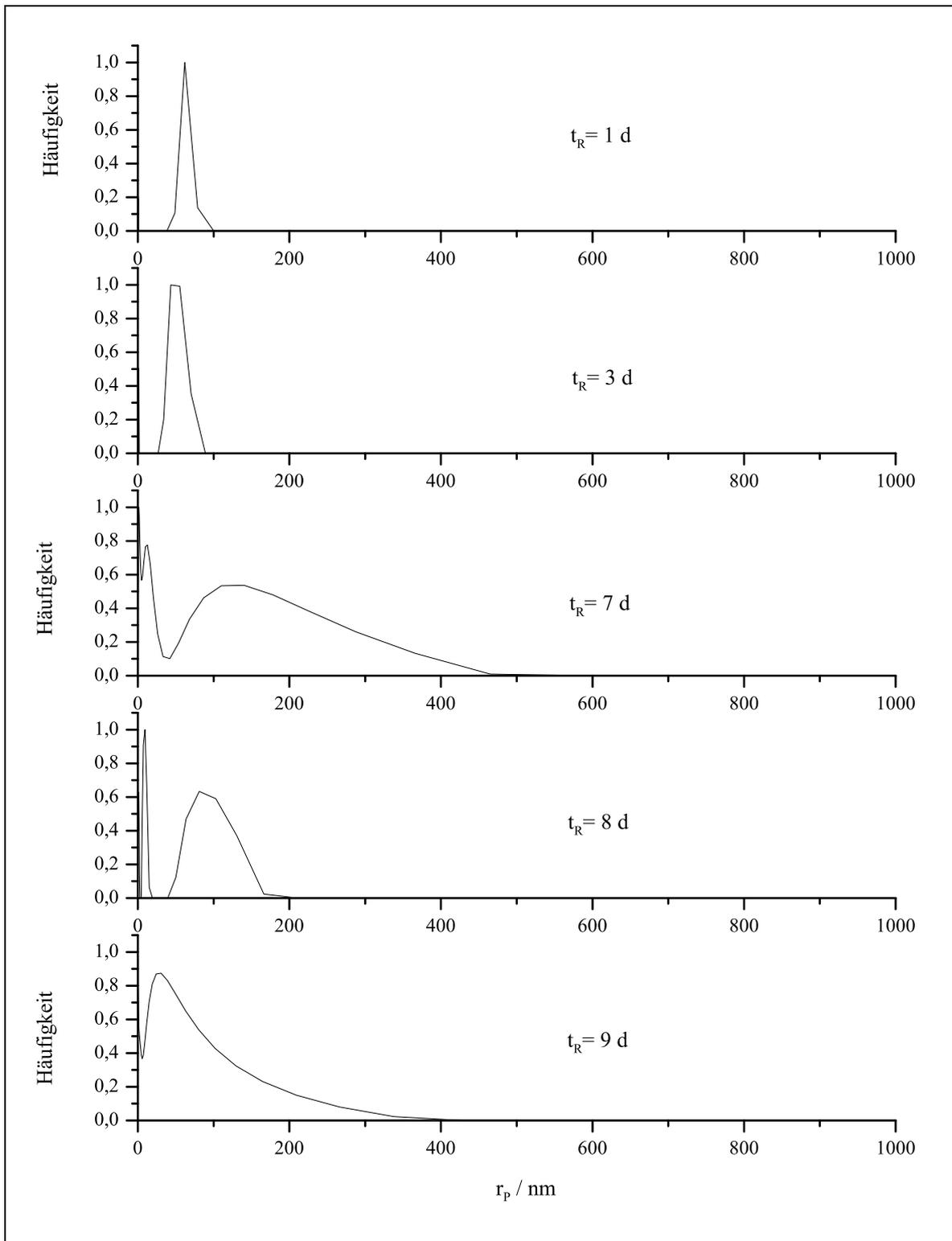
# Streulichtmessung

Um endgültig entscheiden zu können, ob wirklich das Partikelwachstum und nicht nur die Vernetzung zum Viskositätsanstieg führen, ist es sinnvoll, Viskosität und Teilchenvergrößerung parallel zu untersuchen.

