



Dissertation

**Vom Single-Source-Precursor zu organisch modifizierten
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxiden**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

unter der Leitung von
o.Univ.Prof. Dr. Ulrich Schubert

am Institut für Materialchemie (165)
eingereicht an der Technischen Universität Wien,
Fakultät Technische Chemie

von
Mag. Ulrike Bauer
Matr.Nr. 9526551
Oberegging 24
3373 Kimmelbach

Datum



Unterschrift

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Schubert danken, der es mir ermöglichte in seiner Gruppe mitzuwirken und mir in meinem Handeln einen sehr großen Freiraum überließ. Besonderer Dank gilt meinem wissenschaftlichen Gewissen Dr. Michael Puchberger, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand und einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit leistete. Weiters danke ich herzlich Frau Dr. Viktoria Torma, deren großes Engagement einerseits zu einer Vielzahl von interessanten Diskussionen führte und andererseits zum Gelingen der SAXS-Untersuchungen. Großer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Herwig Peterlik, der die Durchführung der SAXS-Messungen ermöglichte, weiters Frau Univ.Doz. Dr. Nicola Hüsing und Herrn Univ.Doz. Dr. Guido Kickelbick, die stets ein offenes Ohr für alle Belange hatten. Ich danke Herrn Dr. Michael Sulyok für die Durchführung der Festphasenextraktionen. Besonderer Dank gebührt den Kollegen Mag. Helmut Fric, Mag. Myhedin Jupa, DI Dieter Rutzinger, Mag. Rene Kogler, Mag. Claudia Visinescu und DI Christina Fritscher, die mich während meiner Schwangerschaft tatkräftig unterstützten und mir gegebenenfalls den Zugang zu den Laborräumen verweigerten. Dank gilt auch den Studenten Pol Besenius und Alex Stolar, die im Rahmen ihrer Praktika einige Experimente für mich durchführten. Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe, in alter und neuer Formation, für das stets gute Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft: Dr. Josef Bauer, DI Doris Brandhuber, Thomas Gallauner, Dr. Silvia Gross, meinem Laborkollegen DI Dieter Holzinger, Dr. Beatrice Launay, Dr. Urska Lavrencic-Stangar, Dr. Olga Metelkina, Dr. Ivan Mijatovic, Dr. Bogdan Moraru, DI Christina Raab, Dr. Wolfgang Rupp, Dr. Dietmar Sturmayer, DI Slavica Stankic, Dr. Frank Stöhr, DI Ralf Supplit, Dr. Susan M. Thompson, einschließlich dem festen Personal Doris Eibinger, DI Walter Grimm, Melitta Kirl, Rupert Kleinl, Isabella Kochmann und ARat Ing. Harald Schauer. Ich möchte allen danken, die in welcher Form auch immer zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, vor allem meinen Eltern Cäcilia und Rudolf Haubenberger, die mir das Studium ermöglichten und mich sowohl finanziell als auch emotional unterstützten. Danken möchte ich meinen Schwiegereltern Mag. Friederike und Ing. Friedrich Bauer, die mich stets mit offenen Armen aufnahmen und positiv motivierten.

Aus großer Dankbarkeit widme ich diese Arbeit meinem lieben Mann Fritz und unserer gemeinsamen Tochter Isabella. Sie spornten mich an und gaben mir die nötige Kraft mein Studium zu beenden.

Abkürzungen

OTH-H	3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on Enol- und Ketoform
OTH	3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on koordinierte Form
TEOS	Tetraethoxysilan
CCA	Cluster-Cluster-Aggregation
CPA	Cluster-Partikel-Aggregation

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
1	Mischoxid $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	2
1.1	Ein vielseitiges Material	2
2	Herstellung des Mischoxids $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ über den Sol-Gel-Prozess	5
2.1	Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses	5
2.2	Herstellungsmethoden - Literaturüberblick	9
3	Modifikation der Ausgangsverbindung	11
3.1	Substitution mit Chelatliganden	11
3.2	Single-Source-Precursoren	12
4	Der Aufbau des Netzwerks	13
5	Aufgabenstellung	19
2	Diskussion	21
1	Single-Source-Precursor	21
1.1	Vorstufe der Materialienherstellung	21
1.2	Vergleich IR-Spektroskopie	36
2	Herstellung der Materialien	38
2.1	Voruntersuchungen	38
2.2	Herstellung der Materialien- TOAl/1-Serie	40
2.2.1	Verfolgung des Sol-Gel Prozesses mittels MAS NMR	41
2.3	Herstellung der Materialien - TOAl/2-Serie	43

INHALTSVERZEICHNIS

2.4	Herstellung der Materialien - TOA1/3-Serie	44
2.5	Herstellung der Materialien - TOA1/4-Serie	44
3	Aufbau der Materialien	45
3.1	Untersuchungen mittels MAS NMR	45
3.2	Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie	48
3.3	Äußere Erscheinungsform und Dichte der Materialien	53
3.3.1	Stickstoffsorptionsmessungen	54
4	Röntgenkleinwinkelstreuung	56
4.1	Auswertung	57
4.2	Precursor-Lösung	59
4.3	Herstellung der Materialien	60
4.3.1	Herstellung der Materialien - TOA1011/1	60
4.3.2	Herstellung der Materialien - TOA1111/1	65
4.3.3	Herstellung der Materialien - TOA1211/1	66
4.3.4	Einfluss von TEOS	68
4.3.5	Einfluss von OTH-H	70
4.3.6	Einfluss des Katalysators	72
4.3.7	Aero- und Xerogele	73
5	Festphasenextraktion	74
3	Experimente	78
1	Allgemeine Methoden	78
1.1	Analytische Untersuchungen	78
1.2	Ausgangsverbindungen	78
1.2.1	Darstellung von 3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan- 2-on (OTH-H)	79
2	Die Vorstufen des 1-Komponentensystems	81
2.1	Untersuchungen mittels NMR	81
2.1.1	NMR-Daten von OTH-H/Al(O ^o Bu) ₃ (1:1)	81

INHALTSVERZEICHNIS

2.1.2	NMR-Daten von OTH-H/Al(O ^s Bu) ₃ (2:1)	82
2.1.3	NMR-Daten von OTH-H/Al(O ^s Bu) ₃ (10:1)	82
2.1.4	NMR-Daten von OTH-H/Natriummethanolat (10:1)	82
2.2	Untersuchungen mittels MAS-NMR	82
2.2.1	MAS NMR-Daten der Vorstufen	82
2.2.2	Verfolgung des Sol-Gel-Prozesses	83
2.3	Untersuchungen mittels IR	84
3	Darstellung gemischt oxidischer Materialien	84
3.1	Voruntersuchungen	84
3.1.1	Al(O ^s Bu) ₃ :Acetylaceton:Propyltrimethoxysilan (1:1:1)	84
3.1.2	Al(O ^s Bu) ₃ :2-Butanon:Propyltrimethoxysilan (1:1:1)	84
3.1.3	Al(O ^s Bu) ₃ :Propyltrimethoxysilan (1:1)	85
3.2	Herstellung der TOAl-Gele	85
3.2.1	Herstellung der TOAl/1-Gele	85
3.2.2	Herstellung der TOAl/2 - Gele	86
3.2.3	Modifikation der Gel-Herstellung - Alkoxidaustausch	86
3.2.4	Modifikation der Gel-Herstellung - H ₂ O statt wässriger Base	87
3.3	Trocknung	87
3.3.1	Überkritische Trocknung	87
3.3.2	Unterkritische Trocknung	87
4	Daten zur Schrumpfung, makroskopischen Dichte und Erscheinung der Materialien	88
5	Chemische Zusammensetzung der Materialien	88
5.1	Untersuchungen mittels MAS NMR	88
5.2	Untersuchungen mittels IR	88
6	Struktureller Aufbau	88
6.1	Stickstoffsorptionsmessungen	88
6.2	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	91

INHALTSVERZEICHNIS

6.2.1	Messdurchführung	91
6.2.2	Herstellung der Proben	92
6.2.3	Auswertung	93
7	Festphasenextraktion	95
7.1	Probenvorbereitung	95
7.2	Auswertung	97
4	Zusammenfassung	98
	Abbildungsverzeichnis	105
	Tabellenverzeichnis	107
	Literaturverzeichnis	108
	Lebenslauf	112

Kurzfassung

Aus einem neuartigen Single-Source-Precursor, bestehend aus einem substituierten β -Diketon 3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H) und Aluminium-tri-sek-butoxid, wurden organisch modifizierte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mischoxide produziert. Es erfolgte eine umfassende Charakterisierung der Materialien mittels NMR, MAS-NMR, IR-Spektroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung, wobei besonderes Interesse dem Erhalt der Struktur des Single-Source Precursors im Material und der Entstehung des Gelnetzwerks galt.

Mittels NMR, MAS-NMR und IR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass Aluminium-tri-sek-butoxid eine fast vollständige Zersetzung des substituierten β -Diketon in die Zersetzungsprodukte 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon und Essigsäurebutylester bewirkt. 2-Butanol oder ein Überschuss an OTH-H bewirkt ein Aussetzen der Zersetzungsreaktion. Aus diesen Erkenntnissen heraus wurden Materialien nach zwei verschiedenen Arbeitsvorschriften hergestellt, wobei sich diese lediglich in der Umsetzungsreihenfolge unterschieden.

Bei einer Serie wurde Aluminium-tri-sek-butoxid zuerst mit OTH-H umgesetzt und danach weiterverarbeitet, bei der anderen erfolgte zuvor ein Lösen des Aluminiumalkoxids in 2-Butanol und danach der Umsatz mit dem Chelatliganden OTH-H. Zur Hydrolyse wurde generell eine 0,01 molare Ammoniumhydroxidlösung eingesetzt. Mittels MAS-NMR und IR-spektroskopischen Untersuchungen sowohl an den nassen Gelen als auch an den Endmaterialien wurde belegt, dass sich diese beiden Serien in der chemischen Zusammensetzung unterschieden. In den Aero- und Xerogelen der Serie mit gelösten $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ wurde kein Zersetzungsprodukt 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon nachgewiesen.

SAXS-Untersuchungen an nassen Gelen zeigten, dass der strukturelle Aufbau der beiden Serien zumindest bei äquimolaren Mischungen ($\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}$) ident ist. Anhand von zeitaufgelösten SAXS-Experimenten wurde der Verlauf der Gelbildung und der Alterungsprozesse verschiedener Gelzusammensetzungen verfolgt. Die fraktale Dimension der entstandenen Gelnetzwerke umfassen einen Wertebereich von 2,3 bis 2,7. Im Zuge der Alterungsprozesse steigerte sich die fraktale Dimension bei allen Gelen auf 3 und bleibt auch im getrockneten Endmaterial, Aero- bzw. Xerogel erhalten. Aufgrund des hohen D-Werts wird dem Netzwerkswachstum anfangs ein Cluster-Cluster-Aggregationsmechanismus zugeschrieben der während der Alterung in einen Cluster-Partikel-Aggregationsmechanismus übergeht.

Mittels SAXS wurden auch Netzwerksänderungen durch die Erhöhung des Siliziumanteils in Form von OTH-H oder TEOS untersucht.

1 Mischoxid $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

1.1 Ein vielseitiges Material

Der Einsatz von Aluminiumsilikaten für spezielle Anwendungen begann mit den Forschungsarbeiten und Entwicklungen im Gebiet der Sol-Gel-Chemie Ende der sechziger bzw. Anfang der siebziger Jahre des 20. Jahrhunderts. Vor allem die Keramikindustrie entwickelte damals ein großes Interesse an dem relativ jungen Forschungsgebiet, da es einerseits eine Alternative zur herkömmlichen Keramik-Pulver-Methode darstellte und andererseits die Möglichkeit bot hochreine oxidische Materialien herzustellen, die neue Anwendungsgebiete erschlossen. Aluminiumsiliziumoxide sind im Allgemeinen chemisch sehr stabil und weisen neben einer guten Wärmedämmung auch einen sehr hohen elektrischen Widerstand auf. Diese Eigenschaften begründen den Einsatz in vielen unterschiedlichen Gebieten, vorwiegend aber in der Herstellung technischer Keramiken. Aluminiumsilikate finden rege Verwendung in den Spezialdisziplinen der Katalysatorteknik, der Membrantechnik, der Entwicklung von Hochleistungskeramiken für Hochtemperaturanwendungen und Herstellung von Gläsern.

Die Vielseitigkeit des Endmaterials beruht auf dem einfachen Syntheseverfahren und den unzähligen Variationsmöglichkeiten der Reaktionsparameter des *Sol-Gel* Prozesses [7]. Die Materialherstellung erfolgt durch gezielte Hydrolyse von Metallsalzen oder Metallalkoxiden und der Umsetzung zu Metalloxiden. Aus den kolloidal gelösten Metalloxid-Partikeln, dem *Sol*, entsteht ein $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Gelnetzwerk, das durch Trocknung in ein amorphes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxid übergeht. Temperaturbehandlung führt bereits ab 300°C zur Ausbildung von teilkristallinen bzw. kristallinen Strukturen, wobei das

Mischungsverhältnis Aluminium- zu Siliziumoxid eine entscheidende Rolle spielt. Bei sehr heterogenen Mischoxiden mit einem hohen Aluminiumoxidanteil können kristalline Al_2O_3 -Bereiche entstehen, deren Kristallstruktur temperaturabhängig ist.

Neben Aluminiumhydroxid [48], das in den kristallinen Modifikationen Hydrargillit (Gibbsit) $\gamma-Al(OH)_3$ oder Bayerit $\alpha-Al(OH)_3$ vorkommt, tritt Aluminiumhydroxidoxid in Form des Diaspors $\alpha-AlO(OH)$ und Böhmits $\gamma-AlO(OH)$ kristallin auf. Zwischen 400 und 1000°C liegen ausschließlich die instabilen Al_2O_3 -Formen vor. Ab einer Temperatur von 1000°C entsteht Korund $\alpha-Al_2O_3$, das Endprodukt des thermischen Abbaus aller Aluminiumoxide und -hydroxidoxide und die einzige thermodynamisch stabile Al_2O_3 -Modifikation, die sich durch hohe Härte, Wasser-, Säuren- und Basenunlöslichkeit auszeichnet.

Das kristalline Aluminiumsiliziumoxid Mullit ($Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$) [19, 60] entsteht bei einer Mindesttemperatur von ca. 900°C. Die Kristallisation [18] erfolgt entweder direkt aus der amorphen Phase [12], wenn die einzelnen Oxidkomponenten sehr homogen vermischt sind, oder im Falle einer inhomogenen Verteilung über eine Spinell-Phase [3, 13, 25, 26, 65].

Mit Hilfe des Sol-Gel Prozesses ist es möglich das Mischoxid entweder in Form von Partikeln, Fasern, Beschichtungen oder monolithischen Blöcken (Aerogele, Xerogele, Keramiken) darzustellen, siehe Abb.1.1, und ergibt somit eine breite Fächerung dessen Anwendungen.

Eine davon findet man in der Membran- und Filtertechnik. Hier interessiert man sich für poröse Al_2O_3/SiO_2 -Mischoxid-Beschichtungen, die eine große Oberfläche und definierte Porenradien aufweisen. Rein oxidische Membranen sind aufgebaut aus einem grobporigen, mechanisch stabilen Trägermaterial, meist bestehend aus Al_2O_3 oder aus dem Mischoxid Al_2O_3/SiO_2 , das mit einem feinporigen Film beschichtet wird, der das eigentliche Trennvermögen des Filters oder der Membran abhängig von der jeweiligen Porengröße (Mikrofilter 50nm – 1µm, Membranen $\leq 50nm$), bewirkt. Neben den amorphen Aluminiumsilikaten [16] finden auch kristalline Aluminiumsilikate Anwendung, wie zum Beispiel hydrothermal synthetisierte Zeolite [17, 35], die sehr kleine Porenradien aufweisen. Die Vorteile der Aluminiumsilikatfilme allgemein gegenüber Polymermembranen sind ihre hohe Temperaturstabilität, keine Veränderung durch Aufquellen bei Kontakt mit Flüssigkeiten und eine sehr gute Haftung zum Substrat und somit eine hohe Abriebfestigkeit.

Die mechanische Festigkeit des kristallinen Aluminiumsilikats Mullits stellt eine Voraussetzung für den Einsatz als Keramik dar. Besonderes Interesse an diesem Mischoxid wurde in den 80er Jahren geweckt durch die mittels Sol-Gel Prozesses ermöglichte Faserherstellung. Keramische Mullit-Fasern weisen hohe Festigkeiten auf. Der E-Modul einer solchen Faser liegt im Bereich von 138 bis 152 GPa. Die Anwendungsgebiete sind

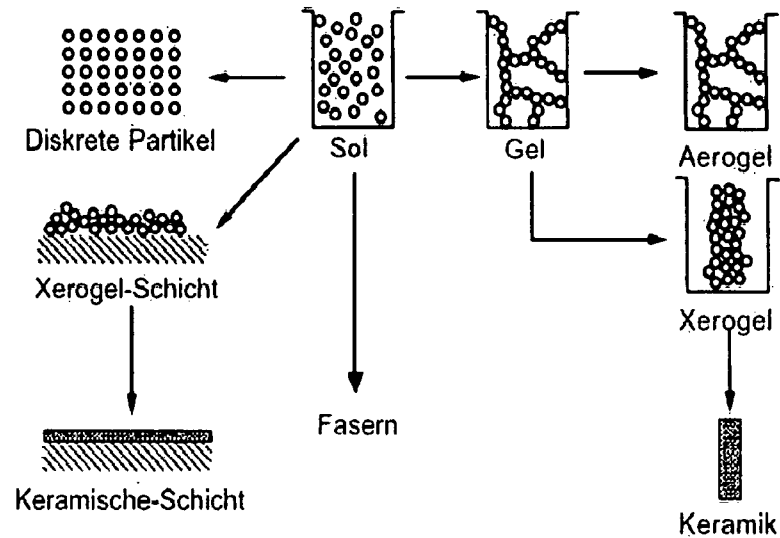


Abbildung 1.1: Produkte des Sol-Gel Prozesses [7]

aufgrund der mechanischen und chemischen Stabilität unbegrenzt. Man setzt sie jedoch vorwiegend als Verstärkungskomponente in Verbundwerkstoffen und zur Herstellung von technischen Textilien für Hochtemperaturanwendungen ein.

Das größte Anwendungs- und Forschungsgebiet für Aluminiumsilikate ist die Katalyse. Das Mischoxid Al_2O_3/SiO_2 [37, 59] wird aufgrund seiner Acidität entweder als Katalysator oder zumindest als Katalysatorträgermaterial für unterschiedlichste Reaktionen [45] eingesetzt. Dieses Material kann je nach Zusatzkomponenten und gewählten Reaktionsbedingungen Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen [59], selektive Oxidationen, Crackreaktionen [1], Polymerisationen und Isomerisierungsreaktionen aktivieren. Al_2O_3/SiO_2 kann in verschiedensten Formen zum Einsatz gelangen, sowohl in kristalliner als auch in amorpher Form. Generell wichtige Eigenschaften für den Katalysator sind hierbei eine homogene Oberfläche, frei von jeglichen Verunreinigungen, große Oberflächen, definierte Porenradienverteilungen, mechanische Stabilität, lange Katalyseaktivitäten und eine möglichst einfache Regenerierung und Herstellung. Unter kristallinen bzw. teilkristallinen Aluminiumsilikat-Katalysatoren versteht man Mullit und hydrothermal synthetisierte Zeolite. Eine Temperaturbehandlung des amorphen Mischoxid über $900^\circ C$ bewirkt eine Kristallisation. Eine spezielle amorphe Aluminiumsilikatform, die in dem Gebiet der Katalyse aufgrund seiner hohen Oberfläche und seiner sehr geringen Dichte Aufsehen erregte, sind *Aerogele*.

Die Anfänge der Materialklasse der Aerogele begründeten die Arbeiten von Nicolaon und Teichner [54] Ende der 70er Jahre, wobei die aller ersten Untersuchungen bereits in den 30er Jahren von Kistler durchgeführt wurden. Kistler [32] schaffte es damals ein Trocknungsverfahren zu entwickeln, mit dem er das filigrane oxidische Netzwerk von Wasserglas zerstörungsfrei unter hohem zeitlichem Aufwand in einen trockenen stabilen Zustand überführte. Von Teichner und Nicolaon wurde dieses Verfahren weiterentwickelt und wesentlich verbessert, so dass man bereits bald neben den rein silikatischen Aerogelen auch die Herstellung von gemischt oxidischen Aerogelen [55] erfolgreich durchführte. Dieser rasche Vorstoss zu gemischt oxidischen Aerogelen begründete sich in dem eigentlichen Forschungsgebiet Teichners Arbeitsgruppe der heterogenen Katalyse. Die aus dem Mischoxid $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ bestehenden Aerogele werden meist noch zusätzlich mit Metallen bzw. Metalloxiden dotiert. Dies kann entweder durch Imprägnierung des fertigen Aerogels mit Metallsalz-Lösungen und anschließender Reduktion erfolgen oder durch Einbau des Metalloxids bereits beim Sol-Gel Prozess. Es existiert eine große Fülle an Aerogelkatalysatoren [45] unterschiedlichster Zusammensetzung. Als Beispiel für solche Katalysatoren möchte ich an dieser Stelle das Mischoxid $\text{NiO}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [15] anführen, das man für Oxidationsreaktionen wie zum Beispiel die Oxidation von Isobutan und Propan zu Aceton verwendet. Das Mischoxidaerogel $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [45], ein Beispiel für eine nachträgliche Imprägnierung des Aerogels, wird als Katalysator für Hydrierungsreaktionen verwendet.

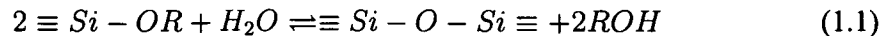
2 Herstellung des Mischoxids $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ über den Sol-Gel-Prozess

2.1 Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses

Für die Herstellung von hochreinem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mischoxid setzt man den Sol-Gel Prozess [7] ein. Als Ausgangsverbindungen, die Precursor, werden neben Metallsalzen vorwiegend Metallalkoxide sowohl der dritten und vierten Hauptgruppe als auch der Übergangsmetalle eingesetzt. Metallalkoxide weisen den Vorteil auf, dass sie meist destillierbar sind und somit sehr rein darstellbar.

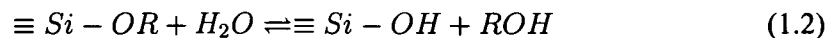
Die Gesamtreaktion des Sol-Gel Prozesses umfasst die Hydrolyse und Kondensation der Metallalkoxide unter Alkoholabspaltung und Ausbildung einer Metalloxid-Bindung. Am intensivsten wurde der Sol-Gel Prozess an Siliziumalkoxiden untersucht, aufgrund deren im Vergleich zu den Übergangsmetallalkoxiden sehr moderaten Reaktionsgeschwindigkeiten. Es bietet sich somit an die Chemie des Sol-Gel Prozesses anhand von Siliziumalkoxiden zu erklären.

Gesamtreaktion:

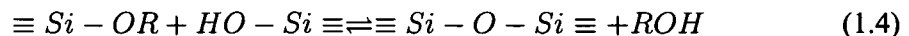
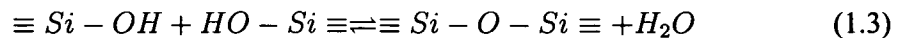


Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen des Precursors laufen zeitgleich ab. Die Hydrolyse erfolgt durch den nucleophilen Angriff von Wasser an Silizium, es handelt sich dabei um einen S_N2 -Mechanismus. Durch die Zugabe eines Katalystors in Form einer Base oder Säure werden die an sich sehr langsam ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen beschleunigt.

Hydrolyse:



Kondensation:



Saure Bedingungen fördern die Anlagerung eines Wasserstoffkations am Sauerstoff der Alkoxidgruppe und initiieren dadurch einen positiv geladenen Übergangszustand, der einen nucleophilen Angriff von H_2O erleichtert. Im basischen Milieu erfolgt die Hydrolyse und Kondensation über denselben S_N2 -Mechanismus, wobei entweder OH^- Ionen oder Alkoxidgruppen am elektrophilen Silizium angreifen.

Durch die fortlaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen entstehen aus dem eingesetzten Alkoxysilan Oligomere bzw. Cluster, die zu kolloidal gelösten Partikeln mit Größen im Bereich von 1-1000nm agglomerieren, dem sogenannten *Sol*. Aufgrund der stets vorhandenen Si-OR bzw. Si-OH Gruppen an der Oberfläche der Partikel setzt sich deren Kondensation zu größeren Einheiten fort und führt zu einem Aufbau eines festen dreidimensionalen Netzwerks, dem *Gel*, dessen Poren mit Flüssigkeit gefüllt sind. Der Zeitpunkt des Überganges vom Sol zum Gel wird als Gelpunkt bezeichnet, signalisiert jedoch nicht den Abschluss der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Diese laufen ununterbrochen weiter und bewirken durch ihre Reversibilität Alterungsprozesse, die sogar einen teilweisen Abbau und Wiederaufbau des Netzwerks an thermodynamisch günstigeren Stellen beinhalten.

Die Struktur des nassen Gelnetzwerks ist abhängig von vielen Reaktionsparametern, wie dem eingesetzten Precursortyp, dem Katalysator und dessen Konzentration bzw. dem pH-Wert in der Reaktionslösung, dem gewählten Alkoxygruppen/ H_2O -Verhältnis, dem Lösungsmitteltyp, dessen Anteil und natürlich auch physikalischen Parametern wie Druck und Temperatur.

Das Hydrolyse- und Kondensationsverhalten [63] sowohl von Aluminiumalkoxiden als auch Übergangsmetallalkoxiden unterscheidet sich sehr stark von dem des Tetraalkoxysilans. Aluminium besitzt eine geringere Elektronegativität als Silizium und ist somit als

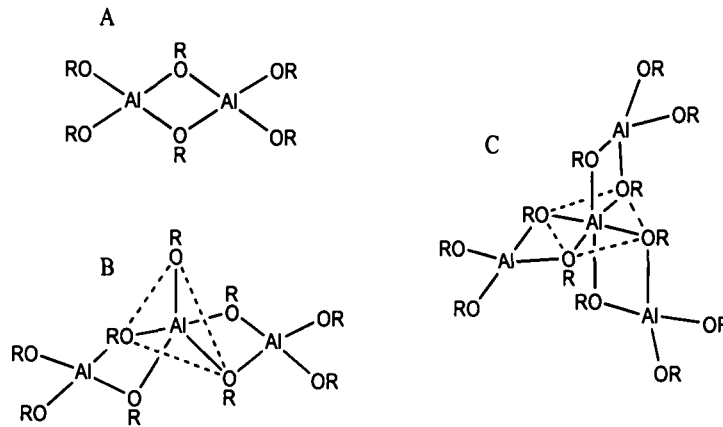


Abbildung 1.2: Aluminiumalkoxide

Lewisäure dem nucleophilen Angriff von Wasser verstärkt ausgesetzt. Weiters weist es im Gegensatz zu Silizium, das in Tetraalkoxysilanen ausschließlich vierfach koordiniert vorliegt, mehrere Koordinationszahlen auf. Die Anzahl an Koordinationsstellen variiert zwischen 3,4,5 und 6. Dies macht sich bemerkbar in der sehr viel rascher ablaufenden Hydrolyse und Kondensation von Aluminiumalkoxiden.

Aluminiumalkoxide sind Elektronenmangelverbindungen, die vorwiegend als Oligomere auftreten. Bradley [11] zufolge, der Oligomerbildung bei Metallalkoxiden genau studierte, besteht das Bestreben bei Metallalkoxiden eine höchst mögliche Koordination des Metallzentrums bei möglichst geringem Assoziationsgrad zu erreichen. Die Größe der Oligomere ist generell von der Größe der jeweiligen Alkoxygruppe abhängig. Aluminiumalkoxide mit sterisch anspruchsvollen Alkoxiden, wie zum Beispiel tert-Butoxid, liegen vor allem als Dimere [43] vor, kleinere Alkoxygruppen, wie Isopropoxid, führen zur Ausbildung von trimeren und tetrameren Strukturen, siehe Abb.1.2.

Die schwerlöslichen Aluminiumalkoxide $\text{Al}(\text{OMe})_3$ und $\text{Al}(\text{OEt})_3$ treten als Oligomere auf, die bereits im frischen Destillat aus mindestens vier bis sechs Aluminiumatomen bestehen und langsam unter Ausbildung von Oxobrücken in größere Agglomerate übergehen. Das gealterte Aluminiumtrimethoxid liegt in einer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Böhmit ähnlichen Struktur vor, Aluminiumtriethoxid ähnelt der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gibbsit-Struktur [42].

Für den Sol-Gel Prozess verwendet man vorwiegend aufgrund deren guten Löslichkeit die Aluminiumalkoxide $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ und $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$. Das frisch synthetisierte $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ liegt anfangs flüssig vor und weist in Lösung eine trimere Struktur [10] auf, die sich langsam in eine tetramere Struktur umordnet und als weißer Feststoff auskristallisiert. $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ist eine viskose klare Flüssigkeit, deren Fließverhalten bei Ausschluss von Feuchtigkeit

2. HERSTELLUNG DES MISCHOXIDS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ÜBER DEN SOL-GEL-PROZESS

konstant bleibt. Laut Kriz besteht Aluminium-tri-*sec*-butoxid in Lösung aus einem Gemisch von trimeren und tetrameren Einheiten [43]. Temperaturerhöhung auf 70°C führt zusätzlich zum Erscheinen von dimeren Struktureinheiten. In Abbildung 1.2 sind die von Kriz vorgeschlagenen möglichen Strukturen dargestellt. Zusammenfassend kann man für $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ keine exakte Struktur angeben, da ein Gemisch unterschiedlicher Strukturen vorliegt. Bei allen Aluminiumalkoxiden ist für die Strukturausbildung der Einfluss von Alterungsprozessen und die spontane Ausbildung eines geringen Anteils an Oxokomplexen durch Etherabspaltung nicht auszuschließen.

Die Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden verläuft analog wie bei den Metallalkoxiden der Übergangselemente. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen allgemein für Metallalkoxide formuliert.

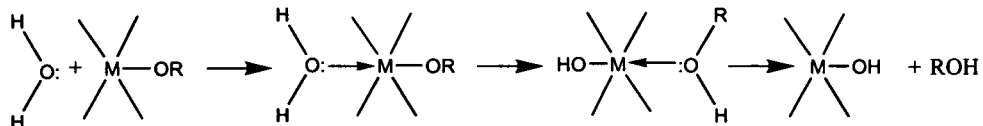


Abbildung 1.3: Hydrolyse von Metallalkoxiden

Die Hydrolyse verläuft nach einem S_N -Mechanismus, siehe Abb.1.3. Es erfolgt zuvor die Addition eines Wassermoleküls am negativ geladenen Sauerstoffatom und die anschließende Eliminierung eines Alkohols.

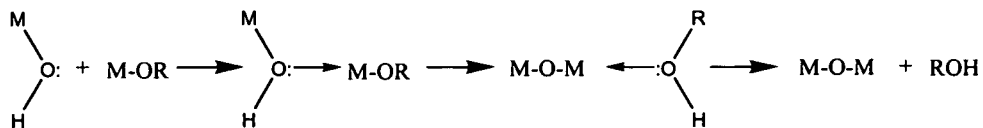


Abbildung 1.4: Alkoxolation, Eliminierung von Alkohol

Die entstandenen Metallhydroxide kondensieren sofort miteinander unter H_2O - bzw. Alkohol-Abspaltung sowohl über OH-Brücken (Olation, s. Abb.1.6) als auch Oxo-Brücken (Oxolation, s. Abb.1.5 und Alkoxolation, s. Abb.1.4).

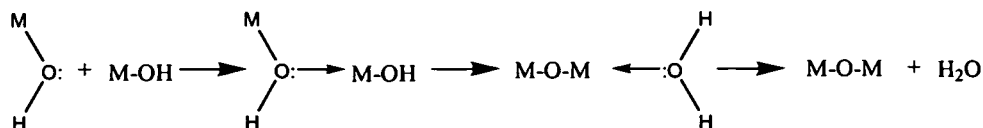


Abbildung 1.5: Oxolation, Eliminierung von H_2O

Die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten von Metallalkoxiden sind ähnlich wie bei Tetraalkoxysilanen abhängig vom eingesetzten Katalysatortyp, dem pH-Wert, dem Alkoxygruppen/ H_2O -Verhältnis und der Größe der Alkoxidreste.

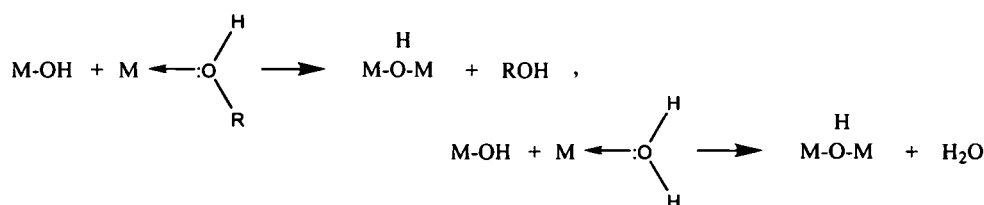


Abbildung 1.6: Olation, Eliminierung von H_2O oder Alkohol

2.2 Herstellungsmethoden - Literaturüberblick

Eines der wichtigsten Ziele der Aluminiumsilikatherstellung ist eine möglichst homogene Verteilung der einzelnen Komponenten im Endmaterial zu erreichen. Dafür sind jedoch Tricks in der Materialsynthese notwendig, da die Hydrolyse eines Gemisches von Aluminiumalkoxiden und Siliziumalkoxiden nur zu einer Niederschlagsbildung und einer Separation der beiden Komponenten führen würde. Dies ist auf die sehr viel schneller ablaufende Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden zurückzuführen.

Es existieren unterschiedliche Ansätze eine Phasenseparation zu vermeiden:

- Vorhydrolyse der Precursor,
- Einsatz von Metallsalzen,
- Modifikation der Ausgangsverbindungen.

Eine der frühesten Varianten stellt die gezielte Vorhydrolyse eines oder sogar beider Ausgangsverbindungen dar. Yoldas produzierte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide [67] durch den Einsatz eines wässrigen Böhmit-Sols, das er mit Tetraethoxysilan versetzte. Die vorhandenen OH-Gruppen der kolloidal gelösten $\text{AlO}(\text{OH})$ -Agglomerate reagieren sofort mit dem Alkoxysilan unter Ausbildung von Al-O-Si-Bindungen. Eine weitere Variante bieten handelsübliche SiO_2 -Partikel [34], deren Teilchengröße frei wählbar und konstant ist. Eine Gelherstellung ist jedoch auch möglich ausgehend von einem Siliziumdioxid-Sol, das durch Vorhydrolyse von Tetraethoxysilan [4, 5] entsteht. Die zweite Komponente wird entweder in Form von Al_2O_3 -Partikeln [34] hinzugegeben oder in Form eines Aluminiumalkoxids, wie zum Beispiel Aluminium-tri-*sec*-butoxid. Durch die raschere Hydrolyse

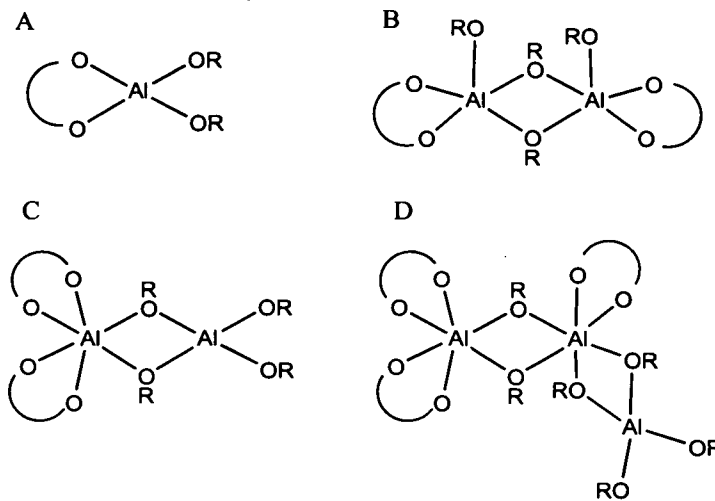
3. MODIFIKATION DER AUSGANGSVERBINDUNG

des Aluminiumalkoxids bzw. durch den Einsatz von Al(OH)_3 -Teilchen weisen die entstandenen Agglomerate meist einen Kern/Schale-Aufbau [66] auf, deren Größe einerseits von den bereits anfangs vorhandenen Partikelradien abhängt und andererseits von den gewählten Reaktionsparametern. Ein anderer Zugang besteht darin gelöste SiO_2 -Teilchen mit Aluminiumisopropoxid unter sehr basischen Bedingungen (Tetraalkylammoniumsalze) [1] umzusetzen. Eine Alternative zur Vorhydrolyse stellt die langsame Hydrolyse des Precursor-Gemisches mittels H_2O -Dampf [44] dar. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse hängt von der Diffusion der Wassermoleküle ab.

Durch den Einsatz von Metallsalzen wird die Herstellung eines homogenen Materials ermöglicht, jedoch kann hierbei nachteilig sein, dass das frei gewordene Gegenion im Netzwerk verbleibt und nur durch aufwendige Extraktion aus dem Material entfernt werden kann. Meist wird keine Rücksicht auf das verbleibende Gegenion genommen. Beispiele für diese Herstellungsmethode sind $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide, die aus Tetraethoxysilan und einem Aluminiumsalz [28] wie Aluminiumnitratnonahydrat [27, 56] oder Aluminiumchlorid [38, 51] dargestellt wurden.

Eine besondere Form der chemischen Modifikation ist der Einsatz eines Esters [34], der bereits vor der Hydrolyse eine Aluminium-Siloxan-Bindung besitzt, wie zum Beispiel $(\text{Bu}^o)_2\text{Al-O-Si(OEt)}_3$ [4, 44] oder $(\text{Pr}^i)_2\text{Al-O-Si(CH}_3)_3$ [23]. Diese Verbindungen sind als Single-Source-Precursoren zu betrachten, da sie bereits im Ausgangsstadium beide Komponenten des späteren Mischoxids beinhalten. Die Ausbildung von Al-O-Si-Bindungen in der Anfangslösung kann aber auch durch vorhergehendes Erhitzen von Tetraethoxysilan und $\text{Al(O}^o\text{Bu)}_3$ in Ethanol [59] erfolgen.

Eine der am häufigsten verwendeten Methoden ist die chemische Modifikation des Metallalkoxids mit dem Ziel dessen Hydrolysegeschwindigkeit stark zu reduzieren um seine Handhabung zu erleichtern. Dazu können zweizählige Liganden unterschiedlichster Form eingesetzt werden. Für Aluminiumalkoxide verwendet man meist die Chelat-Liganden Ethylacetoacetat [14] aber auch Acetylacetonat. Die Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit des Aluminiumalkoxids erlaubt das Mischen mit Tetraethoxysilan und die gleichzeitige Hydrolyse der beiden Komponenten. Um eine Beschleunigung der Hydrolyse des Si-Precursors zu erzielen, ist der Einsatz von Trimethylacetoxysilan $\text{Si(CH}_3)_3\text{OAc}$ Erfolg versprechend.

Abbildung 1.7: Mögliche Strukturen von β -Diketonat-Aluminium-alkoxiden

3 Modifikation der Ausgangsverbindung

3.1 Substitution mit Chelatliganden

Substituiert man Metallalkoxide mit Chelat- oder Brückenliganden, so entstehen neue Precursoren mit veränderten Hydrolyse- und Kondensationsverhalten. Die Koordinierung von zweizähligen Liganden anstelle von Alkoxidgruppen erhöht die Koordinationszahl des Metallatoms und übt natürlich einen maßgeblichen elektronischen Einfluss aus. Dies macht sich bemerkbar in der Reduktion der Geschwindigkeit von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen des neuen Precursors und in einer Verringerung des Vernetzungsgrades. Somit wird die Handhabung der Metallalkoxide erleichtert und die Herstellung von homogenen Mischoxiden ausgehend von Tetraalkoxysilanen und Metallalkoxiden ermöglicht.

Häufig eingesetzte Modifizierungs-Reagentien sind β -Diketone und β -Ketoester. β -Diketone $R^*C(O)CH_2C(O)R^{**}$ (R^* , R^{**} = Alkyl- und Arylrest) und β -Ketoester $R^*COCH_2COOR^{**}$ (R^* , R^{**} =Alkyl- und Arylreste) besitzen azide Wasserstoffatome. Unter Alkoholsplaltung koordiniert der Ligand und kann nur durch einen anderen zweizähligen Chelatliganden [11] ausgetauscht werden. Wenn die Alkoxidgruppen des Metallalkoxids vollständig durch Chelatliganden ersetzt werden, so entsteht ein monomeres Metallkomplex, wie im Falle des Aluminiumtriacetylacetonats [68]. Bei teilweiser Koordinierung entsteht ein Gemisch aus unterschiedlichen Oligomeren. In Abbildung 1.7 sind die von Wengrovius et al. vorgeschlagenen Strukturen für das monosubstituierte β -

Diketonat-Metallalkoxid dargestellt. Die Struktur D in Abb.1.7 wurde für $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{acac})$ mittels Einkristallanalyse [24] nachgewiesen. Weiters wurden auch Kristallstrukturen von Dimeren ermittelt, wie zum Beispiel $[(3,5 - \text{Heptandion})_2\text{Al}(\mu - \text{O}^i\text{Pr})_2\text{Al}(3,5 - \text{Heptandion})_2]$ [24].

3.2 Single-Source-Precursoren

Bei der Herstellung von Mischoxiden ist es von sehr großem Interesse ein möglichst homogenes Material zu produzieren. Um dies zu erreichen bieten sich vor allem Heterometallalkoxide an, die verschiedene Metallatome beinhalten und eine Art von Single-Source-Precursor darstellen. Die Motivation gemischt oxidische Metallalkoxide zu synthetisieren beruhte anfangs darauf diese als Precursor für CVD (Chemical Vapor Deposition) einzusetzen. Man versuchte jedoch bald diese auch für die Herstellung von Bulkmaterialien zu verwenden. Pouxviel, Colombari und Irwin führten hierfür Untersuchungen über den Ester $(\text{Bu}^t\text{O})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OEt})_3$ als möglichen Keramik-Precursor durch.

Zur Darstellung des Mischoxids $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ über den Sol-Gel-Prozess setzt sich jedoch die Modifizierung des Aluminiumalkoxids mittels β -Ketoester, wie zum Beispiel Ethylacetoacetat, durch. Da die Koordinierung des β -Diketonats Acetylacetonat an Aluminium sehr stabil ist, wird es im Allgemeinen selten für die Herstellung von Sol-Gel-Materialien auf der Basis von Al_2O_3 herangezogen. Versetzt man Aluminiumalkoxid mit Acetylaceton, so erfolgt der sofortige Austausch des Alkoxids durch eine Acetylacetonatgruppe. Bei einem 1:1-Verhältnis Acetylaceton zu Alkoxid liegt ein Koordinationsgrad von eins vor. Bei einem Überschuss an Acetylaceton erfolgt eine vollständige Koordinierung, Aluminium-tris-acetylacetonat, eine sehr hydrolysestabile Verbindung [9], die für einen weiteren Netzwerkaufbau nicht einsetzbar ist.

Diese hohe Hydrolysestabilität von Aluminium- β -diketonat-Gruppen ermöglicht jedoch

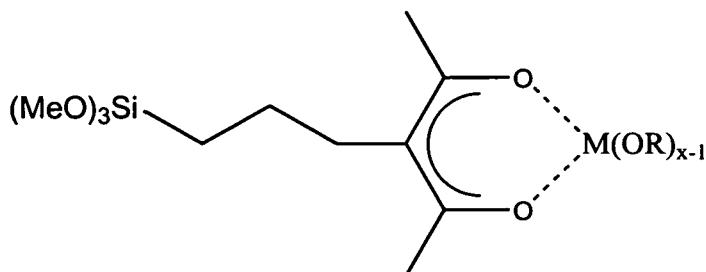


Abbildung 1.8: Single-Source-Precursor: OTH koordiniert an Metallalkoxid

die Darstellung eines für den Sol-Gel-Prozess geeigneten Single-Source-Precursors. Die Modifizierung der Metallalkoxide durch Chelatliganden bewirkt zwar eine Annäherung zur Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit von Siliziumalkoxiden, jedoch ist die Vorgabe ein möglichst homogenes Mischoxid zu produzieren nicht gewährleistet. Durch den Einsatz von Single-Source-Precursoren, die beide Netzwerkkomponenten beinhalten, sollte dies gegeben sein. Diese Idee wurde verwirklicht durch das Design eines Moleküls, das sowohl die Eigenschaften eines Chelatliganden besitzt als auch infolge einer eigenen Vernetzungseinheit direkt in den Strukturaufbau des Materials eingreift. Mit 3-(1-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H) entstand ein multifunktionelles Molekül, das als Chelatligand an jedem beliebigen Metallalkoxid, s. Abb. 2.7 koordinieren kann und anders als bei anderen β -Diketonen bzw. β -Ketoestern eine kontrollierte Vernetzung gewährt.

4 Der Aufbau des Netzwerks

Die über den Sol-Gel-Prozess hergestellten Materialien besitzen einen partikulären Aufbau, der in sich selbstähnlich ist. In verschiedenen Größenmaßstäben zeigen sich immer wieder die selben Grundstrukturen. Es entsteht eine selbstähnliche oder fraktale Struktur, die durch die fraktale (Hausdorff-)Dimension [57] charakterisiert wird.

Um die fraktale Dimension zu erklären, ist es sinnvoll die Konstruktion eines selbstähn-

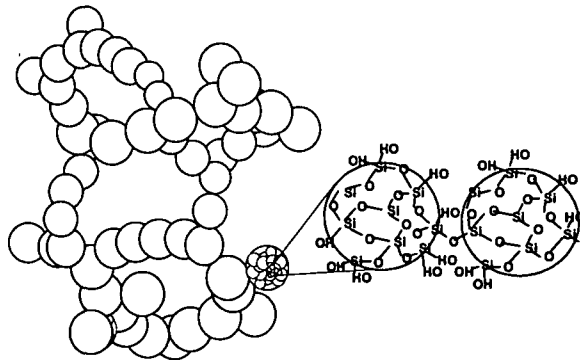


Abbildung 1.9: Schematische Abbildung des partikulären Netzwerkaufbaus

lichen Objekts nachzuvollziehen. Man geht aus von einer einfachen Grundfigur, wie zum Beispiel einer Strecke oder einem Würfel, und ersetzt diese durch eine neue Figur, die aus N um den Faktor s linear-skalierten Kopien der Grundfigur aufgebaut ist. Wiederholt man diesen Schritt mit allen skalierten Grundfiguren sehr oft (unendlich oft), so gelangt man

zu einer fraktalen Struktur, die eigentlich durch die Parameter N und s charakterisiert wird. Für N und s gilt das Potenzgesetz $N = s^D$. Die fraktale (Hausdorff-)Dimension entspricht dem Exponenten D in diesem Skalierungsgesetz.

$$D = \frac{\log N}{\log s} \quad (1.5)$$

Komplexe selbstähnliche Objekte, wie zum Beispiel SiO_2 -Netzwerke, besitzen im Allgemeinen gebrochene fraktale Dimensionen.

Zu der Kenntnis, dass über den Sol-Gel-Prozess hergestellte Materialien einen fraktalen Aufbau besitzen, gelangte man vorwiegend aufgrund von bildgebenden Verfahren wie der der Transmissionselektronenmikroskopie, siehe Abb.1.10. Eine weitere Messmethode, die Rückschlüsse auf die Größenordnung der einzelnen Netzwerksbaueinheiten und deren Anordnung zulässt, ist die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS).

Betrachtet man die SAXS-Streukurven solcher Sol-Gel Materialien, so stößt man auf eine Analogie des zuvor erwähnten Potenzgesetzes. Im sogenannten Porodbereich [7, 46] der Streukurve $I(q)$ gilt folgende Beziehung

$$I \propto A \cdot q^{-D}, \quad (1.6)$$

wobei I der Streuintensität entspricht, q dem Streuvektor, A einer Konstanten und D der fraktalen Dimension, die auch als ein Maß für den Vernetzungsgrad bzw. die Netzwerkdichte herangezogen wird.

Mittels Röntgenkleinwinkelstreuung ist es möglich den Netzwerkaufbau des Endmate-

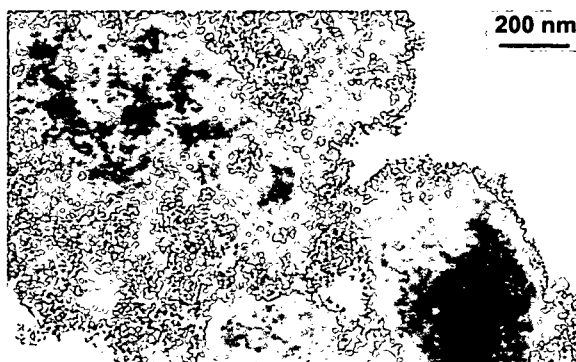


Abbildung 1.10: TEM-Aufnahme eines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Aerogels

rials zu untersuchen, aber auch die Entstehung des Netzwerks während des Sol-Gel-Überganges [20, 21, 47] zu verfolgen. Um die gemessenen Streubilder richtig zu interpretieren ist die Anwendung von Wachstumsmodellen und deren Simulation [40], siehe Abb.1.11, notwendig. Hilfreich sind hierbei kinetische Wachstumsmodelle, die mehrere Faktoren,

4. DER AUFBAU DES NETZWERKS

vorwiegend die Größe der Teilchen, deren Trajektorien und die relativen Transport- und Diffusionsreaktionsraten berücksichtigen. Die Teilchengröße stellt den entscheidenden Parameter dar. Man kann die dargestellten Wachstumsmodelle prinzipiell in zwei Typen von Aggregationsmechanismen, das Monomer-Cluster-Wachstumsmodell und das Cluster-Cluster-Wachstumsmodell unterteilen. Eine graphische Veranschaulichung dieser Wachstumsmodelle ist in Abbildung 1.11 visualisiert. In den zweidimensional dargestellten Strukturen erkennt man, dass das Monomer-Cluster-Wachstumsmodell im Gegensatz zum Cluster-Cluster-Wachstumsmodell vor allem zu der Ausbildung von dichteren Netzwerken neigt, die ein sogenanntes Wachstumszentrum besitzen und generell eine höhere fraktale Dimension ($D=2,50$ bis $3,00$) aufweisen. Voraussetzung für das Monomer-Cluster-Wachstum ist das kontinuierliche Vorhandensein von Monomeren oder kleineren Partikeln während des gesamten Wachstumsprozesses. Netzwerke, die infolge eines Cluster-Cluster-Wachstums entstehen, können aufgrund der vorgegebenen Clustergröße keine dichten Strukturen ausbilden. Dies ist bemerkbar in der Größenordnung der fraktalen Dimensionen der jeweiligen simulierten dreidimensionalen Netzwerkstrukturen, wobei die Werte für D im Bereich von $1,80$ bis $2,09$ liegen.