Deshalb wurde der Versuch unternommen, den Sol-Gel-Prozess neben den rheologischen und EPR-spektroskopischen Messungen auch mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung (DLS) zu verfolgen. Dazu wurde ein undotiertes TEOS-Gel zu verschiedenen Reaktionszeiten im ALV-NIBS, einem Partikelgrößenanalyzer der Firma ALV-Laser Vertriebsgesellschaft m.b.H., vermessen.

Bei dieser Untersuchung wird die Probe mit kohärentem Licht (Laser) bestrahlt und in sehr kurzen zeitlichen Abständen die Intensität des rückgestreuten Lichts unter einem festen Winkel von  $173^\circ$  registriert. Durch die Diffusion der Teilchen verändert sich die Streulichtintensität. Wertet man die gemessenen Streulicht-Zeit-Zusammenhänge mittels Korrelationsrechnungen aus, so kann man bei bekannter Viskosität einen Partikelradius bzw. eine Partikelradienverteilung erhalten. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. B.1 dargestellt.

Ein stetiger Anstieg des mittleren Partikelradius, wie er nach den theoretischen Vorstellungen stattfinden sollte, wird nicht beobachtet. Wahrscheinlich sind die dynamischen Streulichtmessungen nicht geeignet den Sol-Gel-Prozess zu verfolgen, da insbesondere im fortgeschrittenen Stadium Bedingungen vorliegen (hohe Probenkonzentration), die für eine solche Untersuchung ungeeignet sind [80].



**Abb. B.1:** Ergebnis der Streulichtmessungen am ALV:  
 Partikelradius ( $r_P$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ( $t_R$ ) für ein undotiertes TEOS-Gel ( $T=40^\circ\text{C}$ )

# Literaturverzeichnis

- [1] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, New York (1979)
- [2] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 47–64 (1982)
- [3] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 45–59 (1984)
- [4] L.C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 227–248 (1985)
- [5] R. Fuchs, Diplomarbeit, Jena (1997)
- [6] B. Müller, G. Rudakoff, S. Luthardt, *Wiss. Ztschr. FSU Jena Naturwiss. R.*, **37**, 921–930 (1988)
- [7] A. Seidel, Dissertation, Jena (1995)
- [8] B.D. Kay, R.A. Assink, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 112–122 (1988)
- [9] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705–5712 (1950)
- [10] M. Yamane, S. Inoue, A. Yasumori, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 13–21 (1984)
- [11] J.B. Blum, J.W. Ryan, *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 221–226 (1986)
- [12] J.L. Lippert, S.B. Melpolder, L.M. Kelts, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 139–147 (1988)
- [13] M.T. Harris, R.R. Brunson, C.H. Byers, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 397–403 (1990)
- [14] S.Y. Chang, T.A. Ring, *J. Non-Cryst. Solids*, **147&148**, 56–61 (1992)
- [15] W. Vogelsberger, T. Hoyer, J. Opfermann, *Zeitschrift f. Phys. Chemie*, **175**, 81–90 (1992)
- [16] W. Vogelsberger, J. Opfermann, U. Wank, H. Schulze, G. Rudakoff, *Colloids and Surfaces*, **78**, 99–108 (1993)
- [17] V. Geyer, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids*, **149**, 196–202 (1992)