Auf die Details der einzelnen in Abbildung 1.11 dargestellten Wachstumsmodelle



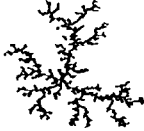
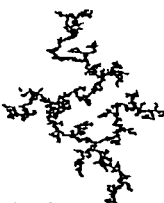
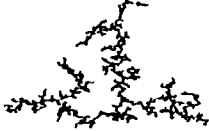
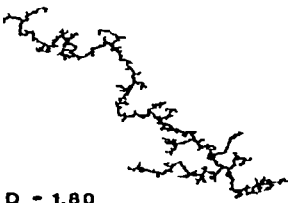
	REACTION-LIMITED	BALLISTIC	DIFFUSION-LIMITED
MONOMER-CLUSTER	<p>EDEN</p>  <p>$D = 3.00$</p>	<p>VOLD</p>  <p>$D = 3.00$</p>	<p>WITTEN-SANDER</p>  <p>$D = 2.50$</p>
CLUSTER-CLUSTER	<p>RLCA</p>  <p>$D = 2.09$</p>	<p>SUTHERLAND</p>  <p>$D = 1.95$</p>	<p>DLCA</p>  <p>$D = 1.80$</p>

Abbildung 1.11: Simulierte Cluster-Strukturen [40] (1000 Partikel) unterschiedlicher kinetischer Wachstumsmodelle

(reaction-limited monomer-cluster-aggregation [31]/ cluster-cluster-aggregation, ballistic, diffusion-limited monomer-cluster-aggregation [61]/ cluster-cluster-aggregation) wird hier nicht näher eingegangen, da es den Rahmen dieser kurzen Einführung sprengen würde. Die Literatur über Wachstumsmodelle in Anbetracht von fraktalen Systemen ist unerschöpflich. Einen umfassenden Überblick in Bezug auf Sol-Gel-Materialien bieten J. Brinker und W. Scherer [7].

Systematische Untersuchungen über das Hydrolyse- und Kondensationsverhalten von Tetraethoxysilan konnten durchaus Übereinstimmungen mit den entwickelten Wachstumsmodellen aufzeigen und erfolgreich simulieren. Aus der Kombination von NMR-, IR- und SAXS-Resultaten und der Anwendung bzw. Entwicklung von Wachstumsmodellen konnte die pH-Wert Abhängigkeit der Netzwerkbildung von reinen SiO₂-Gelen [29, 30, 52] erklärt werden.

Anhand von Tetraalkoxysilan stellte man fest, dass unter sauren Bedingungen bei einem pH-Wert unter 5 die Hydrolysereaktion schneller abläuft als die Kondensationsreaktion, die ein Minimum bei pH=4,5 durchwandert. Durch die Begünstigung der Hydrolyse ist die Kondensationsreaktion im sauren Milieu der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Es entsteht eine große Anzahl von Monomeren und kleinen Oligomeren mit reaktiven Si-OH-Gruppen. Unter diesen Bedingungen entstehen aufgrund der erhöhten Reaktivität der terminalen Siliziumatome polymerartige Strukturen mit geringer Verzweigung. Die vorliegenden kleinen Oligomere kondensieren zu Clustern, diese wiederum kondensieren aneinander und führen zum Aufbau eines polymerartigen Netzwerks. Der Aggregationsmechanismus des Gels wird am besten mit dem Cluster-Cluster-Wachstumsmodell beschrieben, speziell einem RLCA (reaction limited cluster aggregation)-Mechanismus [29].

Ab einem pH-Wert von 5 ist eine Trendumkehr in den Reaktionsgeschwindigkeiten zu beobachten. Im basischen Milieu ist die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und weist ein Reaktionsminimum bei einem pH-Wert von 7 auf. Die Kondensationsreaktion erfolgt bevorzugt an zentralen Siliziumatomen eines Oligomers und führt somit zur Ausbildung von stark verzweigten Polymereinheiten. Dieser Kondensationsmechanismus ist weiters dafür verantwortlich, dass trotz sofortigem Verbrauch der hydrolysierten Monomere infolge der schneller ablaufenden Kondensationsreaktionen keine Clusteragglomeration auftritt. Man erhält ein grob partikuläres Netzwerk, das durch kontinuierliches Ankondensieren von Monomeren entsteht. Das Netzwerkwachstum entspricht in diesem Fall am besten dem Monomer-Cluster-Wachstumsmodell, wobei es sich speziell um einen RLMC (reaction limited monomer cluster growth)-Mechanismus [31] handelt.

Die beiden Wachstumsmodelle RLCA und RLMC, die anhand von Tetraethoxysilan entwickelt wurden, dienen als Ausgangspunkt für eine Vielzahl von Strukturuntersuchungen an Sol-Gel-Systemen.

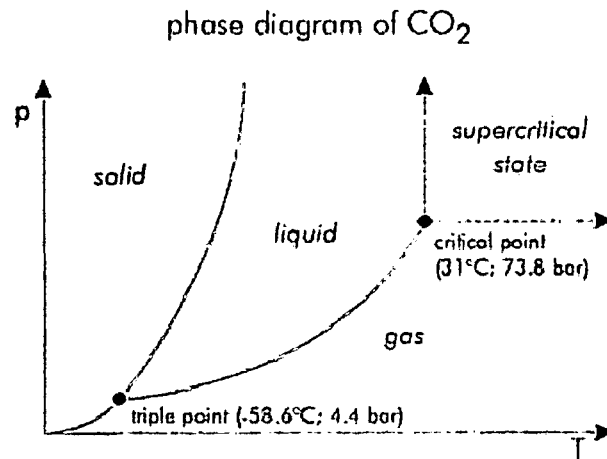


Abbildung 1.12: Überkritische Trocknung

Da man Sol-Gel-Materialien vorwiegend in getrocknetem Zustand einsetzt, ist wohl eine der spannendsten Fragen, ob die vormalige Struktur des nassen Gels während des Trocknungsprozesses erhalten bleibt oder sich drastisch verändert. Untersuchungen zeigten, dass der Trocknungsprozess [7] die Netzwerkstruktur des nassen Gels maßgeblich beeinflusst. In Abhängigkeit von den jeweils gewählten Trocknungsparametern kann dies zu einem vollständigen Kollaps des Gelnetzwerks führen, wie im Fall der Xerogele, oder zu einer Konservierung des sehr filigranen Netzwerks durch Einsatz spezieller Trocknungstechniken, wie zum Beispiel der überkritischen Trocknung.

Xerogele erhält man durch das Entfernen des Lösungsmittels infolge von Temperaturbehandlung. Man führt das nasse Gele über in einen stabilen trockenen Zustand, wobei jedoch ein Kollaps des ursprünglichen Netzwerks auftritt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels entstehen Spannungen im Material, die einerseits aufgrund der starken Schrumpfung, andererseits durch das Auftreten von hohe Kapillarkräften innerhalb der Poren zum Zerreißen des Gelnetzwerks führen.

Bei der Herstellung von Aerogelen gelingt es die Netzwerkstruktur des nassen Gels zerstörungsfrei in einen stabilen trockenen Zustand überzuführen, indem man das Auftreten von Kapillarkräften während des Trocknungsprozesses unterbindet. Dies ist nur möglich, wenn keine Phasengrenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase vorliegt. Diesen Zustand erreicht man ausschließlich im überkritischen Druck- und Temperaturbereich eines Stoffes. Als Lösungsmittel eignet sich besonders Kohlendioxid, da es einen niedrigen kritischen Druck- und Temperaturpunkt von 73,8 bar 31°C im Vergleich zu

4. DER AUFBAU DES NETZWERKS

anderen Lösungsmitteln wie Ethanol oder Aceton aufweist. Die mit der überkritischen Trocknungsmethode hergestellten Aerogele besitzen die gleiche äußere Form wie die ursprünglichen nassen Gele. Eine Schrumpfung des Materials tritt nur in einem sehr geringen Grad auf.

5 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von organisch modifizierten Mischoxiden auf der Basis von Al_2O_3 und SiO_2 , wobei eine möglichst homogene Verteilung der beiden Oxide erreicht werden soll.

In der Sol-Gel Chemie existieren unterschiedliche Ansätze zur Darstellung von gemischt oxidischen Materialien. Jedoch ist bei fast allen Herstellungsmethoden ein Siliziumoxid Ausgangsverbindung für das im Endmaterial vorliegende Siliziumdioxid. Das homogene Einbringen von Metalloxiden kann einerseits über den Einsatz von Metallsalzen oder andererseits in Form von Metallalkoxiden erfolgen. Um Mischoxide aus Tetraalkoxysilanen und Metallalkoxiden über den Sol-Gel-Prozess zu produzieren bedarf es einer Modifikation der Metallalkoxide mittels Chelatliganden, wie zum Beispiel Ethylacetoacetat oder Acetylaceton, die die Reaktivität der Metallalkoxide drastisch herabsetzen und somit eine unproblematische Verarbeitung ermöglichen und eine ausgeprägte Entmischung der Oxide im Material verhindern.

Eine homogene Verteilung sowohl der Aluminiumoxid- als auch der Siliziumoxid-Komponenten sollte jedoch dann gewährt sein, wenn man bei der Materialherstellung einen Precursor verwendet, der bereits beide für das Mischoxid relevanten Metallalkoxide beinhaltet. Um die Idee des Single-Source-Precursor zu realisieren wurde ein bifunktionelles Molekül generiert, das sowohl als Ligand fungiert als auch eine strukturbildende Baueinheit beinhaltet. Das substituierte β -Diketon OTH-H besitzt eine Trimethoxysilylgruppe und kann aufgrund seines Koordinationsvermögens an Metallalkoxiden als Baueinheit des Single-Source-Precursors, siehe Abb.2.7, eingesetzt werden.

Der Vorteil dieses Single-Source-Precursors besteht darin, dass eine Vielzahl unterschiedlicher Metallalkoxide mit diesem kombiniert werden können, wie zum Beispiel Titanisopropoxid oder Zirkon-n-butoxid [49]. Das Interesse dieser Arbeit besteht darin, den Liganden OTH-H mit dem Aluminiumalkoxid Aluminiumtri-*tert*-butoxid umzusetzen und den entstandenen Single-Source-Precursor für die Synthese von neuen Materialien einzusetzen. Ein besonderer Schwerpunkt wird auf die molekulare Ebene des Herstellungsprozesses gesetzt, da man sich dadurch erhofft neue Erkenntnisse zu gewinnen, die hilfreich sind bei der Verwendung anderer Metallalkoxide. Erste Ansätze für die Herstellung von Mischoxiden auf der Basis dieses Single-Source-Precursors beschränkten sich auf die gemischt oxidischen Systeme $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ und WO_3/SiO_2 . Das Interesse Aero- und Xerogele bestehend aus organisch modifizierten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxiden zu produzieren begründet sich hauptsächlich in der Möglichkeit zusätzliche Messmethoden anzuwenden, wie zum Beispiel die ^{27}Al -NMR Spektroskopie bzw. MAS NMR Spektroskopie, und dadurch den Materialaufbau besser zu erfassen und zu verstehen. Die Charakterisierung der Netzwerkstruktur erfolgt durch Röntgenkleinwinkelstreuung.

Ein weiteres Ziel, das in der Materialforschung und -entwicklung immer verfolgt wird, ist

5. AUFGABENSTELLUNG

das Finden von neuen Anwendungsgebieten.

2

Diskussion

1 Single-Source-Precursor

1.1 Vorstufe der Materialienherstellung

Das substituierte β -Diketon OTH-H sollte ein ähnliches Komplexverhalten aufweisen wie die unsubstituierte Form Acetylaceton. Mittels NMR-Experimente wurde gezeigt, dass dies nicht generell zutrifft und dass das Auftreten von Konkurrenzreaktionen möglich ist. Die Herstellung des einfachsten Single-Source-Precursors, bestehend aus zwei unterschiedlichen Vernetzungseinheiten, erfolgt in der vorliegenden Arbeit durch Komplexierung von Aluminium-tri-*tert*-butoxid mit OTH-H in einem molaren Verhältnis von eins zu eins. Untersucht man nun diese äquimolare Mischung mittels NMR-Spektroskopie, so zeigt sich eine eindeutige Veränderung der Ausgangsverbindungen, siehe Tabelle 2.1. Man kann an dieser Stelle vorwegnehmen, dass aufgrund der Komplexität der einzelnen NMR-Spektren keine Rückschlüsse auf eine eventuelle Koordinierung mehrere OTH-H-Liganden an Aluminium feststellbar waren.

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man neben den überlappenden Signalen der Butoxidgruppen, das signifikante αCH_3 -Signal der Enolform von OTH-H bei 2,11 ppm und das Auftreten zusätzlicher Signale wie zum Beispiel bei 2,35 ppm und 4,75 ppm, siehe 2.1. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum stellt man neben dem Carbonyl-Signal der Enolform von OTH-H ein Auftreten neuer Signale im CO-Bereich bei 208,6 ppm und 170,5 ppm fest. Diese beiden Signale stammen nicht aus der Ausbildung eines Komplexes, da im ^1H -Spektrum (siehe Abb. 2.2) Signale auftreten, die auf die Bildung von neuen Verbindungen schließen lassen. Aufgrund verschiedener NMR-Experimente wie TOCSY, HMBC und HSQC [36,64] konnten die Verbindungen 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon **5** und Essigsäurebutylester **6** identifiziert werden. Für den Ester wurde im HMBC-Spektrum eine Korrelation des Car-

1. SINGLE-SOURCE-PRECURSOR

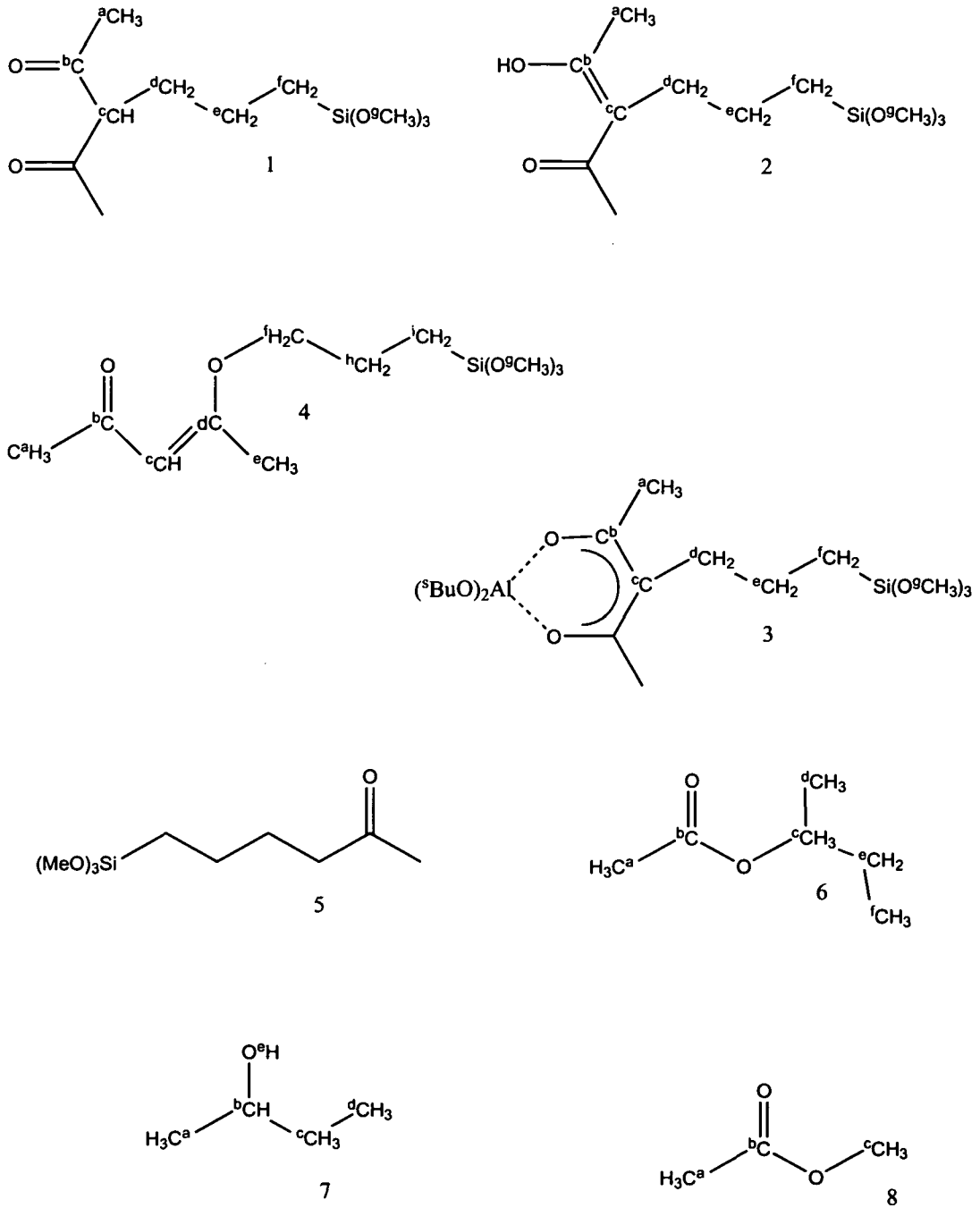


Abbildung 2.1: Zuordnung

1. SINGLE-SOURCE-PRECURSOR

	^1H [ppm]	^{13}C [ppm]	Zuordnung
Enolform 2	2,11	29,0	a, s
	-	191,1	b
	-	110,7	c
	2,20	32,0	d, t, ($^3J = 4, 1\text{Hz}$)
	1,45	23,7	e, m
	0,60	10,0	f
	3,48	50,0	g, s
	16,68	-	h, s
6-(Trimethoxysilyl)- -2-hexanon 5	2,03	29,6	a
	-	208,6	b
	2,35	43,2	c,t, ($^3J = 4, 9\text{Hz}$)
	1,55	27,0	d, m
	1,40	22,3	e, m
	0,86	10,0	f, m
	3,48	50,0	g, m
Essigsäurebutylester 6	1,93	21,1	a
	-	170,5	b
	4,75	72,0	c, q, ($^3J = 3, 1\text{Hz}$)
	1,10	19,3	d, m
	1,50	28,7	e, m
	0,85	10,0	f, m
4-[3-(Trimethoxysilyl)- -propoxy]-3-penten-2-on 4	2,10	31,5	a, s
	-	196,7	b
	5,48	99,4	c, m
	-	171,9	d
	2,26	19,4	e, s
	3,70	70,0	f, m
	3,55	50,2	g, s
	1,80	22,8	h, m
0,70	10,0	i, m	

Tabelle 2.1: ^1H , ^{13}C NMR Daten der OTH-H/Al(O^tBu)₃-Reaktionslösung(1:1), Fortsetzung siehe Tab. 2.2

	^1H [ppm]	^{13}C [ppm]	Zuordnung
Butoxidgruppen	3,80	67,7	m
	1,40	31,9	m
	1,08	24,0	m
	0,85	10,0	m
	4,10	70,5	m
	1,30	33,9	m
	1,08	24,0	m
	0,85	10,0	m

Tabelle 2.2: ^1H , ^{13}C NMR Daten der OTH-H/ $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Reaktionslösung(1:1), Fortsetzung von Tabelle 2.1

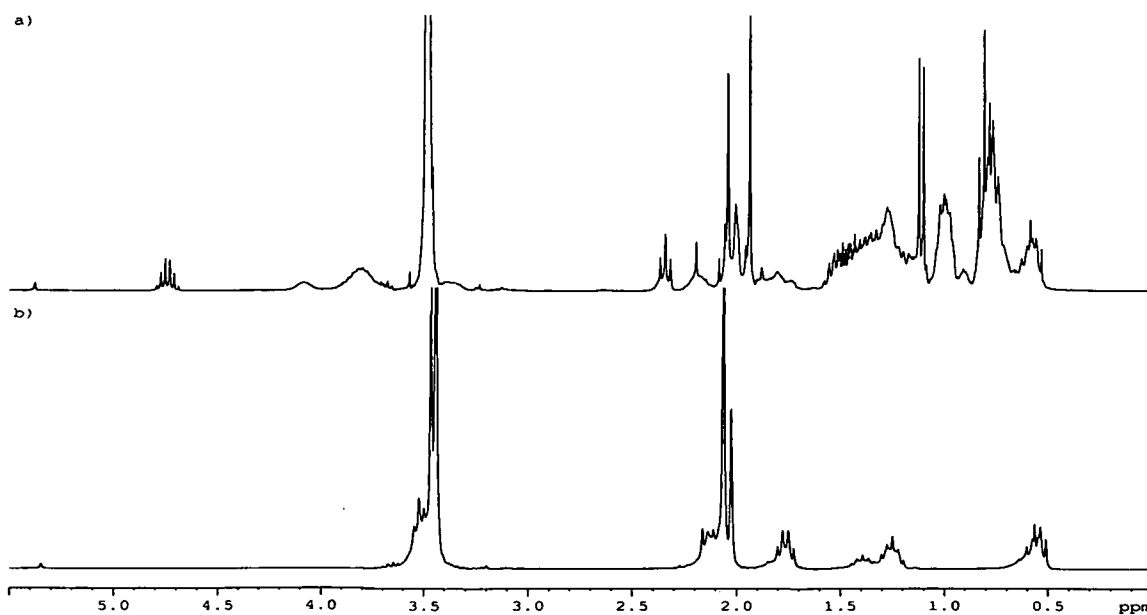
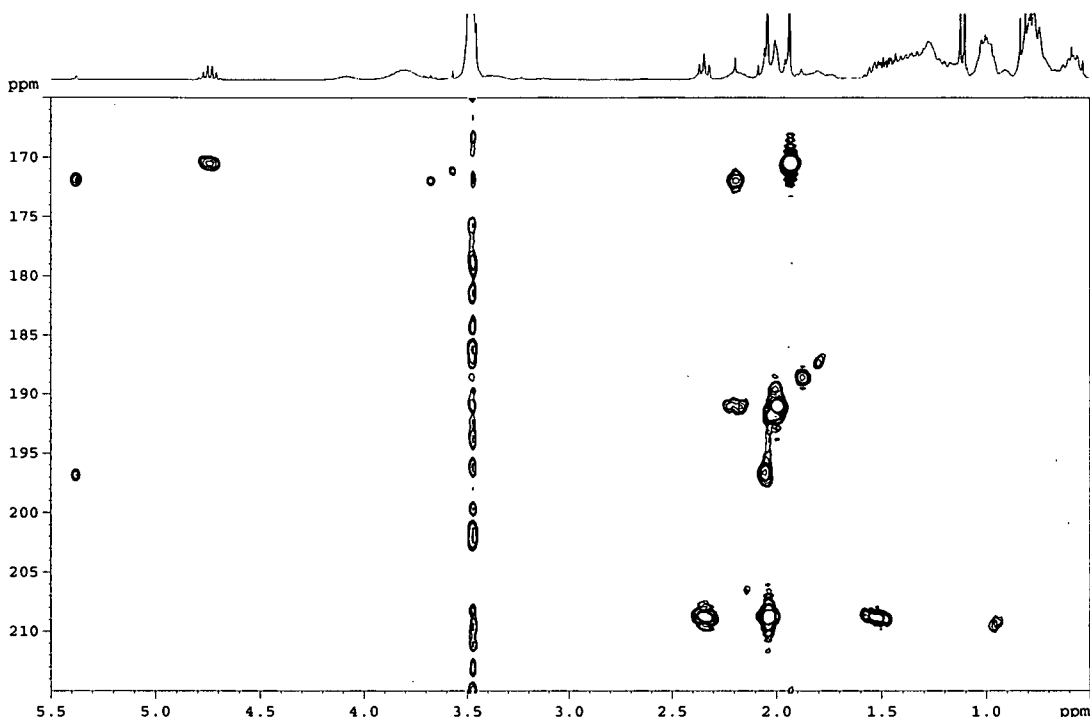


Abbildung 2.2: ^1H -Spektren: a) $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}(1:1)$, b) OTH-H

Abbildung 2.3: HMBC-Spektrum, $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}(1:1)$

bonylsignals bei 170,5 ppm mit der CH-Gruppe bei 4,7 ppm und der CH_3 -Gruppe bei 1,99 ppm im korrespondierenden ^1H -NMR-Spektrum sichtbar. Für das Keton konnte eine Korrelation zwischen dem ^{13}C -Signal des Carbonylkohlenstoffs bC (208,6 ppm) und den ^1H -Signalen 2,35 ppm (c CH_2), 2,05 ppm (a CH_3) und 1,55 ppm (d CH_2) ermittelt werden. Das Verhältnis Enolform zu Ester bzw. Keton beträgt 1:2,5:2,5. Es ist anzumerken, dass im ^{13}C -NMR-Spektrum neben dem Carbonylsignal des Enols bei 191,1 ppm weitere Signale in diesem Bereich mit den Werten 191,5 ppm, 190,8 ppm und 190,1 ppm und für das cC des Enols folgende Signale bei 112,0 ppm, 111,9 ppm, 110,7 ppm und 109,6 ppm auftauchen, dies ist vorwiegend auf einen Alkoxidaustausch am Silizium zurückzuführen, aber auch auf eine teilweise Koordinierung des Liganden an Aluminium. Ein solcher Alkoxidaustausch ist ebenfalls beim Keton zu beobachten, da neben dem Carbonylsignal bei 208,6 ein zweites sehr kleines Signal bei 208,7 ppm sichtbar ist.

Die Zersetzungsprodukte entstehen aufgrund basischer Spaltung bzw. der sogenannten Hydrodeacylierung des substituierten β -Diketons, die durch $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ katalysiert wird. Das substituierte β -Diketon koordiniert am Aluminium wie in Abb.2.4 dargestellt. Aufgrund der dadurch entstehenden positiven Ladung am Kohlenstoffatom der Carbonylgrup-

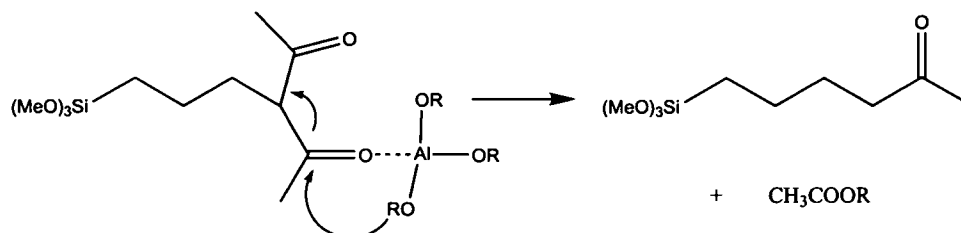


Abbildung 2.4: Zersetzungsmechanismus

pe wird ein intramolekularer Angriff einer Sek-butoxid-Gruppe an diesem ermöglicht. Analoge Experimente wurden mit Titanisopropoxid [36] und Zirkonpropoxid durchgeführt, bei denen ebenfalls Zersetzungsprodukte auftraten. Jedoch wurde bei beiden Metallalkoxiden im Gegensatz zu $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ein weit geringerer Anteil an OTH-H zersetzt. Bei einem äquimolaren Mischungsverhältnis von Titanisopropoxid zu OTH-H koordiniert ein Anteil von 67% des Liganden an Titan, 17% des eingesetzten OTH-H liegt in unkoordinierter Ketoform vor und weitere 17% umfasst der Anteil am Zersetzungsprodukt. Für Zirkonpropoxid wurde ein ähnlicher Zersetzungs- bzw. Koordinierungsgrad bestimmt. Die Bevorzugung der Hydrodeacylierung des substituierten β -Diketons in Gegenwart von $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ist im Vergleich zu den Metallalkoxiden Titan- und Zirkonpropoxid auf dessen Eigenschaft als stärkere Lewisäure zurückzuführen. Aluminiumalkoxide [11] werden häufig als Katalysatoren für eine Reihe von organischen Reaktionen [39] wie zum Beispiel Tischchenko, Meerwein-Ponndorf-Verley oder der Oppenauer Oxidation eingesetzt.

Für unsubstituiertes Acetylaceton wurden keine Zersetzungsreaktionen in Anwesenheit von $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ beobachtet. Dies könnte darauf gründen, dass die Alkylkette an der 3-Position eine mögliche C-C-Spaltung aufgrund der höheren Nucleophilie des Sauerstoffatoms und dem erleichterten nucleophilen Angriff einer Base am Kohlenstoffatom der CO-Gruppe erleichtert.

Die Hydrodeacylierung von OTH-H erfolgt nicht nur in der Gegenwart von $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, sondern wird natürlich auch durch eine starke organische Base wie zum Beispiel Natriummethanolat hervorgerufen. Im NMR-Experiment wurde gezeigt, dass dieses, das eingesetzte $\text{NaOMe}/\text{OTH-H}$ Verhältnis betrug 1:10, das substituierte β -Diketon in seine Zersetzungsprodukte 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon und Essigsäuremethylester spaltet. Das Verhältnis zwischen Keton zu Enol- zu Ketoform beträgt ungefähr 1:1,5:2. Eine genauere Bestimmung ist aufgrund der auftretenden Peaküberlagerung nicht möglich. Der Anteil an Keton ist überraschend hoch und wird auf den möglichen Angriff von abgespalteten Methoxidgruppen zurückgeführt.

Ein $\text{OTH-H}/\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ Verhältnis von 10:1 führt zum völligen Aussetzen der Zerset-

	^1H [ppm]	^{13}C [ppm]	Zuordnung
Ketoform 1	siehe Tabelle 3.1		
Enolform 2	siehe Tabelle 3.1		
4-[3-(Trimethoxysilyl)- -propoxy]-3-penten-2-on 4	siehe Tabelle 3.1		
6-(Trimethoxysilyl)- -2-hexanon 5	siehe Tabelle 2.1		
Essigsäuremethylester 8	2,02	20,6	a
	-	171,6	b
	3,65	51,6	c

Tabelle 2.3: ^1H , ^{13}C NMR Daten der NaOMe/OTH-H-Reaktionslösung(1:10)

zungsreaktion. Neben der freien Keto- und Enolform erscheint ein neues ^{13}C -NMR-Signal bei 190,1 ppm. Aus der Literatur ist bekannt, dass das ^{13}C -Signal der Carbonylgruppe des unsubstituierten Acetylacetonats dem Wert 191,5 ppm [8] entspricht. Acetylaceton liegt wie OTH-H als Tautomerengemisch vor, wobei die Keto- und Enolform durch die zwei verschiedenen CO-Signale (Ketoform: 201,8 ppm und Enolform: 191,1 ppm) unterschieden werden. Aufgrund der Ähnlichkeit des Literaturwerts und des gemessenen Wert des Carbonylkohlenstoffs ist eine Koordinierung des substituierten β -Diketonats sehr wahrscheinlich.

Mittels HMBC-Spektrum wurde für das vermutlich koordinierte β -Diketonat eine long range Korrelation des Carbonylsignals bei 190,2 ppm mit der CH_3 -Gruppe bei 2,05 ppm im korrespondierenden ^1H -NMR-Spektrum festgestellt. Das Verhältnis Enolform zu Ketoform und β -Diketonat beträgt 1:7,7:1,7. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint bei 2,50 ppm ein von 2-Butanol stammendes OH-Signal. Durch Integration des OH-Signals und des CH_3 -Signals bei 1,15 ppm stellt man fest, dass das Verhältnis dieser beiden Gruppen zueinander gleich ist. Jedoch ist dieses Resultat mit Vorsicht zu betrachten, da die Intensitäten von OH-Peaks sehr stark vom wahren Wert abweichen können und somit eine Ermittlung der Peakflächen sehr fehlerbehaftet ist. Sollte nun tatsächlich die gesamte Menge an 2-Butoxid-Gruppen in Form von 2-Butanol vorliegen, so könnte dies auch durch einen teilweisen Alkoxidaustausch (z.Bsp. Methoxid-Gruppen) hervorgerufen werden. Von diesen Gesichtspunkten aus ist es nicht zulässig zu behaupten, dass das vorhandene Aluminiumtri-sec-butoxid vollständig von OTH-H komplexiert wurde. Eindeutig ist hingegen die Koordinierung des β -Diketons OTH-H und ein hoher Koordinierungsgrad.

Versetzt man $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ mit OTH-H in einem molaren Verhältnis von eins zu zwei und führt nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten NMR-Messungen durch, so beobach-

1. SINGLE-SOURCE-PRECURSOR

	^1H [ppm]	^{13}C [ppm]	Zuordnung
Ketoform 1	2,15	29,0	a, s
	-	204,3	b
	3,52	68,5	c, m
	1,86	31,3	d, m
	1,33	20,8	e
	0,65	9,1	f
	3,52	50,5	g, m
Enolform 2	2,11	29,0	a, s
	-	191,1	b
	-	110,3	c
	2,24	30,5	d, m
	1,47	23,8	e, m
	0,65	9,1	f
	3,52	50,6	g,
	16,68	-	h
Diketonat 3	2,05	25,3	a, s
	-	190,2	b
	-	110,7	c
	2,24	n.a.	d
	1,47	n.a.	e, m
	0,65	9,1	f
	3,52	50,6	g,
4-[3-(Trimethoxysilyl)- -propoxy]-3-penten-2-on 4	2,15	31,5	a, s
	-	196,7	b
	5,45	99,4	c, m
	-	171,9	d
	2,27	19,7	e, s
	3,67	69,9	f, m
	3,57	50,6	g, s
	1,82	22,0	h, m
	0,65	9,1	i, m
2-Butoxid (2-Butanol) 7	1,15	22,8	a, d, ($^3J = 7,5\text{Hz}$)
	4,07	69,2	b, m
	1,45	32,0	c, m
	0,85	10,0	d, t, ($^3J = 6,2\text{Hz}$)
	2,50	-	e, s

Tabelle 2.4: ^1H , ^{13}C NMR Daten der OTH-H/Al(O^sBu)₃-Reaktionslösung(10:1)

1. SINGLE-SOURCE-PRECURSOR

	^1H [ppm]	^{13}C [ppm]	Zuordnung
Ketoform 1	siehe Tabelle 3.1		
Enolform 2	siehe Tabelle 3.1		
4-[3-(Trimethoxysilyl)- -propoxy]-3-penten-2-on 4	siehe Tabelle 3.1		
6-(Trimethoxysilyl)- -2-hexanon 5	siehe Tabelle 2.1		
Sec-Butylester 6	siehe Tabelle 2.1		
Butoxidgruppen	siehe Tabelle 2.1		

Tabelle 2.5: ^1H , ^{13}C NMR Daten der OTH-H/ $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Reaktionslösung(2:1)

tet man bereits eine Abnahme der erwarteten Spaltprodukte. In der Lösung liegen neben den Zersetzungsprodukten die unkoordinierte Ketoform, Enolform und das β -Diketonat vor. Aufgrund der sehr starken Überlappung der einzelnen Peaks im ^1H -NMR-Spektrum konnte keine Quantifizierung der Komponenten durchgeführt werden. Man konnte jedoch zumindest das Verhältnis Keton zu Ketoform zu Enolform mit 1:2:2 grob abschätzen. Es wurde keine Veränderung des Spektrums innerhalb von vier Stunden beobachtet. Eine Temperaturbehandlung der Reaktionslösung bei 70°C für eine Stunde führte zum vollständigen Verschwinden der Ketoform. Es verblieben die Zersetzungsprodukte und die Enolform von OTH-H im Verhältnis von 1:1,8.

Bei einem $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ /OTH-H-Verhältnis von 1:10 liegt auch nach einer Temperaturerhöhung auf 70°C für eine Stunde kein Zersetzungsprodukt vor.

Die Verhinderung der Hydrodeacylierung bei einem großen Überschuss könnte auf einen raschen Alkoxid-Austausch an Aluminium gegen β -Diketonat und die damit einhergehende Absättigung der Koordinationsoberfläche zurückzuführen sein, die für intramolekulare Umlagerungs- und Abspaltungsreaktionen nicht zur Verfügung steht.

Da Lösungsmittel einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluss auf Reaktionen ausüben, wurde auch auf diesen Aspekt näher eingegangen. In den zuvor betrachteten Experimenten wurden die Reaktionsgemische für die NMR-Experimente mit CDCl_3 verdünnt. Um zu überprüfen, ob CDCl_3 die Zersetzungsreaktion maßgeblich beeinflusst, wurden die analogen Versuche ohne zusätzliche Verdünnung durchgeführt und mittels MAS-NMR untersucht. $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ wurde mit einer äquimolaren Menge an OTH-H versetzt und 30 Minuten gerührt. Mittels ^{13}C CP MAS-NMR wurde festgestellt, dass OTH-H in Form des freien Enols und seiner Zersetzungsprodukte im Reaktionsgemisch vorliegt. Eine Quantifizierung der Spektren war nicht möglich. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten sind ausschließlich die Zersetzungsprodukte 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon und Essigsäure-

1. SINGLE-SOURCE-PRECURSOR

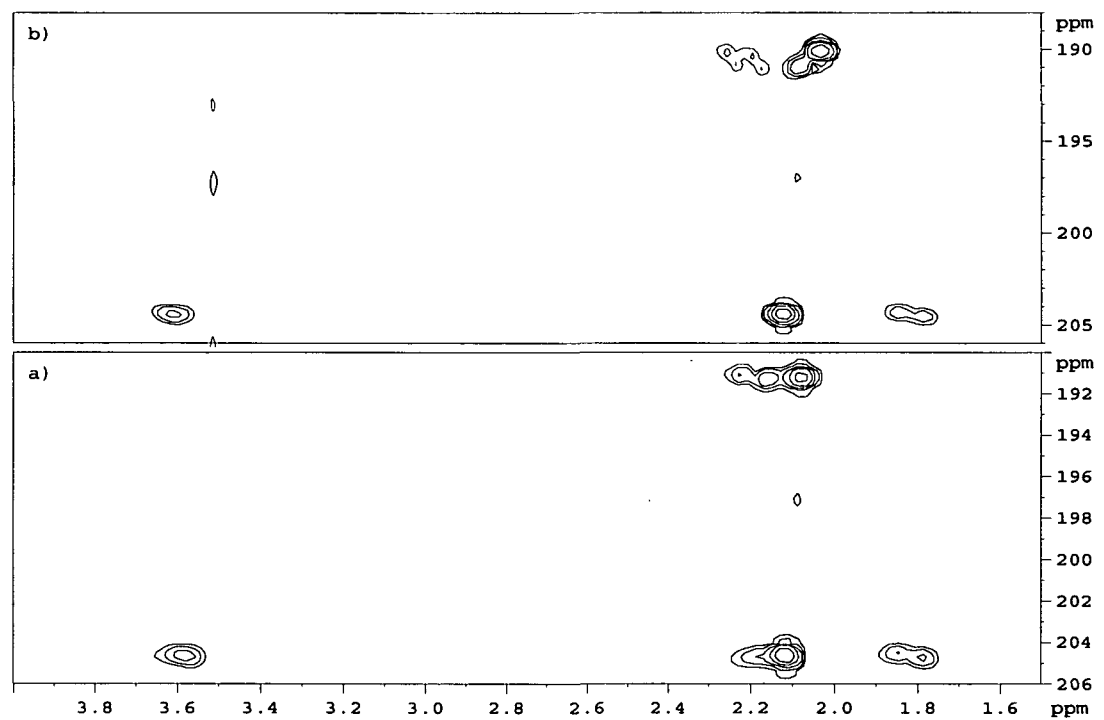


Abbildung 2.5: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC: a) OTH-H, b) Koordinierung $(\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}=1:10)$

butylester auffindbar. Bei einem fünffachen Überschuss an OTH-H tritt keine Zersetzung auf, selbst nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen. Neben der koordinierten β -Diketonatform wird die freie Keto- und Enolform identifiziert, jedoch nicht quantifiziert. Um sich den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses anzunähern, wurde der Einfluss von Alkohol, speziell 2-Butanol, mit einbezogen. Ausgangspunkt für diese Untersuchung war eine Reaktionsmischung $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}$ im Verhältnis von 1:1, die nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten mit einem neunfachen Überschuss an 2-Butanol verdünnt und sofort mittels MAS NMR untersucht wurde. In dieser Lösung befanden sich ähnlich wie in der 1:1-Mischung ohne Lösungsmittel die Zersetzungsprodukte und die freie Enolform des Liganden, auch nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden. Aussagen über mögliche Veränderungen der Produktanteile sind aufgrund der nicht erfolgten Quantifizierung verwehrt. Aus diesem Experiment geht jedoch hervor, dass das Lösungsmittel 2-Butanol einen Einfluss auf den Zersetzungsmechanismus ausübt und diesen möglicherweise unterbindet. Um diese Feststellung zu manifestieren wurde die Reihenfolge der Mischung verändert. $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ wurde in einem neunfachen Überschuss an 2-Butanol gelöst und anschließend mit der doppelten Menge an OTH-H versetzt. Im ^{13}C CP MAS-NMR konnten ausschließlich die freie Keto- und Enolform und ein geringer Anteil an β -Diketonat nachgewiesen werden. Die Lösung von $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ in 2-Butanol verhindert eindeutig die Hydrodeacylierung des substituierten β -Diketons. Für die Begründung des beobachteten Effekts existieren unterschiedliche Erklärungsansätze. Aufgrund der großen Menge an 2-Butanol könnte eine Verschiebung des Keto-/ Enolgeleichgewichts eintreten. In Chloroform liegt OTH-H zu 57% in der Ketoform vor, für das Lösungsmittel 2-Butanol existieren keine Daten über das Tautomerenverhältnis bzw. war es nicht möglich mittels MAS NMR eine quantitative Aussage darüber zu treffen. Ein weiterer Erklärungsversuch wäre die Annahme, die bereits im Falle des OTH-H-Überschusses diskutiert wurde, dass ein sehr rascher Alkoxid-Austausch an der Aluminiumoberfläche stattfindet und somit zu einer Absättigung der Koordinationsoberfläche führt.

Mittels ^{27}Al MAS-NMR Messungen war es möglich Änderungen der Koordinationszahl durch das Lösen von $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ in 2-Butanol festzustellen. Die Quadropolkerne ^{27}Al ($I = \frac{5}{2}$) treten mit einer natürlichen Häufigkeit von 100% auf und weisen dadurch eine sehr hohe NMR-Empfindlichkeit auf. Die Lösungen wurden während der Messung nicht gespint um die Gefahr eines plötzlichen Abplatzens der Probenröhrchenverschlüsse zu vermeiden. Dies und die sehr wahrscheinliche Ausbildung von Aluminiumalkoxid-Oligomeren führen zu einer Verbreiterung der Peaks in den Spektren. Die mittels ^{27}Al Aluminium HP-DEC MAS NMR Experimente ermittelten Spektren bestehen aus breiten Signalen, deren Spitzen sich im Bereich von 0 ppm bzw. 30 ppm bzw. 50 ppm befinden. Die Information der Peaks beschränkt sich durch deren Verbreiterung auf die jeweilige Koordination der Aluminiumatome. Detailliertere Aussagen über die Struktur der Aluminiumverbindungen sind aufgrund der Vielfältigkeit der Anordnung der Aluminiumalkoxide in der

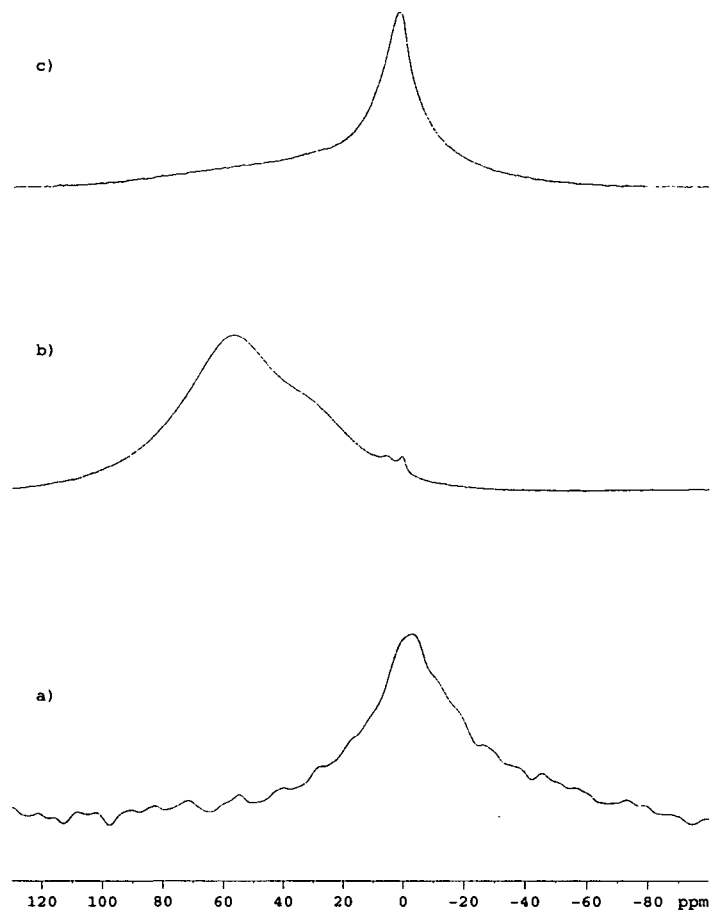


Abbildung 2.6: ^{27}Al MAS-NMR-Spektren: a) $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, b) $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/2\text{-Butanol-Lösung}(1:3)$, c) $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/2\text{-Butanol/OTH-H-Lösung}(1:3:1)$

Lösung nicht möglich. Diese Unregelmäßigkeit setzt sich im Sol bzw. Gel durch die von Wasser injizierten Hydrolyse des Metallalkoxids fort und wird auch im amorphen Endmaterial beobachtet.

In dem ^{27}Al Aluminium Spektrum von $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ in Reinform, ohne Zusatz jeglicher Lösungsmittel, liegt ein breiter Hügel bei 0 ppm vor, der dem sechsfach koordinierten Aluminium zugeordnet wird, siehe Abb. 2.6, Spektrum a). Aufgrund der Breite des Peaks können durchaus vier- und fünffach koordinierte Aluminiumspezies vorliegen. Die Zugabe von 2-Butanol bewirkte eine auffällige Veränderung des ^{27}Al MAS NMR Spektrums, Abb.2.6, Spektrum b). Es tritt anstelle des breiten Peaks bei 0 ppm ein unsymmetrischer Peak bei 50 ppm auf, der dem vierfach koordinierten Aluminium zugeordnet wird. Die Asymmetrie lässt auf das Vorhandensein von fünffach koordiniertem Aluminium schlie-

ßen. Neben diesem sehr intensiven Signal sind weiters zwei kleine Signale im Bereich von 0 ppm erkennbar. Das abgebildete Spektrum stammt von einer $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3/2$ -Butanol-Mischung im Verhältnis eins zu drei, wobei die Spektralform bei allen untersuchten $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3/2$ -Butanol Mischungsverhältnissen (1:1, 1:9, 1:17) konstant blieb und selbst ein 80facher Überschuss an Lösungsmittel zu keiner merklichen Veränderung führte.

Eine ähnliche Form weist das ^{27}Al Spektrum von Aluminiumisopropoxid in Lösung auf. Mittels ^1H und ^{13}C NMR wurde gezeigt, dass dieses in Lösung als Tetramer vorliegt. Bestätigung erfolgte durch kristallographische Untersuchungen. Im Zentrum des Tetramers befindet sich sechsfach koordiniertes Aluminium, das über Alkoxidgruppen mit drei vierfach koordinierten Aluminiumatomen verbrückt ist. Ob nun $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ebenfalls als Tetramer in Lösung vorliegt, ist aus den Messresultaten nicht ermittelbar. Im ^{13}C CP MAS NMR Spektrum des reinen Aluminium-tri-*tert*-butoxids sind mindestens drei unterschiedliche *tert*-butoxidgruppen erkennbar, siehe Zuordnung Tab.2.7. Diese können einerseits als Diastereomere des Aluminiumtri-*tert*-butoxids interpretiert werden, andererseits als verbrückende bzw. koordinierte *tert*-butoxidgruppen. Es liegt eine Mischung dieser unterschiedlichen *tert*-butoxidspezies vor, über die keine detaillierte Aussage getroffen werden kann. Aus den ^{13}C CP MAS NMR Spektrum des gelösten $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ sind ebenfalls keine Rückschlüsse auf vorhandene Clusterstrukturen nachvollziehbar, da ausschließlich vier Signale des Lösungsmittels 2-Butanol sichtbar sind.

Die Bildung von $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ -Oligomeren sowohl in der reinen Substanz als auch in Lösung ist eindeutig. Im Zentrum der Oligomere befinden sich sechsfach koordinierte Aluminiumatome, die über Alkoxidgruppen wieder zu sechsfach bzw. fünf- und vierfach koordinierten Aluminiumatomen, die im äußeren Bereich der Oligomere auftreten, verbunden sind. Die fünf- und vierfach koordinierten Aluminiumatome liegen an der mit dem Lösungsmittel 2-Butanol umgebenen äußeren Schicht der Oligomere.