- [18] R. Facht, M. Müller, H. Bürger, A. Kriltz, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, **71**, 243–246 (1998)
- [19] G. Westin, Dissertation, Stockholm (1994)
- [20] S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 388–393 (1988)
- [21] A.E. Stiegmann, H. Eckert, G. Plett, S.S. Kim, M. Anderson, A. Yavrouian, *Chem. Mater.*, **5**, 1591–1594 (1993)
- [22] H. Herrig, R. Hempelmann, *Materials Letters*, **27**, 287–292 (1996)
- [23] D.C.M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli, A. Baiker, *Chem. Mater.*, **8**, 734–745 (1996)
- [24] U. Klett, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, **238**, 45–50 (1998)
- [25] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 84–97 (1987)
- [26] A.M. Buckley, M. Greenblatt, *J. Non-Cryst. Solids*, **146**, 97–110 (1992)
- [27] G. Cordoba, R. Arroyo, J.L.G. Fierro, M. Viniegra, *J. Solid State Chem.*, **123**, 93–99 (1996)
- [28] N. Abidi, B. Deroide, J.V. Zanchetta, D. Bourret, H. Elmkami, P. Rumori, *Phys. Chem. Glasses*, **37**, 149–154 (1996)
- [29] S.R. Ramanan, D. Ganguli, *J. Non-Cryst. Solids*, **212**, 299–302 (1997)
- [30] P. Sujatha Devi, D. Ganguli, *J. Non-Cryst. Solids*, **240**, 50–54 (1998)
- [31] L.D. Bogomolova, V.A. Jachkin, N.A. Krasil'nikova, *J. Non-Cryst. Solids*, **241**, 13–26 (1998)
- [32] M.G. Ferreira da Silva, *J. Sol-Gel Science and Techn.*, **13**, 987–990 (1998)
- [33] H. Böttcher, *J. Prakt. Chem.*, **342(5)**, 427–436 (2000)
- [34] D. Weipert, H.-D. Tscheuschner, E. Windhab, *Rheologie der Lebensmittel*, Hamburg (1993)
- [35] H.H. Winter, M. Mours, *Advances in Polymer Science*, **134**, 165–234 (1997)
- [36] U. Bindrisch, Rheologische Charakterisierung der Gelbildung, in Utschick, H. (Hrsg.): Anwenderseminar Dynamisch-Mechanische Analyse und Rheologie Würzburger Tage 1999
- [37] W. Vogelsberger, A. Seidel, T. Breyer, *Langmuir*, **18**, 3027–3033 (2002)

- [38] G. Schramm, Einführung in die praktische Viskosimetrie, Karlsruhe (1981)
- [39] J. Marx, R. Lischewski, R. Schnabel, F. Aspel, H. Böttcher, *J. Sol-Gel Science and Techn.*, **13**, 89–94 (1998)
- [40] H.H. Winter, F. Chambon, *J. Rheol.*, **30**, 367–382 (1986)
- [41] P. Ågren, J.B. Rosenholm, *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 45–52 (1998)
- [42] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Boston (1990)
- [43] W. Vogelsberger, M. Beck, M. Fritsche, F. Mäurer, *Z. Phys. Chem.*, **175**, 201–208 (1992)
- [44] W. Vogelsberger, *Z. Phys. Chem.*, **215**, 1099–1120 (2001)
- [45] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911)
- [46] J. Opfermann, Computerprogramm: Nonlinear Parameter Estimation V. 4/94, Jena (1994)
- [47] R. Roscoe, *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 267 (1952)
- [48] R.St.J. Manley, S.G. Mason, *Can. J. Chem.*, **32**, 763–767
- [49] M. Mooney, *J. Colloid Sci.*, **6**, 162–170 (1951)
- [50] W. Vogelsberger, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11559–11565 (2001)
- [51] F. Roelofs, Diplomarbeit, Jena (2002)
- [52] S. Wolfram, Das Mathematica-Buch: Mathematica Version 3, 3. Auflage, Addison-Wesley-Longman, Bonn-Paris (1997)
- [53] M. Löbbus, W. Vogelsberger, J. Sonnefeld, A. Seidel, *Langmuir*, **14**, 4386–4396 (1998)
- [54] W. Vogelsberger, M. Löbbus, J. Sonnefeld, A. Seidel, *Colloids Surfaces A*, **159**, 311–319 (1999)
- [55] P.M. Dove, S.F. Elston, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 4147–4156 (1992)
- [56] J.J. Mazer, J.V. Walther, *J. Non-Cryst. Solids*, **170**, 32–45 (1994)
- [57] D. Kivelson, S. Lee, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5746–5754 (1982)
- [58] A. Carrington, A.D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, New York (1967)
- [59] S. Banerjee, G.K. Trivedi, *J. Sci. Ind. Res.*, **54**, 623–636 (1995)
- [60] L.A. Bljumenfeld, W.W. Wojewodski, A.G. Semjonow, Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie, Leipzig (1966)