Versetzt man die $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3/2$ -Butanol-Lösung (1:3) mit einer zu $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ äquimolaren Menge an OTH-H, so verschwindet im ^{27}Al Spektrum die vierfach koordinierte Spezies und es verbleibt ein spitzer Peak bei 0 ppm, Abb.2.6, Spektrum c). Es liegen sechsfach koordinierte Aluminiumatome vor. Bei genauerer Betrachtung des Signals erkennt man eine Asymmetrie, die auf das Auftreten eines geringen Anteils an vier- und fünf- fach koordiniertem Aluminium zurückzuführen ist. Die gleiche Spektralform tritt auch bei $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3/\text{OTH-H}$ -Mischungen von 1:1 bzw. 1:5 (ohne 2-Butanol) auf und bei einem $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3/2$ -BuOH/OTH-H-Mischungsverhältnissen von 1:9:1 und 1:10:10.

In Tabelle 2.6 wurden die wichtigsten Resultate der MAS NMR- Untersuchungen zusammengefasst. In den gemessenen ^{29}Si -NMR-Spektren treten neben dem Signal der Trimethoxysilylgruppe des Liganden zusätzliche Signale bzw. eine Verschiebung dessen auf. Dies kann man durch das Eintreten eines regen Alkoxidaustausches am Silizium erklären. Das beobachtete Wiedererscheinen von sechsfach koordiniertem Aluminium durch die Zugabe von OTH-H zu einer $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ -Lösung in 2-Butanol ist ein weiteres Indiz für

1. SINGLE-SOURCE-PRECURSOR

Al(O ^s Bu) ₃ :OTH-H: :2-BuOH	¹³ C [ppm]	²⁹ Si [ppm]	²⁷ Al [ppm]
1:0:0	s.Tab.2.7	-	0(breit)
0:1:0	204,7; 191,8; s.Tab.2.1	-41,9	-
1:1:0	207,3;170,5 s.Tab.2.8	-44,4; -46,9	0(breit)
1:5:0	204,7; 191,9;190,6 analog Tab.2.10	-41,5; -44,1(klein); -49,9(klein)	0(breit)
1:1:8,5*	209,5; 192,6 s.Tab.2.9	-44,2; -46,8(klein)	0; 30
1:2:8,5**	205,2; 191,1	-44,2; -46,8(klein)	0; 30
1:10:10	204,8 191,1;190,7; s.Tab.2.10	-41,7;	0(breit)
1:0:3	68,2; 31,4; 22,0; 9,1	-	60(breit); 30;0
1:0:17	68,2; 31,4; 22,0; 9,1	-	60(breit); 30;0
1:0:80	68,2; 31,4; 22,0; 9,1	-	60(breit); 30;0

Tabelle 2.6: ¹³C, ²⁹Si, ²⁷Al MAS NMR;*1:1-OTH-H/Al(O^sBu)₃-Gemisch nach 30min mit 2-Butanol verdünnt. **Änderung der Mischreihenfolge (Al(O^sBu)₃, 2-BuOH, OTH-H)

eine zum Teil erfolgte Koordinierung des substituierten β -Diketonats an Aluminium.

^{13}C [ppm]	Zuordnung
74,4	b
69,7	
35,3	c
34,0	
32,8	
25,8	a
24,6	
22,4	
11,1	d

Tabelle 2.7: $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, ohne Lösungsmittel

	^{13}C [ppm]	Zuordnung
2-Butanol 7	69,6	b
	33,0	c
	23,6	a
	10,8	d
6-(Trimethoxysilyl)- -2-hexanon 5	209,5	b
	50,9	g
	44,2	c
	29,9	a
Essigsäurebutylester 6	73,1	c
	28,2	e
	20,1	d
	10,8	f
Enolform 2	192,6	b
	112,4	c
Butoxid- gruppen	71,1	
	25,5	

Tabelle 2.9: ^{13}C HPDEC MAS NMR: $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}/2\text{-BuOH-Lösung}(1:1:8,5)$

Laut Abbildung 2.7 würde man einen dreifachen Überschuss an substituiertem β -Diketon benötigen um eine vollständige Komplexierung des Aluminiums zu erreichen. Die dargestellten Grundbaueinheiten sind stark vereinfacht und liegen vermutlich in geringen

	^{13}C [ppm]	Zuordnung
6-(Trimethoxysilyl)- -2-hexanon 5	207,3	b
	50,9	g
	44,1	c
	30,0	a
	n.z.	d
	n.z.	e
	8,6	f
Essigsäurebutylester 6	170,5	b
	72,6	c
	28,2	e
	21,7	a
	20,3	d
	10,7	f
Butoxid- gruppen	70,9	
	69,4	
	33,3	
	23,9	
	12,2	

Tabelle 2.8: ^{13}C HPDEC MAS NMR: $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}$ -Lösung(1:1), ohne Lösungsmittel

Mengen in der Lösung vor. Aufgrund der vorhandenen Oligomere von Aluminium-tris-*tert*-butoxid in Lösung und der komplexierten Aluminiumalkoxid-spezies, siehe Abb.1.7, ist anzunehmen, dass eine Koordinierung des substituierten β -Diketons OTH-H nicht zu einer Auflösung der Aluminiumalkoxidagglomerate führt.

1.2 Vergleich IR-Spektroskopie

Bei 1700 cm^{-1} tritt die Carbonyl-Streckschwingung der unkoordinierten OTH-H-Ketoform auf. Bei Koordinierung an einem Metallatom würde dieses Signal vollständig verschwinden. Anhand einer äquimolaren Mischung $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ und OTH-H sollte mittels IR-Spektroskopie überprüft werden, ob eine Koordinierung erfolgt. Es wurde eine Verschiebung des CO-Signals in einen höheren Wellenzahlbereich auf einen Wert von 1736 cm^{-1} beobachtet und eine geringe Verschiebung des C-O und C-C Signals auf 1596 cm^{-1} . Aus diesen Messdaten kann man eine mögliche Koordinierung vermuten, jedoch

1. SINGLE-SOURCE-PRECURSOR

	^{13}C [ppm]	Zuordnung
2-Butanol 7	69,3	b
	32,9	c
	23,5	a
	10,5	d
Ketoform 1	204,8	b
	70,9	c
	50,8	g
	32,0	d
	29,4	a
	9,9	f
Enolform 2	191,1	b
	111,4	c
	50,8	g
	29,4	a
	9,9	f
Diketonat 3 Butoxid- gruppen	190,7	b
	70,9	
	25,4	
	100,6	n.z.
	21,8	n.z.
	20,0	n.z.

Tabelle 2.10: ^{13}C HPDEC MAS NMR: $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}/2\text{-BuOH-Lösung}(1:10:10)$

kann man mit einer hohen Sicherheit auf die Bildung einer neuen Carbonylverbindung schließen. Die 1:1-Lösung wurde 30 Minuten nach dem Vermischen gemessen. Diese Messergebnisse aus der IR-Spektroskopie gut überein mit denen der NMR-Spektroskopie. Das ermittelte CO-Signal bei 1736 cm^{-1} kann aufgrund von Referenzmessungen mit käuflich erworbenem Essigsäurebutylester und 2-Hexanon dem Carbonylsignal des 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon und dem Essigsäurebutylester zugeordnet werden. Eine Quantifizierung der einzelnen Verbindungen mittels IR-Spektren war nicht durchführbar. Aufgrund der geringen Aussagekraft der IR-Spektren erwiesen sich NMR-Experimente, vorwiegend 2D-NMR-Experimente, als die am besten geeignete Untersuchungsmethode für strukturell relevante Aussagen.

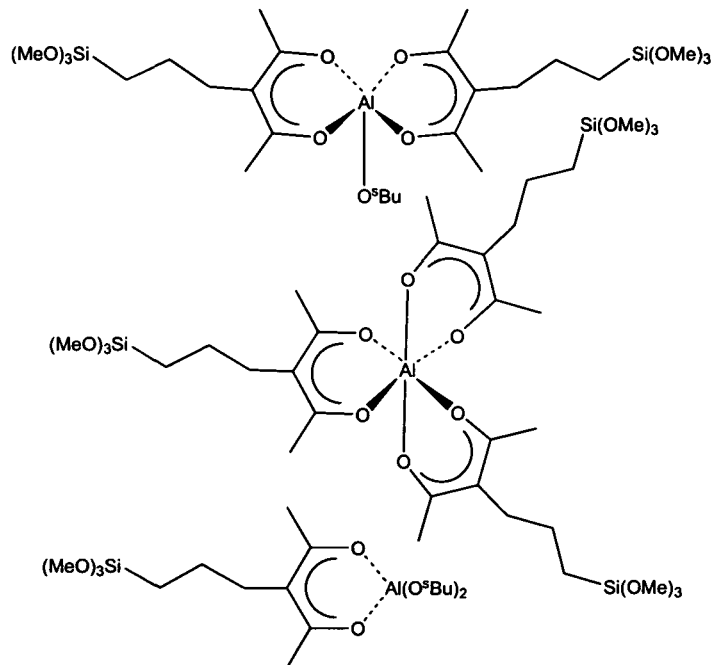


Abbildung 2.7: Single-Source-Precursoren

2 Herstellung der Materialien

Die Probenbezeichnung TOAlxyz/s beinhaltet die verwendeten Komponenten (T=TEOS, O=OTH-H, Al=Al(O^tBu)₃), das eingesetzte molare Verhältnis dieser Edukte zueinander (x:y:z=n(TEOS):n(OTH-H):n(Al(O^tBu)₃)) und die jeweilige Seriennummer. Folgende Serien wurden hergestellt:

- TOAlxyz/1
- TOAlxyz/2
- TOAlxyz/3
- TOAlxyz/4

2.1 Voruntersuchungen

Bereits in Vorversuchen zeigte sich, dass die Vorhydrolyse von Al(O^tBu)₃ in Gegenwart von OTH-H bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zur Ausbildung eines augen-

2. HERSTELLUNG DER MATERIALIEN

OTH-H [cm ⁻¹]		Al(O ^o Bu) ₃ :OTH-H(1:1) [cm ⁻¹]	
2944 m	ν C-H	2965 s	ν C-H
2841 m	ν Si-OCH ₃	2937 m	ν C-H
1727 w		2877 m	ν C-H
1699 m	ν C=O	2840 m	ν Si-OCH ₃
1584 w	ν C-C	1736 m	ν C=O
1420 w	δ C-H	1596 m	ν C-C
1358 w	δ C-H	1467 m	δ C-H
1189 m		1370 m	δ C-H
1077 s	Si-OCH ₃	1244 m	
968 w		1169 w	
811 m		1087 s	Si-OCH ₃
		1030 w	
		992 w	
		919 w	
		813 m	
		686 w	
		605 w	

Tabelle 2.11: IR-Daten: OTH-H und Al(O^oBu)₃:OTH-H Mischung(1:1)

scheinlich homogenen Netzwerks führt. Um zu überprüfen, ob das eingesetzte Molekül OTH-H einen ausschlaggebenden Faktor für den Netzwerkaufbau darstellt, wurden Kontrollversuche durchgeführt.

Es wurde hierfür ein Vergelungsversuch ausschließlich mit Al(O^oBu)₃ und Propyltrimethoxysilan im Verhältnis 1:1 durchgeführt um nachzuweisen ob eine Gelbildung ohne Chelatligand möglich ist. Es wurde keine homogene Gelbildung beobachtet. Die Zugabe von H₂O in Form einer 0,01N NH₄OH führte zum sofortigen Ausfallen eines gallertartigen Niederschlags und somit zu einer Entmischung zu einer zweiphasigen Suspension.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit beiden Teilstücken von OTH-H, dem β-Diketon Acetylaceton, der zusätzlichen Netzwerkkomponente Propyltrimethoxysilan und Al(O^oBu)₃ durchgeführt. Die dadurch hervorgerufene Polaritätsänderung in der Lösung wurde jedoch nicht berücksichtigt. Es stellte sich heraus, dass bei einem Mischungsverhältnis Al(O^oBu)₃ zu Acetylaceton und Propyltrimethoxysilan von 1:1:1 ausschließlich ein weißer Niederschlag, jedoch keine Gelbildung zu beobachten ist.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass der Einsatz von OTH-H maßgeblich zum Aufbau der Netzwerkstruktur beiträgt. Man kann daraus schließen, dass die Mehrfachfunk-

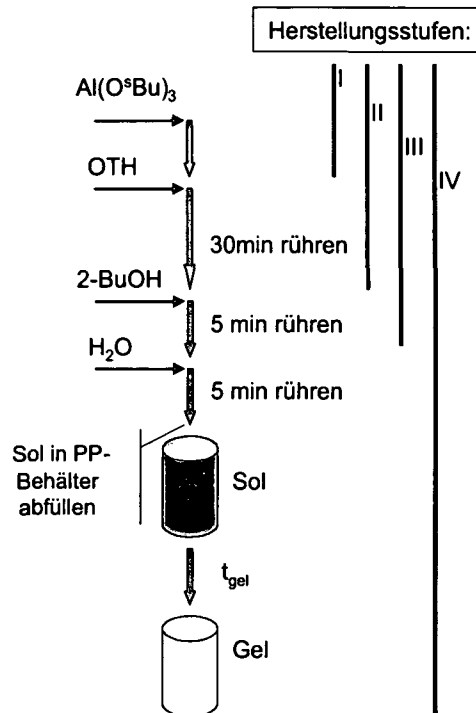


Abbildung 2.8: Gelherstellung

tionalität des Moleküls als Komplexbildner bzw. Baueinheit zur Wirkung kommt.

2.2 Herstellung der Materialien- TOAl/1-Serie

Die Herstellung der Gele erfolgte in Anlehnung an die Dissertation [49] von W. Rupp, dessen Bemühen darin bestand homogene Mischoxide aus Titanoxid/Siliziumdioxid, Zirkonoxid/Siliziumdioxid bzw. Wolframoxid/Siliziumdioxid mit Hilfe von OTH-H herzustellen. In Abbildung 2.8 wird der Herstellungsprozess [64] veranschaulicht. Die vorgegebene Arbeitsvorschrift wurde modifiziert durch den Einsatz von 2-Butanol als Lösungsmittel anstelle von Methanol. Dies ist bedingt durch die schlechte Löslichkeit von $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ in Methanol, bzw. einen raschen Alkoxidaustausch, der zur Ausbildung eines weißen Niederschlags führt. Alle Proben wurden mit der gleichen theoretischen Dichte hergestellt. Für jede Baueinheit wurde die 8,5fache Molmenge an Lösungsmittel zugesetzt. Für die Herstellung des Gels TOAl011/1 wird ein äquimolares Mischungsverhältnis $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ zu OTH-H eingesetzt und die 17fache ($2 \times 8,5$) Molmenge 2-Butanol und sechsfache (pro Alkoxygruppe) Molmenge H_2O .

Der erste Schritt der Gelherstellung umfasst die Komplexierung von $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ mit dem

2. HERSTELLUNG DER MATERIALIEN

modifizierten Alkoxysilan OTH-H unter Inertgasatmosphäre, um ein vorzeitiges Hydrolysieren und Kondensieren des Metallalkoxids durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Die verwendeten Mischungsverhältnisse $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ zu OTH-H betragen 1:1 bzw. 1:2. Die Reaktionslösung wird nach einer halben Stunde Rühren mit 2-BuOH verdünnt. Eine Erhöhung des Siliziumanteils im Mischoxid wird durch die Zugabe von Tetraethoxysilan erreicht. Das Verhältnis $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ zu Tetraethoxysilan variierte zwischen 1:0, 1:1 und 1:2.

Die Hydrolyse und Kondensation des aus $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ und OTH-H gebildeten Einkomponentensystems wird mit Wasser in Form einer Base (0,01N NH_4OH) gestartet. Sowohl für OTH-H als auch $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ werden drei Äquivalente Wasser eingesetzt, für Tetraethoxysilan hingegen zwei Äquivalente Wasser. Nach langsamem Zutropfen der benötigten Wassermenge wird die Lösung weitere fünf Minuten gerührt und zur Gelierung in Polypropylenbehälter, die mittels Schnappdeckel und Parafilm luftdicht verschlossen werden, abgefüllt. Die Dauer der Gelzeit erstreckt sich von zehn Minuten bei TOA1011 bis zu zwei Stunden bei den Proben TOA1111 und TOA1211. Das anfänglich klare Gel trübt sich ca. 30 Minuten nach dem Gelpunkt und bildet innerhalb der folgenden zwei Stunden eine weiße Farbe aus. Nach einem Alterungszeitraum von einer Woche erfolgt die Trocknung der nassen Gele.

2.2.1 Verfolgung des Sol-Gel Prozesses mittels MAS NMR

Während des Sol-Gel Prozesses tritt eine Änderung der Aluminiumkoordination auf. In Abb. 2.9 sind die ^{27}Al HPDEC MASNMR-Spektren der einzelnen Gelsynthesestufen dargestellt. Ausgehend von Aluminium-tri-*tert*-butoxid, das in Reinform sechsfach koordiniert vorliegt (erstes Spektrum a) in Abb.2.9), erfolgt nach der in Abb.2.8 dargestellten und zuvor beschriebenen Arbeitsvorschrift die Zugabe von OTH-H, ein Verrühren für 30 Minuten und das Verdünnen mit 2-BuOH. Das von dieser Lösung in Abb.2.9 abgebildete Spektrum b) weist neben den sechsfach koordinierten Aluminiumatomen auch fünfach koordinierte Spezies bei 30 ppm auf. Für $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{etac})$ wurde eine ähnliche Spektrum [14] bestimmt. Das Zumischen von Wasser führt zur sofortigen Ausbildung von vier- und sechsfach koordinierten Aluminiumatomen. Die schlechte Auflösung der Spektren c) und d) in Abb.2.9 kurz nach der Wasserzugabe ist einerseits auf den Übergang von Sol zu Gelstruktur zurückzuführen, andererseits durch ein nicht Rotieren des Probenbehälters während der Messung. Die vier- und sechsfach koordinierten Spezies bleiben während der Vergelung, der Alterung und des anschließenden Trocknungsprozesses erhalten.

Im *in situ*-Experiment konnte man mittels ^{13}C CP MAS NMR nach 30 Minuten sowohl die Zersetzungsprodukte von OTH-H als auch die Enolform feststellen, die Zugabe von

2. HERSTELLUNG DER MATERIALIEN

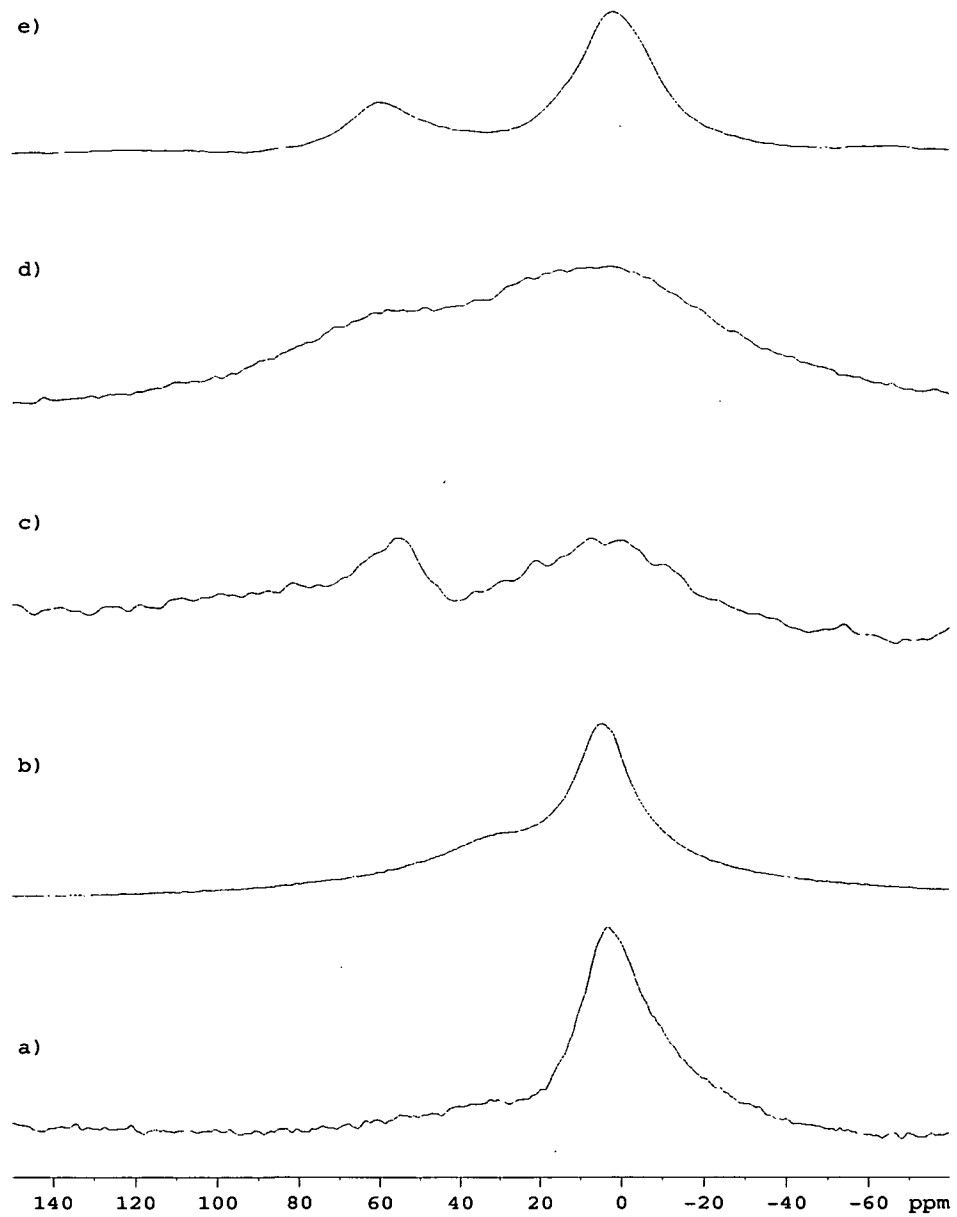


Abbildung 2.9: ^{27}Al MAS-NMR-Spektren, Verfolgung des Sol-Gel-Prozesses: a) $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, b) $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}/2\text{-BuOH}$ (1:1:17), c) Sol (5 min nach H_2O -Zugabe, $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{H}_2\text{O}=1:6$), d) Gel (2 h nach H_2O -Zugabe), e) Gel (7 d nach H_2O -Zugabe)

2-Butanol führte zu keiner Veränderung des Verhältnisses Enolform zu Zersetzungsprodukt. Die während des Sol-Gel-Prozesses gemessenen ^{13}C CP MAS-NMR Spektren weisen keine merklichen Veränderungen gegenüber dem nach 30 Minuten aufgenommenen Spektrum auf.

2.3 Herstellung der Materialien - TOAI/2-Serie

Aus den NMR-Untersuchungen des Single-Source-Precursors geht hervor, dass das Aluminiumalkoxid $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ eindeutig zur Zersetzung des substituierten β -Diketons OTH-H führt. Die Spaltung wird durch Lösen des Aluminiumalkoxids in 2-Butanol vor der Zugabe von OTH-H verhindert. Eine Änderung der Arbeitsvorschrift durch Variation der Umsetzungsreihenfolge und die damit verbundene Unterbindung der Zersetzungsreaktion könnte Auswirkungen auf die Netzwerkbildung haben und ist somit ein wichtiger zu untersuchender Parameter.

$\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ wird nun zuerst in 2-Butanol gelöst, darauf mit OTH-H versetzt und für 30 Minuten gerührt. Die weitere Behandlung erfolgt analog der unter TOAI/1 beschriebenen Gelherstellung. Mittels ^{27}Al MAS NMR wurde der Sol-Gel-Prozess verfolgt. Überraschend wurden keine maßgeblichen Veränderungen der gemessenen Spektren zu den Spektren in Abb. 2.9 festgestellt. Die Änderung der Umsetzungsreihenfolge führte zu keiner Änderung der Aluminiumkoordinationen während des Sol-Gel-Prozesses. Es unterscheidet sich sehr wohl vom ^{27}Al Spektrum des in 2-Butanol gelösten Aluminium-tri-sek-butoxid, das vorwiegend vierfach koordinierte Spezies aufweist, die durch das Zumischen von OTH-H fast vollständig in sechsfach koordinierte Aluminiumatome übergeführt werden, siehe Abb. 2.6.

Über die tatsächliche Struktur des Single-Source-Precursors können anhand der durchgeführten NMR-Messungen nur Mutmaßungen getroffen werden. Unbekannt ist vor allem die Struktur des Aluminium-tri-sek-butoxids in Lösung, wobei ein Vorhandensein von Oligomeren höchstwahrscheinlich ist. Ob nun diese Oligomere bei einem äquimolaren Verhältnis von OTH-H bzw. bei einem Überschuss an OTH-H erhalten bleiben, konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Die sechsfach koordinierten Aluminiumspezies könnten einerseits von $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Oligomeren stammen, deren Oberflächen auch bei einer äquimolaren Menge an OTH-H mit diesem Liganden abgesättigt werden. Andererseits ist auch vorstellbar, dass bei einem großen Überschuss an OTH-H, wie zum Beispiel fünf- oder zehnfach, jedes Aluminium-tri-sek-butoxid einen vollständigen Ligandenaustausch eingeht und der in Abb.2.7 visualisierte sechsfach-koordinierte Single-Source-Precursor vorliegt.

2.4 Herstellung der Materialien - TOAI/3-Serie

Um festzustellen, ob Aluminium-tri-*sec*-butoxid auch in anderen Alkoholen löslich ist, wurden Lösungsversuche mit Methanol, Ethanol und *i*-Propanol durchgeführt. Es zeigte sich, dass *i*-Propanol als Lösungsmittel einsetzbar ist. Methanol eignete sich nicht, da Aluminium-tri-*sec*-butoxid unmittelbar nach der Zugabe von Methanol unter Bildung von Aluminium-tri-methoxid als weißer Niederschlag ausfällt. Dieser konnte auch nicht durch Rückflusskochen aufgelöst werden. Bei der Zugabe von Ethanol zu Aluminium-tri-*sec*-butoxid entstand ebenfalls ein weißer Niederschlag, der sich jedoch durch Rückflusskochen löste und zur Ausbildung einer weißen Suspension führte. Diese veränderte sich nicht nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und wurde deshalb weiterverwendet. Nach dem Zusetzen des Chelatliganden OTH-H wurden die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen mit H₂O gestartet. Für diese Serie wurde reines Wasser verwendet ohne Zusatz einer Base wie in den Serien TOAI/1 und TOAI/2.

2.5 Herstellung der Materialien - TOAI/4-Serie

Die Herstellung der TOAI/4-Serie erfolgt analog der Arbeitsvorschrift TOAI/3, wobei anstelle einer 0,01 molaren NH₄OH-Lösung destilliertes Wasser für den Start der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen verwendet wurde. Bei dieser Serie wurden keine Aergele produziert. Es wurden ausschließlich nasse Gele hergestellt um das Gelierungsverhalten dieser mit Hilfe von Kleinwinkelstreuung zu untersuchen. Diese Untersuchungsserie sollte klären, ob ein Unterschied in der Ausbildung der Netzwerkstruktur durch den Einsatz von destilliertem Wasser als Hydrolysereagenz vorliegt. Die Ergebnisse sind im Abschnitt Röntgenkleinwinkelstreuung zusammengefasst.

3 Aufbau der Materialien

3.1 Untersuchungen mittels MAS NMR

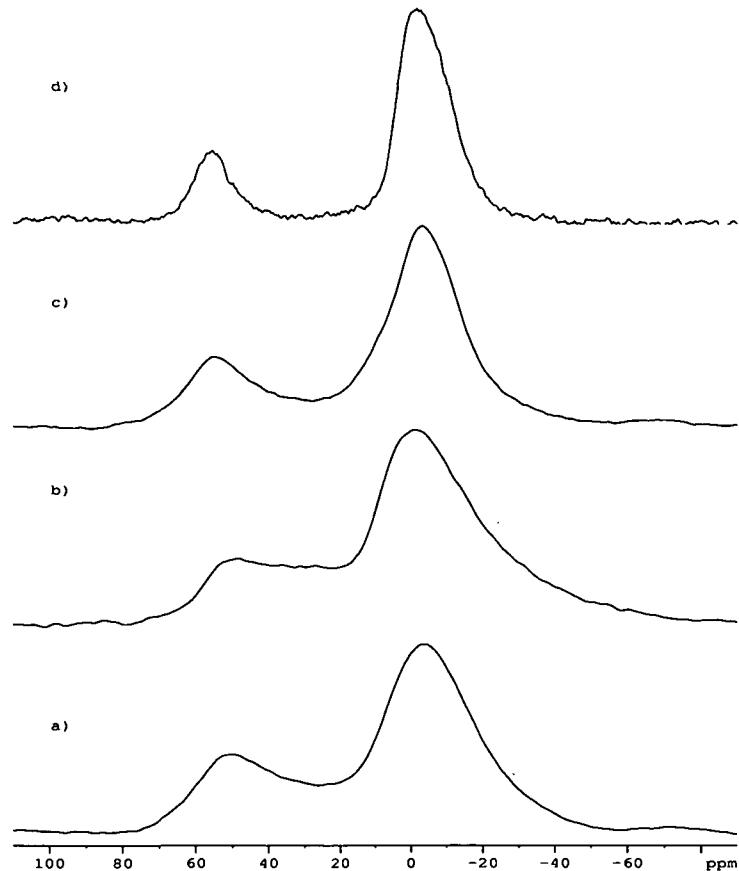


Abbildung 2.10: ^{27}Al MAS NMR Spektren: a) Aerogel TOAl011/1, b) Aerogel TOAl011/2, c) nasses Gel TOAl011/2, d) Aerogel TOAl031/2

In Abbildung 2.10 sind die ^{27}Al MAS NMR Spektren der Aerogele TOAl011/1, TOAl011/2 und TOAl031/2 und des Gels TOAl011/2 dargestellt. Mittels Peak Deconvolution wurde gezeigt, dass die Signale im Spektrum des Aerogels TOAl011/1 vier- und sechsfach koordinierten Aluminiumspezies zuzuordnen sind. Das mögliche Auftreten eines geringen Anteils an fünffach koordiniertem Aluminium sollte man aufgrund der Breite der Peaks jedoch nicht gänzlich ausschließen. Die Spektren a), b) und c) in Abb.2.10 unterscheiden sich unwesentlich voneinander. Weder der Trocknungsprozess noch eine Änderung der Mischreihenfolge führen zu einer auffälligen Veränderung der

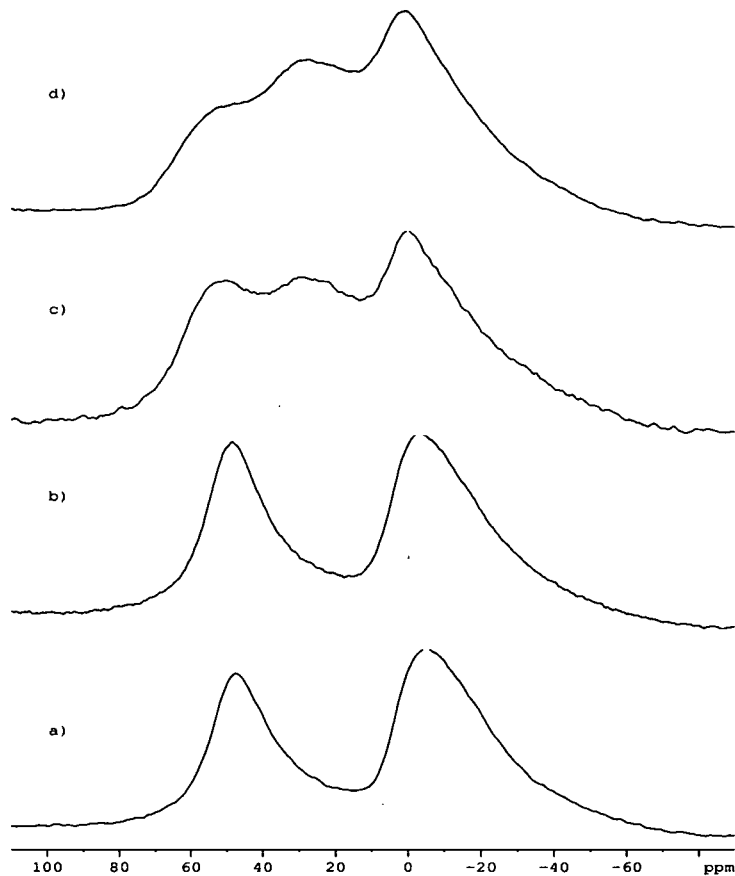


Abbildung 2.11: ^{27}Al MAS NMR Spektren: a) Aerogel TOA1111/1, b) Xerogel TOA1111/1, c) calc. Xerogel TOA1111/1, d) calc. Xerogel TOA1011/1

Aluminiumkoordinationen, selbst die Erhöhung des OTH-H-Anteils im Material um das Doppelte. Die ^{27}Al -NMR-Spektren der Aerogele TOA1021/1 und TOA1021/2 (nicht abgebildet) gleichen denen von TOA1011. Im Spektrum des Aerogels TOA1031/2 (d) (Abb.2.10) ist das Auftreten von ausschließlich vier- und sechsfach koordinierten Aluminiumspezies zu beobachten und eine Verschmälerung der Peaks, was auf die Entstehung einer besser definierten Struktur hindeutet.

Unterschiedliche Trocknungsprozesse führen nicht zu einer Variation der Aluminiumkoordinationen. In Abb.2.11 weisen sowohl Xerogele als auch Aerogele derselben Zusammensetzung ähnliche Spektrenformen auf. Eine Calcinierung der Xerogele bewirkt einen Intensitätszuwachs an fünffach koordiniertem Aluminium.

Eine Erhöhung des Siliziumanteils durch die Zugabe von TEOS führt zu einem qualitativen Anstieg von vierfach koordiniertem Aluminium. Eine Quantifizierung der einzelnen Aluminiumanteile wurde nicht durchgeführt. Diese Zunahme wird bei ähnlichen Sol-Gel-Systemen in der Literatur [6] beobachtet und bestätigt die Annahme, dass vierfach

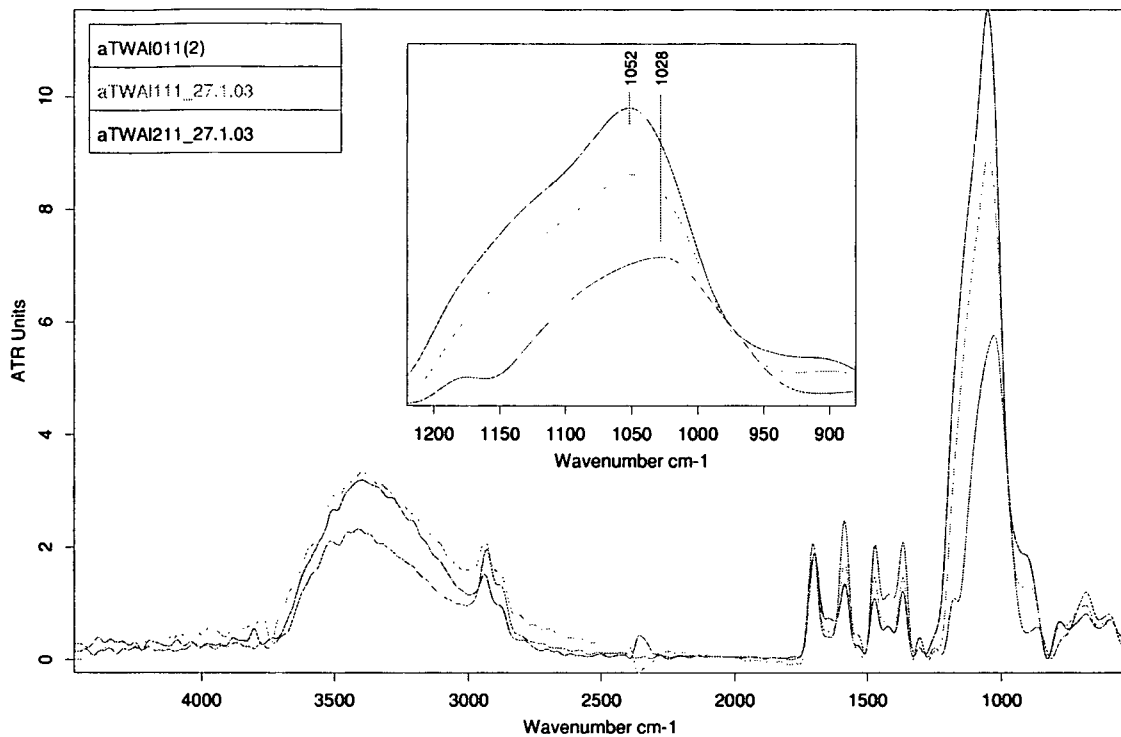
3. AUFBAU DER MATERIALIEN

koordinierte Aluminiumspezies typisch für Si-O-Al Bindungen sind. Die vorliegenden sechsfach koordinierten Aluminiumspezies werden auf das Vorhandensein von Al-O-Al Einheiten und das Vorliegen von komplexiertem Aluminium zurückgeführt.

Das bereits ausführlich behandelte Zersetzungsprodukt 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon konnte mittels ^{13}C MAS NMR bei allen untersuchten Xero- und Aerogelen der TOAl/1-Serie durch einen breiten Peak bei 210 ppm nachgewiesen werden. Aus diesen Spektren geht jedoch nicht eindeutig hervor, ob OTH-H noch existiert. Eine vollständige Zersetzung liegt im Allgemeinen nicht vor, da zusätzlich bei 190 ppm ein Peak vorliegt. Dieser kann aufgrund seiner Breite weder der unkoordinierten Enolform noch dem β -Diketonat eindeutig zugeordnet werden. In den ^{13}C MAS NMR Spektren der Aero- und Xerogele der TOAl/2-Serie sind keine Anzeichen für das Spaltprodukt zu beobachten. Jedoch treten auch in diesen Spektren sehr breite Peaks bei rund 190 ppm auf, die jegliche Rückschlüsse auf Koordinierung verhindern.

Generell wurde bei allen untersuchten Aero- und Xerogelen unabhängig von der gewählten Mischreihenfolge im ^{29}Si MAS NMR Spektrum mindestens eine T-Einheit bei -65 ppm bestimmt. Bei den Xerogelen TOAl211/1 und TOAl021/1 wurde eine zusätzliche T-Einheit bei -74 ppm beobachtet. Der durch TEOS erhöhte Si-Anteil in den Aero- und Xerogelen TOAl111 und TOAl211 spiegelt sich in der bei -110 ppm auftretenden Q_4 -Einheit wider.

3.2 Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie



Mag. Ulrike Bauer

Abbildung 2.12: IR-Spektren: Aerogele (TOAI011/1, TOAI111/1, TOAI211/1)

Alle untersuchten Aero- und Xerogele der TOAI/1-Serie weisen bei einer Wellenzahl von 1700 cm^{-1} ein breites Signal auf, das der Streckschwingung von Carbonylgruppen entspricht. Aus den zuvor betrachteten *MAS NMR-Spektren* weiß man, dass sowohl das Zersetzungsprodukt 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon als auch die Enolform von OTH-H im Endmaterial vorliegen.

Bei genauerer Betrachtung der *IR-Spektren* sieht man, dass der bei 1700 cm^{-1} auftretende Peak sehr breit ist und somit neben dem Carbonylsignal der Ketoform von OTH-H noch weitere Signale unter diesem versteckt sein können, wie zum Beispiel das Carbonylsignal von 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon. Aus der Kombination von IR- und MAS NMR Spektroskopie kann man zusammenfassen, dass in allen Aero- und Xerogelen der TOAI/1-Serie sowohl die Keto- und Enolform als auch das Zersetzungsprodukt von OTH-H vorkommen.

Weiters ist anzumerken, dass in den IR-Spektren aller Aero- und Xerogele und der calcinierten Aero- und Xerogele OH-Streckschwingungen im Bereich von 3500 cm^{-1} auftreten. Es ist natürlich nicht entscheidbar, ob es sich hierbei um eine OH-Gruppe an

3. AUFBAU DER MATERIALIEN

einem Silizium- oder einem Aluminiumatom handelt.

Die IR-Spektren der Aerogele TOA1011/1, TOA1111/1 und TOA1211/1 in Abbildung 2.12 sind fast identisch mit denen der Xerogele mit derselben Zusammensetzung. Dies ist überprüfbar in der Gegenüberstellung der TOA1011/1 Aero- und Xerogele und TOA1111/1 Aero- und Xerogele in Tabelle 2.12.

TOA1011/1		TOA1111/1	
Aerogel [cm^{-1}]	Xerogel [cm^{-1}]	Aerogel [cm^{-1}]	Xerogel [cm^{-1}]
3421 m ν O-H	3388 m ν O-H	3379 m ν O-H	3368 m ν O-H
2933 m ν C-H	2935 m ν C-H	2932 w ν C-H	2930 m ν C-H
1706 m ν C=O	1703 m ν C=O	1698 m ν C=O	1698 m ν C=O
1585 m ν C-C, ν C-O	1583 m ν C-C, ν C-O	1584 m ν C-C, ν C-O	1585 m ν C-C, ν C-O
1535 w	1534 w	1474 m	1538 w
1472 m δ C-H	1473 m δ C-H	1364 m δ C-H	1474 m δ C-H
1363 m δ C-H	1361 m δ C-H	1307 w δ C-H	1363 m δ C-H
1305 w	1304 w	1052 s Si-O	1308 w
1177 w	1256 w	904 w Si-O	1259 w
1028 s Si-O	1178 w	688 w Al-O	1029 s Si-O
871 w Si-O	1012 s Si-O		902 w Si-O
687 w Al-O	866 w Si-O		
602 w Al-O	684 w Al-O		

Tabelle 2.12: IR-Daten: Aero- und Xerogele (TOA1011/1, TOA1111/1)

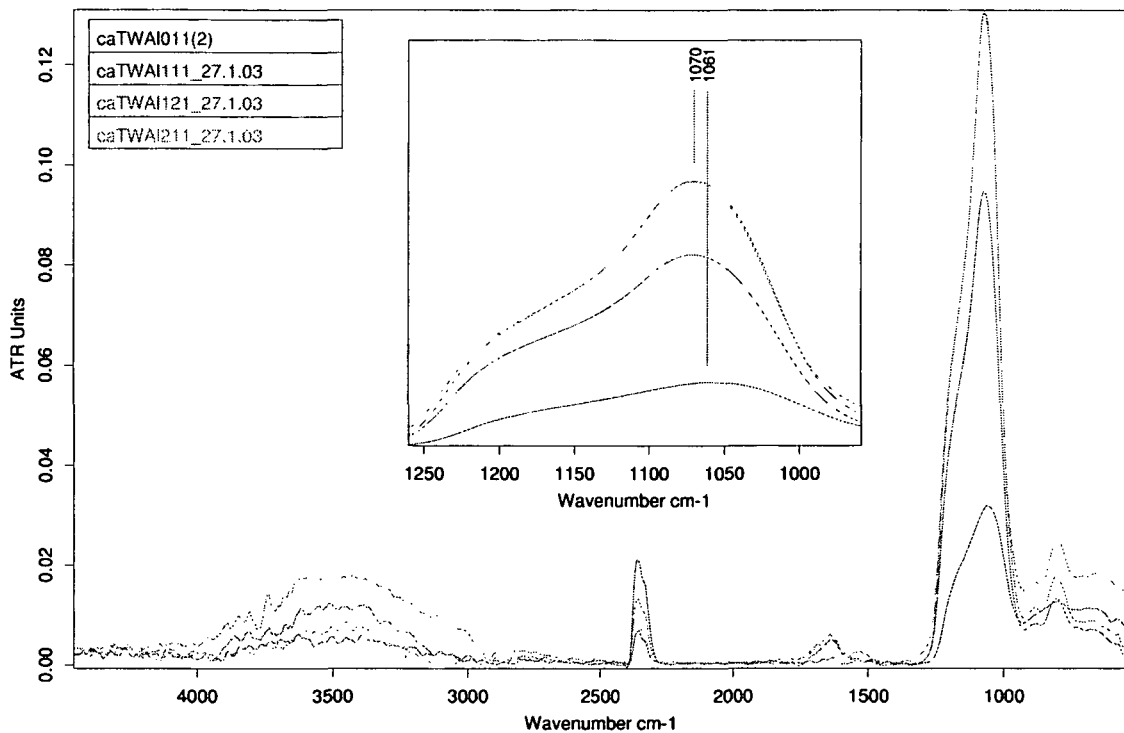
Die abgebildeten Aerogele weisen die gleichen Schwingungen auf, wobei sich die Intensitäten der einzelnen Banden unterscheiden. Die Si-O-Streckschwingung der Aerogele TOA1111/1 und TOA1211/1, mit einem erhöhten Siliziumanteil sind intensiver als die des Aerogels TOA1011/1 und weisen zusätzlich unterschiedliche Si-O Maxima auf. Die SiO-Streckschwingung der siliziumreichen Aerogele liegt bei 1052 cm^{-1} , die des aluminiumreichen Aerogels TOA1011/1 bei 1028 cm^{-1} .

Vergleicht man diese Werte mit der SiO-Bande von reinem Siliziumdioxid, die bei 1080 cm^{-1} auftritt, so ist eine Verschiebung des Peakmaximums festzustellen. Die Erhöhung des Aluminiumanteils im Material führt zu einer Verlagerung der SiO-Bande zu kleineren Wellenzahlen. Dieser Trend ist bei allen Aero-, Xerogele und auch calcinierten Aero- und Xerogele der TOA1/1-Serie nachzuvollziehen. Analoge Beobachtungen wurden in der Literatur [6] wiedergefunden.

3. AUFBAU DER MATERIALIEN

Al-O Streckschwingungen befinden sich ebenfalls im Wellenzahlenbereich von 1100 bis 1000 cm^{-1} und werden vollständig von der Si-O Bande abgedeckt. Die sehr schwachen Schwingungen bei 600 cm^{-1} und 690 cm^{-1} werden Al-O Banden [6] zugeordnet. Die im Bereich von 900 cm^{-1} auftretenden Signale entsprechen Si-O Banden.

Die IR-Spektren der calcinierten Aerogele unterscheiden sich vorwiegend in den Inten-



Mag. Ulrike Bauer

Abbildung 2.13: IR-Spektren: calcinierte Aerogele (TOA1011/1, TOA1111/1, TOA1121/1, TOA1211/1)

sitäten der Si-O Banden, in Abhängigkeit des jeweiligen Siliziumanteils. Es ist auffällig, dass die Streckschwingung der Si-O Bande bereits im Wellenzahlbereich von 1070 cm^{-1} auftritt und dass nur eine sehr geringe Verschiebung zwischen dem calcinierten Aerogel TOA1011/1 und den calcinierten Aerogelen TOA1111/1 und TOA1211/1 zu entdecken ist. Weitere Si-O Banden sind bei 800 cm^{-1} zu beobachten. Die bei 1600 cm^{-1} auftretende Schwingung könnte durch die Adsorption von Wasser an der Oberfläche [62] hervorgerufen werden. Al-O Banden können anhand dieser Spektren nicht explizit zugeordnet werden, da sie durch die intensive Si-O Bande abgedeckt werden und sehr schwach sind. Bei den calcinierten Xerogelen tritt das Maxima der Si-O Bande in einem höheren Wellenzahlenbereich bei 1027 cm^{-1} auf, jedoch beobachtet man keine Si-O Bande bei rund 800 cm^{-1} . Aussagen über Al-O Banden sind aufgrund der sehr geringen Intensität nicht

3. AUFBAU DER MATERIALIEN

werk gehalten.

	TOAI011/2		TOAI021/2		TOAI031/2	
	Aerogel [cm ⁻¹]	Xerogel [cm ⁻¹]	Aerogel [cm ⁻¹]	Xerogel [cm ⁻¹]	Aerogel [cm ⁻¹]	Xerogel [cm ⁻¹]
ν O-H	3400 m	3400 m	3400 m	3400 m		
ν C-H	2932 m	2939 m	2932 w	2934 m	2928	2920
ν C=O	1702 m	1698 m	1694 m	1700 m	1699	1698
ν C-C,	1585 m	1584 m	1584 m	1580 m	1582	1583
ν C-O	1471	1469 m	1470 m	1472 m	1472	1470
δ C-H	1364 m		1366	1364 m		1362
δ C-H	1301 w		1303 w			1306
Si-O	1057 s	1062 s	1060 s	1060 s	1064	1057

Tabelle 2.14: IR-Daten: Aero- und Xerogele (TOAI011/2, TOAI021/2, TOAI031/2)

	TOAI111/2		TOAI121/2		TOAI131/2	
	Aerogel [cm ⁻¹]	Xerogel [cm ⁻¹]	Aerogel [cm ⁻¹]	Xerogel [cm ⁻¹]	Aerogel [cm ⁻¹]	Xerogel [cm ⁻¹]
ν O-H	m					
ν C-H	2924 m	2943 m	2930 m	2936 m	2943	2930 m
ν C=O	1698 m	1698 m	1697 m	1694 m	1697	1702 m
ν C-C,	1584 m	1584 m	1583 m	1584 m	1585	1584 m
ν C-O	1473	1470 m	1468 m	1474 m	1472	1472 m
δ C-H	1361 m	1362	1362	1364 m	1358	1358 m
δ C-H	1303 w	1300	1302 w			1302 w
Si-O	1060 s	1059 s	1062 s	1053 s	1066	1054 s

Tabelle 2.15: IR-Daten: Aero- und Xerogele (TOAI111/2, TOAI121/2, TOAI131/2)

	$[cm^{-1}]$
ν O-H	3650 m
ν C-H	2928 m
ν C=O	1698 w
ν C-C,	1584 s
ν C-O	1472 s
δ C-H	1363 m
δ C-H	1305 m
	1180 w
Si-O	1022 s

Tabelle 2.16: IR-Daten: Xerogel TOA1011/3

Das IR-Spektrum des Xerogels TOA1011/3 entspricht denen der TOA1/2-Serie. Die sehr schwache C=O-Bande lässt ebenfalls auf eine stattgefundenene Koordinierung schließen.

3.3 Äußere Erscheinungsform und Dichte der Materialien

In den Tabellen 2.17 und 2.18 sind die Dichten der hergestellten Aerogele und Xerogele angegeben. Die beiden Serien unterscheiden sich wie bereits beschrieben in der Mischreihenfolge der einzelnen Komponenten.