- [61] R. Kirmse, J. Stach, ESR-Spektroskopie Anwendungen in der Chemie, Berlin (1985)
- [62] D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1094–1106 (1960)
- [63] A.N. Kuznetsov, A.M. Wasserman, A.U. Volkov, N.N. Korst, *Chem. Phys. Letters*, **12**, 103–106 (1971)
- [64] A. Shames, O. Lev, B. Iosefzon-Kuyavskaya, *J. Non-Cryst. Solids*, **175**, 14–20 (1994)
- [65] W. Weng, Z. Ding, Y. Mao, F. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids*, **147&148**, 102–105 (1992)
- [66] T. Breyer, F.W. Breitbarth, W. Vogelsberger, *Bulletin Pol. Academy Sciences Chem.*, **48**, 325–336 (2000)
- [67] G. Trimmel, U. Schubert, *J. Non-Cryst. Solids*, **296**, 188–200 (2001).
- [68] A. Klonkowski, C. Schlaepfer, *J. Non-Cryst. Solids*, **129**, 101–108 (1991)
- [69] A. Klonkowski, T. Widernik, B. Grobelna, W. Jozwiak, H. Proga, E. Szubiakiewicz, *J. Sol-Gel Science and Techn.*, **20**, 161–180 (2001)
- [70] P. Peigneur, J.H. Lunsford, W. Wilde, R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1179–1187 (1977)
- [71] S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309–319 (1938)
- [72] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723–32 (1940)
- [73] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373–380 (1951)
- [74] M. Löbbus, Diplomarbeit, Jena (1996)
- [75] J. Sonnefeld, A. Göbel, W. Vogelsberger, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 926–931 (1995)
- [76] P. Schindler, H.R. Kamber, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1781–86 (1968)
- [77] J. Sonnefeld, M. Löbbus, W. Vogelsberger, *Colloid Surf. A*, **195**, 215–225 (2001)
- [78] J. Sonnefeld, Habilitation, Jena (1999)
- [79] B. Truckenbrodt, Dissertation, Jena (1996)
- [80] ALV-NIBS/HPPS Benutzerhandbuch, V. 1.2, Langen (2000)

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei meinem Betreuer Prof. Dr. W. Vogelsberger für die interessante Aufgabenstellung und die vielen hilfreichen Diskussionen bedanken.

Daneben danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des Instituts für Physikalische Chemie, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich dabei Herrn Dr. F.W. Breitbarth für die ideelle und praktische Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der EPR-Messungen. Außerdem möchte ich mich auch bei Herrn Dr. A. Seidel, einem ehemaligen Mitglied unserer Arbeitsgruppe, für seine vielen Ratschläge und Hinweise zu den rheologischen Messungen bedanken. Für die helfenden Ratschläge zu den Oberflächencharakterisierenden Messungen möchte ich Herrn Dr. J. Sonnefeld danken.

Frau Dr. D. Berg, Frau B. Magnus, Herrn Dipl.-Chem. H. Knoll, Herrn Dipl.-Chem. F. Roelofs und Frau M. Preuße, sowie meinen ehemaligen Arbeitskolleginnen Frau E. Fiedler und Frau S. Heyer danke ich für die angenehme Zusammenarbeit.

Ganz besonderers danke ich meiner Frau Anja für die stete Unterstützung und die viele Geduld während der Anfertigung dieser Arbeit.

## Lebenslauf

Name	Tilo Breyer
Geburtstag	10. September 1972
Geburtsort	Haldensleben
Familienstand	verheiratet
09/1979–08/1987	Polytechnische Oberschule Beelitz
09/1987–07/1991	Gymnasium „Am Weinberg“ Kleinmachnow Abschluss: Abitur
10/1991–09/1992	Wehrdienst
10/1992–08/1997	Chemie-Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena Abschluss: Diplom-Chemiker
seit 10/1997	wiss. Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der FSU Jena

Jena, 11.12.2002

## **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Jena, 11.12.2002