Alle Aerogele der TOA1/1-Serie sind weiße kompakte Zylinder, die bei geringster mechanischer Einwirkung in elektrostatisch aufgeladene Bruchstücke zerfielen. Analoges gilt für die Aerogele der TOA1/2-Serie mit der Ausnahme, dass die Aerogele mit den Mischungsverhältnissen 1:1:1 (TOA1111/2) und 1:2:1 (TOA1211/2) bereits als nasses Gel bzw. beim Trocknungsprozess zerbrachen.

Ein Großteil der produzierten Xerogele zerbrach beim Trocknen unter Normaldruck. Nur ein geringer Anteil der nassen Gele, wie TOA1011/2 und TOA1021/2, konnte in monolithische Blöcke übergeführt werden, wobei der Grund hierfür nicht im Detail untersucht wurde. Die Xerogele beider Serien weisen sehr hohe Schrumpfungen auf und zerbrachen teilweise während der Trocknung bei Normaldruck. Aus diesem Grund kann man die angegebenen Dichten ausschließlich als Abschätzungen betrachten. Es ist weiters anzumerken, dass alle Xerogele der TOA1/2-Serie nach der Trocknung transparent und glasartig waren. Dieses Aussehen traf bei den Xerogelen der TOA1/1-Serie nur auf jene zu, die keinen zusätzlichen Anteil an Silizium enthielten.

3. AUFBAU DER MATERIALIEN

Aerogele	011	111	021	121	211
Durchmesser[mm]	10,4	11,3	10,5	11,5	12,0
Abweichung[mm]	0,1				
Schrumpfung[%]	16	8	8	9	3
Dichte[g/cm ³]	0,21	0,13	0,18	0,11	0,10
calc.Aerogele					
Schrumpfung[%]	49	36	49	38	29
Xerogele	011	111	021	121	211
Konsistenz	brüchig				

Tabelle 2.17: Schrumpfung, TOA/1-Serie

Aerogele	011	111	021	121	031	131
Konsistenz		pulvrig		brüchig		
Durchmesser[mm]	12,5	-	12,8	-	11,3	11,2
Abweichung[mm]	0,2	-	0,1	-	0,3	0,3
Schrumpfung[%]	17	-	16	-	25	25
Dichte[g/cm ³]	0,21	-	0,22	-	0,55	0,38
Xerogele	011	111	021	121	031	131
Konsistenz		pulvrig		brüchig	brüchig	brüchig
Durchmesser[mm]	7,3	-	8,6	-	-	-
Schrumpfung[%]	51	-	43	-	-	-
Dichte[g/cm ³]	1,98	-	1,10	-	-	-

Tabelle 2.18: Schrumpfung, TOA/2-Serie

3.3.1 Stickstoffsorptionsmessungen

Die Stickstoffsorption bei 77 K ist eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von porösen Materialien. Das Messprinzip hierbei beruht auf der Bestimmung des an einer Oberfläche adsorbierten Flüssigkeit durch die Messung der auftretenden Druckdifferenzen. Der am häufigsten eingesetzte Modellansatz für die Berechnung der spezifischen Oberfläche des jeweiligen Materials stammt von Brunauer, Emmett und Teller (BET) [50]. Weiters kann man mit Hilfe dieses Modells Aussagen über die vorliegenden Poren und deren Radien bzw. Porenradienverteilungen treffen.

In die für die Auswertung essentielle BET-Gleichung gehen das adsorbierte Volumen V

3. AUFBAU DER MATERIALIEN

bzw. V_m , die Monolagenkapazität und der relative Druck $\frac{p}{p_0}$ ein, wobei p_0 dem Sättigungsdruck entspricht.

$$\frac{1}{V \frac{p_0}{p-1}} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.1)$$

Die Konstante C ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Materialoberfläche und dem Adsorbat, hier flüssigem Stickstoff. In einem relativen Druckbereich von 0,05 bis 0,3 ist die Funktion $V(\frac{p}{p_0})$ meistens linear und erlaubt die einfache Bestimmung der Steigung S der Funktion in diesem Wertebereich und dem y-Abschnitt A . Mit Hilfe dieser Werte erhält man aus der BET-Gleichung V_m und C [53].

$$V_m = \frac{1}{A + S} \quad (2.2)$$

$$C = \frac{S}{A} + 1 \quad (2.3)$$

Die spezifische Oberfläche ergibt sich aus dem Produkt von V_m und der Fläche, die das adsorbierte Molekül einnimmt.

Aus der Form der Funktion $V(\frac{p}{p_0})$ kann man weiters Rückschlüsse auf die Porosität des Materials und dessen Porengrößen ziehen. Prinzipiell unterscheidet man drei Porengrößenbereiche: Mikroporen ($\leq 2\text{nm}$), Mesoporen (2-50nm) und Makroporen ($\geq 50\text{nm}$) [33].

TOAI/1 [m^2/g]	011	111	211	021	121	031	131
Aerogele	339	334	374	195	348	-	-
calcinierte Aerogele	254	300	354	162	327	-	-
Xerogele	0	194	235	1	62	-	-
calcinierte Xerogele	279	282	272	335	321	-	-
TOAI/2							
Aerogele	78	179	-	108	169	70	72

Tabelle 2.19: spezif. Oberflächen [m^2/g] (TOAI/1-Serie, TOAI/2-Serie)

Die Aerogele der TOAI/1-Serie weisen mit Ausnahme des Aerogels TOAI021 eine spezifische Oberfläche von rund $300 m^2/g$ auf. Eine Calcinierung führt beim Aerogel TOAI011/1 zu starker Verkleinerung der BET-Oberfläche, bei den Aerogelen TOAI111/1, TOAI211/1, TOAI021/1 und TOAI121/1 nur zu einer sehr kleinen Verringerung der spezif. Oberfläche. Der erhöhte Siliziumanteil scheint hiermit die maßgeblich strukturgebende Baueinheit zu sein.

Die Xerogele der TOAI/1-Serie ohne erhöhten Siliziumanteil sind glasartig und weisen

keine bzw. verschwindend kleine Oberflächen auf. Der Zusatz von TEOS ist einerseits in der äußeren Erscheinungsform der Xerogele ersichtlich und andererseits in der spezifischen Oberfläche.

Die Aerogele der TOAI/2-Serie weisen erheblich geringere spezif. Oberflächen auf als die Aerogele der TOAI/1-Serie, wobei die Schrumpfungen der beiden Serien ähnlich sind, s. Tab.2.17 und Tab.2.18. Aufgrund der SAXS-Untersuchungen während des Gelierungs- und Alterungsprozesses wird angenommen, dass die Grundbaueinheiten, d.h. die Primärpartikel, des Netzwerks gleich dimensioniert sind und die Netzwerke gleiche fraktale Strukturen besitzen. Ein Erklärungsversuch für die auffälligen Abweichungen der Oberflächen bietet der angewendete Trocknungsprozess. Der vor und während des Trocknungsprozesses durchgeführte Lösungsmitteltausch könnte möglicherweise eine Veränderung der Oberflächenstruktur des Gelnetzwerkes hervorrufen.

Alle Xerogele der TOAI/2-Serie besaßen eine glasartige Erscheinungsform, analog TOAI011/1, und wurden somit nicht genauer untersucht.

Die Angabe der durchschnittlichen Porenradien, ermittelt nach BJH, für die Proben der TOAI/1 und TOAI/2-Serie ist nicht aussagekräftig, da alle hergestellten Aero- und Xerogele sehr breite Porenradienverteilungen aufweisen. Bei den calcinierten Xerogelen TOAI011/1, TOAI021/1 und TOAI121/1 beobachtet man neben der sehr breiten Porenradienverteilung noch zusätzlich das Auftreten von Mikroporen.

4 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS - small angle x-ray scattering) ist eine sehr gute Methode zur Charakterisierung von porösen Materialien. Der strukturelle Informationsgehalt kann einen Größenordnungsbereich von 1nm bis einigen 100nm umfassen.

Für die Untersuchung verwendet man monochromatische Röntgenstrahlung wie beispielsweise aus Synchrotronquellen ($\lambda \approx 0,037\text{nm} - 0,43\text{nm}$) oder aus einer $\text{Cu} - K_{\alpha}$ ($\lambda = 0,154\text{nm}$) Röntgenröhre, in Abb.2.14 ist der schematische Versuchsaufbau dargestellt.

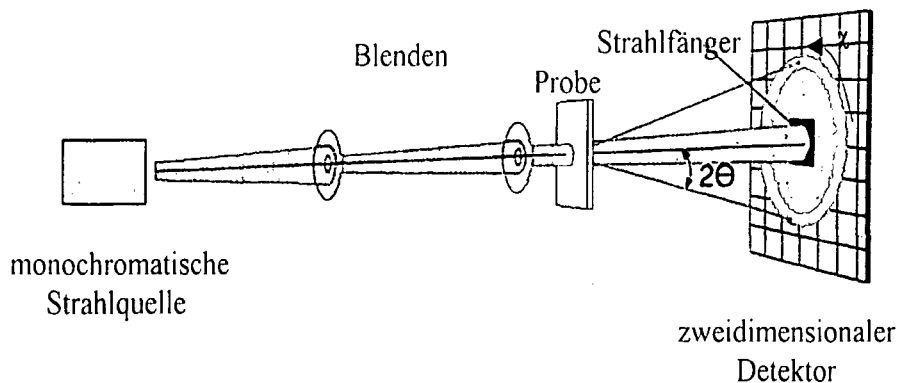


Abbildung 2.14: Röntgenkleinwinkelstreuung

Der experimentell zugängliche Streuwinkelbereich von Röntgenkleinwinkelapparaturen liegt zwischen $\theta \approx 0,02^\circ - 8^\circ$, dies entspricht einem Streuvektorbereich von $q \approx 0,02\text{nm}^{-1} - 6\text{nm}^{-1}$. Zwischen dem Streuwinkel und der Größe des streuenden Objekts besteht eine Reziprozität.

Da Röntgenstrahlen nur an Elektronen gestreut werden, beobachtet man Kleinwinkelstreuung nur aufgrund von Elektronendichtefluktuationen, deren räumliche Ausdehnung um ein Vielfaches größer als die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung ist.

4.1 Auswertung

Die gemessene Streuintensität ist eine Funktion des Streuvektors q . Dieser ist abhängig vom Streuwinkel und der verwendeten Wellenlänge, dargestellt in folgender Gleichung, die sich vom Braggschen Beugungsgesetz $\lambda = 2d \sin \theta$ ableitet.

$$q = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.4)$$

Aus den Streukurven, s. Abb.2.15, kann man unter der Anwendung von Modellen die Größe der Baueinheiten des Netzwerks ermitteln. Anhand von Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen weiß man, dass mittels Sol-Gel-Prozess hergestellte silikatische Materialien amorph sind und einen partikulären Aufbau besitzen, der sich in unterschiedlichen Größenordnungen wiederholt.

Die Streuintensität eines amorphen aus kleinen Teilchen (Primärpartikeln) aufgebauten Materials setzt sich zusammen aus dem Produkt des Partikelformfaktors $P(q)$, dem Strukturfaktor $S(q)$ und dem Parameter A , der die Streuung aller Primärpartikel beinhaltet.

$$I(q) = A \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (2.5)$$

Der Partikelformfaktor wird mittels der Debye-Bueche Beziehung

$$P(q) = \frac{1}{(1 + q^2 \cdot r^2)^2} \quad (2.6)$$

vorwiegend im hohen q-Bereich beschrieben, wobei r dem Primärpartikelradius entspricht. In den Strukturformfaktor geht die Zweiteilchenkorrelationsfunktion G(r) ein.

$$S(q) = \int_0^\infty G(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (2.7)$$

Für fraktale Netzwerkstrukturen schlug Freltoft [58] folgenden Ausdruck für G(r) vor.

$$G(r) = \delta + F \cdot r^{(D-3)} \cdot e^{-r/\xi}. \quad (2.8)$$

$\delta(r)$ ist die Dirac Delta Funktion, Parameter F entspricht der Nachbarpartikelkorrelation innerhalb eines Aggregates, D bezeichnet die fraktale Dimension und ξ die Länge. Durch Fouriertransformation erhält man für den Streufaktor

$$S(q) = 1 + \frac{C \cdot \Gamma(D-1) \cdot \xi^D \cdot \sin((D-1) \cdot \arctan(q\xi))}{(1 + q^2 \xi^2)^{\frac{D-1}{2}} \cdot q\xi} \quad (2.9)$$

C ist eine Konstante.

Der Parameter B entspricht $B = C \cdot \Gamma(D-1) \xi^D$. Der Ausdruck B+1 ist gleich zu setzen mit der durchschnittlichen Anzahl an Primärpartikeln in einem Aggregat.

$$R_G = \sqrt{\frac{D(D+1)}{2}} \cdot \xi \quad (2.10)$$

Die Primärpartikel, die kleinsten Netzwerksbaueinheiten, agglomerieren zu größeren Baugruppen, den Clustern bzw. Sekundärpartikeln. Diese bilden wiederum noch größere Strukturen, das Gelnetzwerk. Der Parameter ξ ist abhängig von der Radialverteilung der Sekundärpartikel und somit ein Maß für dessen Größe. Multipliziert man ξ mit dem Faktor vier, so erhält man eine Abschätzung für den Durchmesser der Sekundärpartikel.

Aussagen über die Ausbildung einer fraktalen Netzwerkstruktur und deren Erscheinungsbild wird durch die fraktale Dimension D ermöglicht. Anhand der gemessenen Streuintensitäten wurden die Parameter A, C, D, r und ξ der zuvor dargestellten Gleichungen unter Berücksichtigung der Untergrundstreuung gefittet. Das Produkt der Parameter A · C entspricht dem Produkt aus dem Volumen der Primärpartikel und der Primärpartikelkonzentration [2]. Eine Auflistung aller gefitteten Parameter befindet sich im Experimentalteil, s. Tab. 3.7, 3.8.

4.2 Precursor-Lösung

TOAl...	Primärpartikel Pp	Pp r [nm]
001	nein	-
010	nein	-
TOAl.../2		
011	ja	4,0
021	ja	1,6
031	ja	1,4
111	ja	2,9
211	ja	1,6

Tabelle 2.20: Primärpartikel in Precursurlösung

Um den Gelierungsvorgang umfassend zu beschreiben wurde das Streuverhalten der Precursurlösungen, siehe Tab. 2.20, untersucht. Die Streukurve der unverdünnten Ausgangsverbindung OTH-H weist keine signifikanten Strukturen auf, die auf die Ausbildung von Agglomeraten hindeuten. Analoges gilt für Aluminium-tri-*tert*-butoxid, das im Gegensatz zu OTH-H zuerst in 2-Butanol gelöst und danach gemessen wurde. NMR-Experimenten zufolge liegen Aluminiumalkoxide in Lösung als Oligomere [7, 11, 42] vor. Die durchgeführte SAXS-Untersuchung konnte dieses Ergebnis nicht bestätigen, da keine Dichtefluktuationsdetektierbar sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Elektronendichteunterschied zwischen Lösungsmittel, 2-Butanol, und verbrückten Aluminiumalkoxiden sehr gering ist und somit ein Nachweis der Cluster bzw. eine Größenbestimmung dieser mittels Röntgenkleinwinkelstreuung nicht möglich ist.

Versetzt man in 2-Butanol gelöstes Aluminium-tri-*tert*-butoxid mit dem Single-Source-Precursor OTH-H in einem molaren Verhältnis von eins, so beobachtet man in der gemessenen Streukurve Dichtefluktuations im q -Bereich zwischen 2 und 5 nm⁻¹. Diese sind eindeutig auf das Auftreten von Agglomeraten mit einem Primärpartikelradius von 4 nm zurückzuführen. In dieser Arbeit werden Agglomerate, die mittels SAXS bereits detektierbar sind, als Primärpartikel bezeichnet.

Eine Erhöhung des OTH-H-Anteils auf die doppelte bzw. dreifache Menge führt ebenfalls zum Auftreten von Dichtefluktuations im q -Bereich zwischen 2 und 5 nm⁻¹, jedoch kommt es zu einer Verringerung des Primärpartikelradius auf 1,6 nm (TOAl021) bzw. 1,4 nm (TOAl031).

Versetzt man eine 1:1-Mischung aus OTH-H und Al(O^{*tert*}Bu)₃ mit der äquimolaren Menge an TEOS, tritt ebenfalls eine Verringerung des Primärpartikelradius auf 2,9 nm ein. Eine Verdopplung des TEOS-Anteils führt zu einer nochmaligen Verkleinerung der Radien auf

1,6 nm.

Die Zugabe des Liganden bewirkt eine Abgrenzung der Cluster und somit ein Auftreten von Dichtefluktuationen, die mittels SAXS nachweisbar sind. Die berechneten Primärpartikelgrößen könnten diesen Clustergrößen entsprechen, wobei zu beachten ist, dass es sich bei diesen Größen um Durchschnittswerte handelt und eine genau Radienverteilung der Agglomerate nicht ermittelbar ist. Eine Erhöhung des OTH-H-Anteils führt zu einer Verringerung der Alkoholatbrückenbildung und somit zu einer Verkleinerung der Agglomerate in der Lösung. Dies wäre ein Erklärungsansatz für die Abnahme der Primärpartikelradien von 4,0 nm bei TOAI011/2 auf 1,6 nm bei TOAI021/2. Der gleiche Effekt ist bei einem Zumischen von Tetraethoxysilan zu beobachten. Die Radien der Primärpartikel sinken von 4,0 nm bei TOAI011/1 auf 2,9 nm bei TOAI111 und 1,6 nm bei TOAI211. Der Grund für die auftretende Verkleinerung der Primärpartikel in der Lösung sowohl beim Zumischen des Liganden OTH-H als auch bei der Zugabe von zusätzlichem Tetraalkoxysilan konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es besteht die Möglichkeit, dass die Aluminiumalkoxidoligomere infolge von Koordination des Liganden OTH-H oder durch Ausbildung von Al-O-Si-Bindungen zerstört werden. Zusätzlich kann durch die hinzugefügten Komponenten ein Verdünnungseffekt auftreten.

4.3 Herstellung der Materialien

4.3.1 Herstellung der Materialien - TOAI011/1

Prozessstufen	Pp	r [nm]	D	Aggregation	ξ [nm]	Dauer
ohne H ₂ O	ja	4,0	-	-	-	-
Gelierung	ja	1,4	2,5	CCA/CPA	↗	20min
Alterung	ja	1,4	↗3	Umordnung	n.a.*	3d
LM-Tausch	n.a.*	n.a.*	↗3	-	-	1d
ü.kr.Trocknung	n.a.*	n.a.*	2, während Trocknung			
	n.a.*	n.a.*	3, am Ende			
Aerogel	ja	0,5	3		n.a.	
Xerogel	ja	0,8	3		n.a.	
Calcinierung	keine in situ-Messung					
calc. Aerogel	ja	1,6	3		2,8	
calc. Xerogel	ja	1,6	3		2,8	

Tabelle 2.21: Verfolgung der Herstellung (TOAI011/1), *nicht im Messbereich, ↗ stetiges Wachstum

Bereits vor dem Start des Sol-Gel-Prozesses, also vor dem Zumischen von Wasser, liegen Partikel gelöst in 2-Butanol vor. Es handelt sich um Aluminiumalkoxidoligomere, an deren Oberfläche, wie bereits im vorhergehenden Diskussionsteil behandelt, die Zersetzungsreaktion von OTH-H abläuft und zumindest ein geringer Anteil von OTH-H koordiniert ist. In Tabelle 2.21 werden die Herstellungsschritte des Gels TOA1011/1 anhand der strukturelevanten Parameter wie des Primärpartikelradius r , des Parameters ξ und der fraktalen Dimension D verfolgt. Die Zugabe von Wasser in Form einer 0,01 molaren Ammoniumhydroxidlösung führt zu einer drastischen Reduktion der Primärpartikelradien von anfänglichen 4,0 nm auf 1,4 nm. Diese bleiben während des Gelbildungsprozesses und der darauffolgenden Alterung konstant.

Die Primärpartikel agglomerieren zu einer fraktalen Struktur, die bis 90 Minuten nach Reaktionsstart eine fraktale Dimension von $D=2,5$ aufweist. Während des Gelpunkts, der 20 Minuten nach Wasserzugabe eintritt und makroskopisch durch den Übergang vom Sol zum Gel sichtbar ist, sind keine signifikanten Änderungen in den Streukurven, s. Abb.2.16, feststellbar. Infolge der ablaufenden Alterungsprozesse wächst die fraktale Dimension D in den darauffolgenden drei Tagen auf einen Wert von 3,0 an. Das Entstehen der Cluster durch das Agglomerieren von Primärpartikeln und den Aufbau einer Netzwerkstruktur aus diesen Baueinheiten während der Gelierung und den nachfolgenden Alterungsprozessen ist makroskopisch durch die Trübung des anfangs klaren Sols erkennbar. Das nasse Gel verliert bereits kurz nach dem Gelpunkt seine Transparenz und weist eine weiße Farbe auf. Die Größe der Cluster oder auch sogenannten Sekundärpartikel wird mit dem Parameter ξ charakterisiert, der mit dem Sekundärpartikelradius über die in Gleichung 2.10 dargestellte Beziehung verknüpft ist. Der Wert ξ entspricht einem Viertel des tatsächlichen Sekundärpartikeldurchmessers. In der Abbildung 2.15 ist das fast lineare Wachstum des Parameters ξ während des Sol-Gel-Überganges visualisiert. 28 Minuten nach dem Hydrolysestart erreichen die Sekundärpartikeldurchmesser eine Größe von circa 27 nm und wachsen im Laufe der Alterungsprozesse weiter an. Da die Größenordnung der entstandenen Sekundärpartikel spätestens 40 Minuten nach Wasserzugabe außerhalb des SAXS-Messbereiches liegen, kann man ausschließlich eine untere Grenze von 40 nm für deren Durchmesser angeben.

Anhand der ermittelten fraktalen Dimension D kann man Rückschlüsse auf den möglichen Aggregationsmechanismus des Netzwerks ziehen. Wie bereits in der Einleitung erläutert unterscheidet man prinzipiell zwei Typen von Wachstumsmodellen, das Cluster-Cluster- und das Monomer-Cluster-Wachstumsmodell [41]. Die Bildung von Agglomeraten, die eine fraktale Dimension zwischen 1,5 und 2,5 aufweisen, wird am besten mit dem Cluster-Cluster-Wachstumsmodell² beschrieben. Ein Monomer-Cluster-Wachstum³ führt zu dichteren Netzwerken mit einem D -Wert, der im Bereich von 2,5 bis 3 variiert

²Abkürzung: CCA (cluster-cluster aggregation)

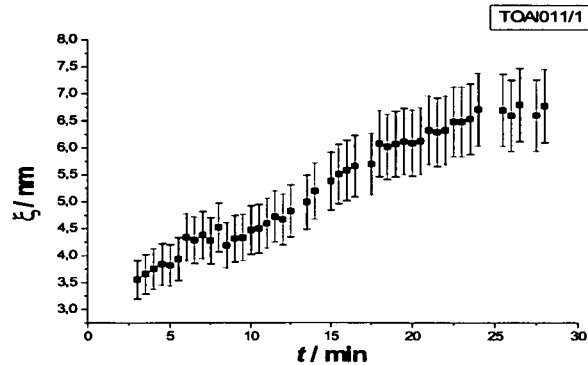
³Abkürzung: CPA (cluster-particle aggregation bzw. cluster-monomer aggregation)

kann.

Die fraktale Dimension der im Sol vorhandenen Agglomerate der äquimolaren TOAl011/1-Gelzusammensetzung beträgt 2,5 und bleibt während des Sol-Gel-Überganges konstant. Eine eindeutige Zuordnung eines Wachstumsmodells ist bei diesem Gel nicht möglich, da der Wert D in einem Grenzbereich liegt. In Anbetracht des stetigen Anwachsens der fraktalen Dimension auf 3 während des Zeitraums der Alterung besteht die Annahme, dass neben großen Baueinheiten, sogenannten Clustern bzw. Sekundärpartikeln, auch konstant ein Anteil von kleinen Einheiten, wie zum Beispiel Monomeren oder Primärpartikeln vorliegt, ein Faktum für das Auftreten des Monomer-Cluster-Wachstums. Man muss bei der Anwendung der Aggregationsmechanismen jedoch berücksichtigen, dass diese für vereinfachte Systeme modelliert wurden.

Ausgehend von den bereits diskutierten NMR-Ergebnissen wissen wir, dass der Single-Source-Precursor nicht in der wie in Abbildung 2.7 dargestellten Form vorliegt, sondern dass bei Anwendung der Arbeitsvorschrift der TOAl/1-Serie in der äquimolaren Mischung $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}$ das Zeretzungsprodukt 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon überwiegt. Daraus ist zu folgern, dass aufgrund der im Vergleich zu Alkoxysilanen sehr viel rascher ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Aluminiumalkoxiden ein Zumischen von Wasser die Bildung von Aluminiumoxidpartikeln hervorruft. Mittels MAS NMR konnte man dies durch das Auftauchen einer vierfach koordinierten Aluminiumspezies neben dem bereits vorhandenen sechsfach koordinierten Aluminium im ^{27}Al -NMR-Spektrum nachvollziehen. Dem vorliegenden 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon bleibt nur mehr die Möglichkeit über Al-O-Si-Bindungen sich an der Oberfläche der Aluminiumoxidpartikel anzulagern. Eine Koordinierung der Ketogruppe von 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon an Aluminium konnte nicht nachgewiesen werden. Auf der Grundlage solcher Überlegungen wäre es durchaus plausibel anzunehmen, dass das entstehende Netzwerk aus Teilchen mit einer Kern-Schale-Struktur aufgebaut wird. Der Kern der Primärpartikel besteht aus Aluminiumoxideinheiten, an deren Oberfläche sich kovalent gebundenes OTH-H bzw. 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon, eine organische Schale, befindet. Die Vernetzung der organisch modifizierten Aluminiumoxid-Clustern untereinander wird vermutlich über Si-O-Al und Al-O-Al-Brücken erfolgen. Ein Indiz für die bei Hydrolysestart sofortige Bildung von Aluminiumoxidpartikeln ist die Tatsache, dass die Primärpartikelradien während der gesamten Gelierungs- und Alterungsprozesse konstant bleiben. Die schnelleren Hydrolyse- und Kondensationsreaktionsraten von Aluminiumalkoxiden im Vergleich zu Siliziumalkoxiden bestärken diese Annahme.

Pouxviel postulierte ebenfalls einen Kern-Schale-Aufbau für die aus dem Single-Source-Precursor $(\text{BuO})_2\text{Al-O-Si}(\text{OEt})_3$ [22] hergestellten Gele. Der Kern dieser Partikel besteht wiederum aus Aluminiumoxid, die Schale hingegen aus Siliziumoxid.

Abbildung 2.15: Sol-Gel-Übergang (TOA1011/1), $\xi(t)$

Die erhaltenen Gele wurden in einem Zeitraum von 7 Tagen mehrmals untersucht. Nach drei Tagen Alterung, s. Abb. 2.17, findet keine weitere Zunahme der fraktalen Dimension statt und das nasse Gel weist am siebenten Alterungstag die gleiche Streukurve auf wie am dritten Alterungstag. Man kann daraus schließen, dass ein Großteil der Alterungsprozesse nach spätestens drei Tagen abgeschlossen ist und somit ein Alterungszeitraum von maximalen drei Tagen für die Netzwerksverfestigung ausreichend ist. Es ist anzumerken, dass die nassen Gele bei Raumtemperatur ($T=25^{\circ}\text{C}$) überlassen wurden und eine mögliche Beschleunigung der Alterungsprozesse infolge von Temperaturerhöhung nicht untersucht wurde.

Der für die Herstellung von Aerogelen notwendige Lösungsmittelaustausch wurde ebenfalls mittels SAXS untersucht. Während des ersten Austausches, 2-Butanol wird ersetzt durch Methanol, beträgt die fraktale Dimension weiterhin 3, eine Bestimmung der Primärpartikel ist nicht möglich. Analoges gilt für den zweiten Lösungsmittelaustausch, flüssiges Kohlendioxid gegen Methanol, und die überkritische Trocknung, s. Abb.2.18. Die Radien der Primärpartikel sind nicht bestimmbar. Die fraktale Dimension sinkt während des Spülvorgangs mit flüssigem CO_2 auf einen Wert von 2,2. Es konnte bis jetzt nicht eindeutig geklärt werden, ob das Absinken der fraktalen Dimension durch eine tatsächliche Umstrukturierung des Material hervorgerufen wird. Nach Beendigung der überkritischen Trocknung weist das erhaltene Aerogel jedoch wieder einen D-Wert von 3 auf.

Das Aerogel TOA1011/1 besitzt die gleiche fraktale Dimension wie das nasse Gel, unterscheidet sich jedoch beträchtlich mit einem Primärpartikelradius von 0,5 nm. Die starke Reduktion der Primärpartikel könnte man auf ein teilweises Auflösen des vorliegen-

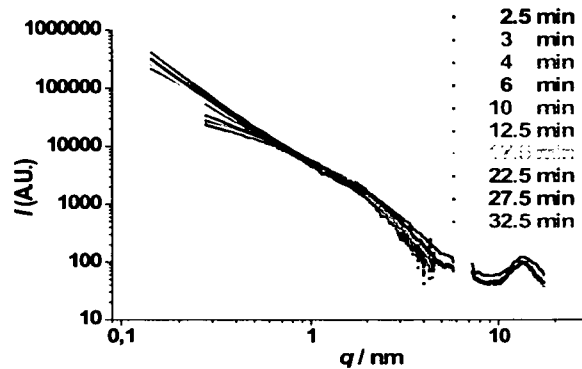


Abbildung 2.16: Streukurven, Sol-Gel-Übergang (TOA1011/1)

den Gelnetzwerks zurückführen. Infolge des Lösungsmittelaustausches 2-Butanol gegen Methanol konnte man eine Verringerung der mechanischen Festigkeit des nassen Gels feststellen. Es konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, wie stark das Gelnetzwerk verändert wurde und welche Baugruppen von Methanol angegriffen werden. Ob flüssiges Kohlendioxid zu einer Netzwerksveränderung führt, konnte bis jetzt noch nicht eindeutig festgestellt werden. Die Partikelschrumpfung kann man jedoch auch durch das Fehlen des Lösungsmittels 2-Butanol, das einen strukturstabilisierende Faktor im Gelnetzwerk darstellt, erklären.

Das Xerogel TOA1011/1 weist einen Primärpartikelradius von 0,8 nm auf, siehe Tabelle 2.27. Die Schrumpfung der Partikel im Xerogel wird vorwiegend auf das Fehlen des strukturstabilisierenden Lösungsmittels zurückgeführt. Die Mechanismen der Schrumpfung [7] wurden bereits umfassend untersucht und sind zur Zeit sehr gut bekannt. Calcinieren bei 550°C führt sowohl beim Aerogel als auch beim Xerogel zu einem Anwachsen des Primärpartikelradius auf 1,6 nm bei gleich bleibender fraktaler Dimension, siehe Tabelle 2.27. Durch die Temperaturbehandlung wird der Anteil an organischen Gruppen vollständig entfernt. Es verbleibt der oxidische Partikelkern, der mit benachbarten Partikelkernen über Si-O-Si bzw. Si-O-Al-Brücken eine größere Primärpartikeleinheit bildet.

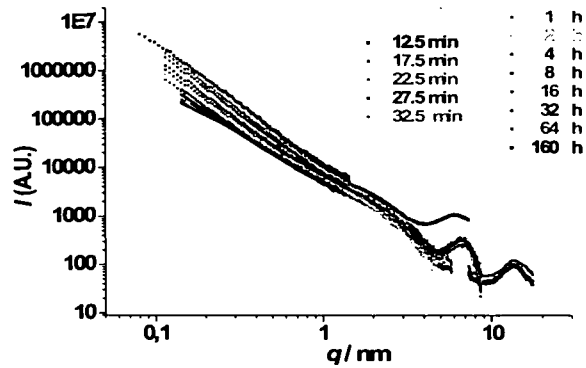


Abbildung 2.17: Streukurven, Alterung (TOA1011/1)

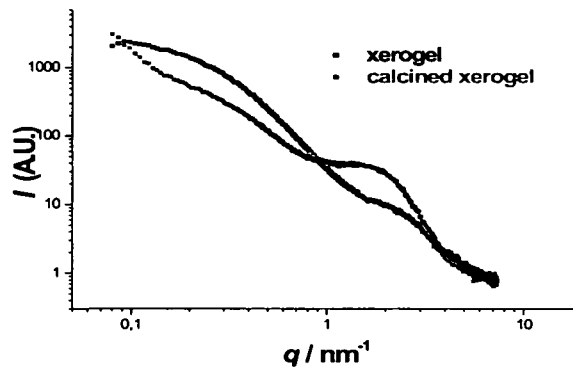


Abbildung 2.20: Streukurven, Vergleich Xerogel und calc. Xerogel (TOA1011/1)

4.3.2 Herstellung der Materialien - TOA111/1

Bei der Herstellung von TOA111/1 wird infolge der Zugabe von Wasser der Radius der Primärpartikel auf 1,2 nm reduziert. Es entsteht ein fraktales Netzwerk, dessen fraktale Dimension während des Gelierungsvorganges einen konstanten Wert von 2,7 annimmt. Aufgrund dieses hohen D-Werts nehmen wir an, dass der Netzwerkaufbau am besten durch einen Cluster-Partikel-Aggregationsmechanismus beschrieben wird. Während der Alterung des nassen Gels schreitet die Kondensation von kleineren Einheiten, Partikeln und Monomeren, voran und führt zu einer Vergrößerung der fraktalen Dimension von 2,7

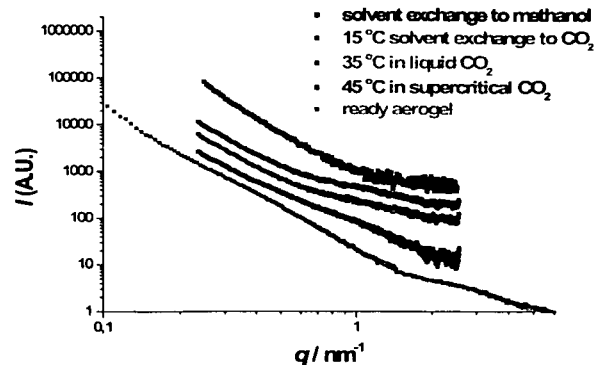


Abbildung 2.18: Streukurven, überkritische Trocknung (TOA1011/1)

auf 3. Sowohl Aerogele als auch Xerogele wiesen immer noch einen D-Wert von 3 auf. Selbst eine Calciniierung bei 550°C bewirkte keine Änderung der fraktalen Dimension bzw. keine gravierende Änderung des fraktalen Netzwerks. So konnte man für das Aerogel TOA1111/1 und dessen calciniertem Teilstück keine Primärpartikel nachweisen, weiters war bei beiden Proben eine Bestimmung der Sekundärpartikelradien nicht möglich, da diese außerhalb des Messbereichs lagen. Der untere Grenzwert des Sekundärpartikeldurchmessers beträgt 40 nm. Für das Xerogel TOA1111/1 wurde ein Primärpartikelradius von 0,8 nm bestimmt. Die Schrumpfung sowohl der Primärpartikel als auch der Sekundärpartikel im Xerogel wird auf das Fehlen des strukturstabilisierenden Lösungsmittels zurückgeführt. Das calcinierte Xerogel weist den gleichen Parameter ξ wie das getrocknete Xerogel auf. Die Radien der Primärpartikel konnten jedoch nicht bestimmt werden.

4.3.3 Herstellung der Materialien - TOA1211/1

Mittels SAXS konnte man feststellen, dass die Netzwerksentstehung des Gels TOA1211/1 anders abläuft als die der Gele TOA1011/1 und TOA1111/1. Insbesondere der stetige Anstieg der fraktalen Dimension während des Sol-Gel-Überganges erschwert die eindeutige Zuordnung eines Wachstumsmodells. Während der Alterung entsteht ein dichtes Gelnetzwerk mit einer fraktalen Dimension von 3. Unterschiedliche Trocknungsmethoden führen zu keiner Veränderung des Wertes. Aerogele und Xerogele weisen selbst nach einer Temperaturbehandlung bei 550°C keine Änderung der fraktalen Dimension auf. Weiters konnte weder für Aerogele noch für Xerogele eine Primärpartikelgröße bestimmt werden. Der Sekundärpartikeldurchmesser beträgt mindestens 40 nm bei allen Xero- und Aerogelen.

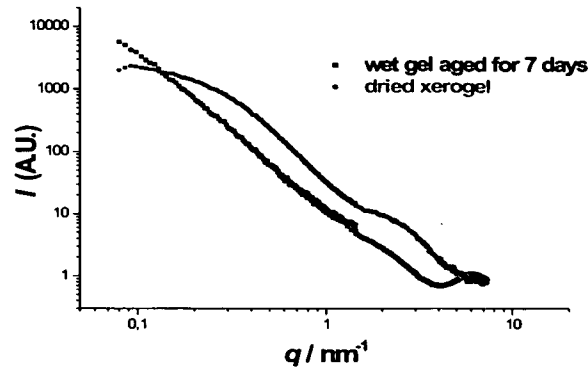


Abbildung 2.19: Streukurven, unterkritische Trocknung (TOAI011/1)

TOAI211/1 weist Agglomerate auf, deren fraktale Dimension jedoch während des Sol-Gel-Überganges langsam von 1,7 auf 2,2 anwächst. Nun könnte man argumentieren, dass der endgültige D-Wert 2,5 unterschreitet und somit der CCA-Mechanismus das best mögliche Wachstumsmodell darstellt. Jedoch muss man darauf hinweisen, dass das untersuchte System sehr viel komplexer ist als die Modellsysteme. Die Interpretation der ermittelten Parameter wird erschwert durch das Vorliegen verschiedener Precursoren mit unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsraten. Aufgrund der im Vergleich mit Aluminiumalkoxiden sehr moderaten Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten von Siliziumalkoxiden könnte dies zu einer Verzögerung der Netzwerkbildung führen. So könnten bei der Probe TOAI211/1 die bereits kurz nach Reaktionsstart vorliegenden Aluminiumoxidpartikel nicht sofort zu einem dichten Agglomerat kondensieren, da ein Überschuss an Tetraalkoxysilan vorliegt. Da die Endmaterialien des nassen Gels TOAI211/1, sowohl das Aerogel als auch das Xerogel, eine dichte Netzwerk mit einer fraktalen Dimension von 3 aufweisen, liegt die Folgerung nahe, dass ebenfalls ein CPA-Mechanismus vorliegen muss. Das Gelnetzwerk kann durch ein verzögertes CPA-Wachstum beschrieben werden. Es wäre aber vorstellbar, dass beide Wachstumsmodelle zeitgleich auftreten. So würde am Beginn des Sol-Gel-Überganges eine Cluster-Cluster-Agglomeration sich einstellen, während die Alterungsprozesse des nassen Gels durch Anlagerung von Monomeren und kleinen Partikeln am vorhandenen Netzwerk dominiert werden.

4. RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG

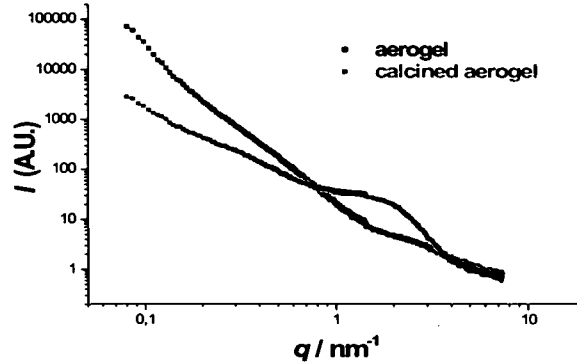


Abbildung 2.21: Streukurven, Vergleich Aerogel und calc. Aerogel (TOA1011/1)

Prozessstufen	Pp	r[nm]	D	Aggregation	ξ [nm]	Dauer
ohne H ₂ O	ja	1,6	-	-	-	
Gelierung	ja	1,4	1,7 ↗ 2,2	CCA/CPA	↗	40min
Alterung	ja	1,4	↗ 3	CPA	n.a.*	3d
LM-Tausch	n.a.*	n.a.*	↗ 3	-	-	1d
überkrit. Trocknung	keine insitu-Messung					
Aerogel	nein	-	3		n.a.	
Xerogel	nein	-	3		12	
Calcinierung	keine insitu-Messung					
calc. Aerogel	nein	-	3		n.a.	
calc. Xerogel	nein	-	3		n.a.	

Tabelle 2.23: Verfolgung der Herstellung (TOA1211/1), *nicht im Messbereich, ↗ stetiges Wachstum

4.3.4 Einfluss von TEOS

Die Erhöhung des Silizium-Anteils sollte eine markante Änderung der Netzwerkstruktur hervorrufen. Betrachtet man die äußere Erscheinungsform der produzierten Aerogele, so weisen die Gele aller Mischungsverhältnisse eine weiße Farbe auf und sind Monolithe. Weiters sind die spezifischen Oberflächen aller Aerogele ähnlich. Alle produzierten Xerogele, unabhängig von der Gelzusammensetzung, überstehen die Trocknung nicht zerstörungsfrei und sind transparent, mit Ausnahme der siliziumreichen Xerogele

4. RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG

Prozessstufen	Pp	r [nm]	D	Aggregation	ξ [nm]	Dauer
ohne H ₂ O	ja	2,9	-	-	-	-
Gelierung	ja	1,2	2,7	CPA	↗	30min
Alterung	ja	1,2	↗3	Umordnung	n.a.*	3d
LM-Tausch	n.a.*	n.a.*	↗3	-	-	1d
überkrit. Trocknung	keine in situ-Messung					
Aerogel	nein	-	3		n.a.	
Xerogel	ja	0,8	3		6,3	
Calcinierung	keine in situ-Messung					
calc. Aerogel	nein	-	3		n.a.	
calc. Xerogel	nein	-	3		6,3	

Tabelle 2.22: Verfolgung der Herstellung (TOA111/1), *nicht im Messbereich, ↗ stetiges Wachstum

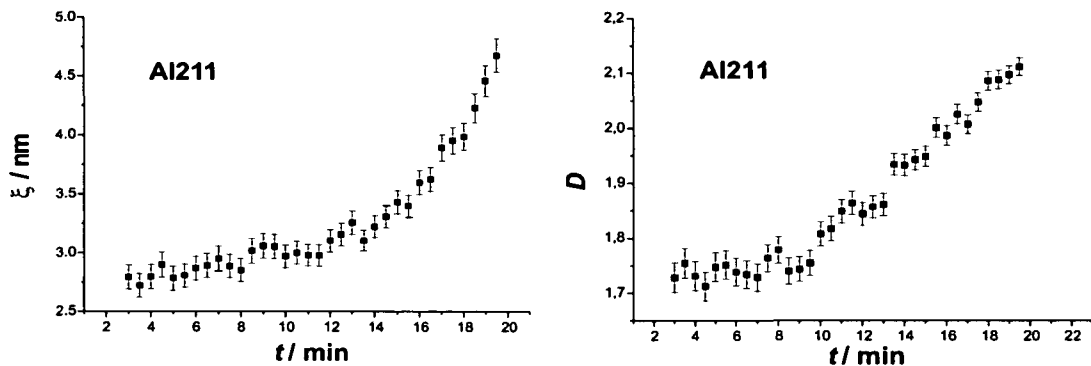


Abbildung 2.22: Sol-Gel-Übergang (TOA1211/1)

TOA111/1 und TOA1211/1, diese sind weiß und weisen beträchtlich höhere spezifische Oberflächen auf.

Anhand der Verfolgung des Sol-Gel-Überganges mittels SAXS kann man Unterschiede in der fraktalen Dimension der verschiedenen Gelzusammensetzungen feststellen. Nach der H₂O-Zugabe liegen bei TOA1011/1, TOA111/1 sofort Agglomerate mit einer fraktalen Dimension von 2,5 bzw. 2,7 vor. Aufgrund dieser D-Werte ist das Auftreten eines CPA-Mechanismus sehr wahrscheinlich.

Bei der Gelierung von Gel TOA1211/1 ist hingegen ein stetiger Anstieg sowohl des Parameters ξ als auch der fraktalen Dimension zu beobachten. Wie bereits zuvor erläutert kann man die Netzwerkentstehung durch ein verlangsamtes CPA-Wachstum beschreiben oder das zeitgleiche Auftreten beider Wachstumsmodelle.

4. RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG

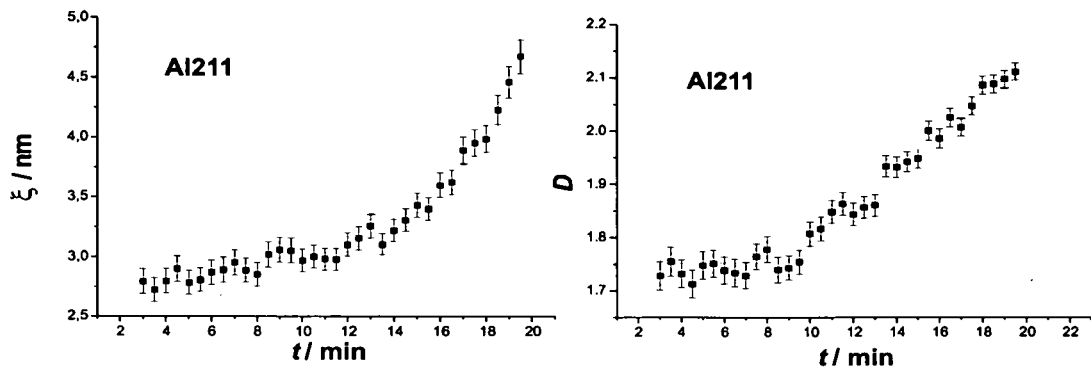


Abbildung 2.23: Sol-Gel-Übergang (TOAl₂₁₁/1)

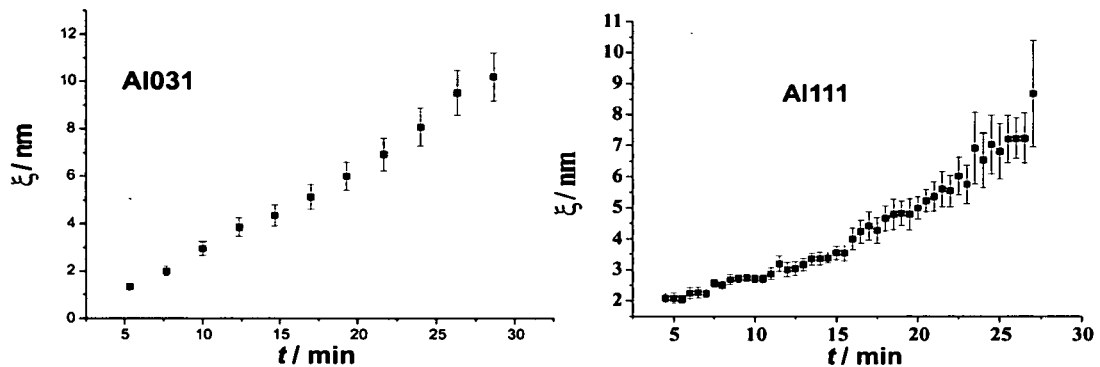


Abbildung 2.24: Sol-Gel-Übergang (TOAl₀₃₁/1, TOAl₁₁₁/1)

4.3.5 Einfluss von OTH-H

Mittels NMR und MAS NMR Studien wurde gezeigt, dass man die Zersetzung des substituierten β -Diketon OTH-H in Gegenwart von reinem Aluminium-tri-*sec*-butoxid verhindern kann, indem man Aluminium-tri-*sec*-butoxid zuvor in 2-Butanol löst und danach mit dem Liganden umsetzt. Eine vollständige Koordinierung des vorhandenen Liganden konnte man durch die neue Herstellungsweise allerdings nicht erreichen. Die Gele der Serie TOAl.../2 enthielten in getrocknetem Zustand die Keto- und Enolform von OTH-H und das koordinierte β -Diketonat OTH. Die Endmaterialien der beiden Serien TOAl.../1 und TOAl.../2 unterscheiden sich in der chemischen Zusammensetzung trotz gleicher Ausgangsprecursoren. Dies würde Unterschiede im Netzwerkaufbau der beiden Serien implizieren. Überraschender Weise konnte man jedoch an den Proben TOAl₀₁₁/2 und TOAl₀₂₁/2 mittels SAXS keine Änderung am Gelnetzwerk bzw. bei dessen Entstehung feststellen. Diese Gele wiesen die gleichen Streukurvenformen und dieselben gefitteten Parameter wie die Gele der TOAl/1-Serie, die nach der ursprüngli-

4. RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG

TOAl...	Pp	r [nm]	D	Aggregation	Gelzeit t_g [min]	ξ [nm]
011/1	ja	1,4	2,5	CCA/CPA	20	↗
111/1	ja	1,4	2,5	CCA/CPA	30	↗
211/1	ja	1,4	1,7 / 2,2	CCA/CPA	40	↗

Tabelle 2.24: Verlauf der Gelbildung (TOAl011/1, TOAl111/1, TOAl211/1), ↗ stetiges Wachstum

TOAl...	Pp	r [nm]	D	Aggregation	Gelzeit t_g [min]	ξ [nm]
011/1	ja	1,4	2,5	CCA/CPA	20	↗
011/2	ja	1,4	2,5	CCA/CPA	20	↗
021/1	ja	1,4	2,3	CCA/CPA	30	↗
021/2	ja	1,4	2,3	CCA/CPA	30	↗
031/2	ja	1,4	2,5	CCA/CPA	300	↗

Tabelle 2.25: Verlauf der Gelbildung (TOAl011/1, TOAl111/1, TOAl211/1)

chen Arbeitsvorschrift hergestellt wurden, auf. In Tabelle 2.25 sind die Daten für beide Serien aufgelistet. Leider liegen für das Gel TOAl031/1 keine Messdaten vor. Die Gele TOAl011 und TOAl021 beider Serien weisen die gleichen Primärpartikelradien auf. Für den Durchmesser der Sekundärpartikel kann man wieder nur eine untere Grenze von 40 nm angeben. Weiters unterscheiden sich die beiden Serien auch nicht in der fraktalen Dimension und in der Gelzeit. Man kann daraus folgern, dass der Netzwerksaufbau fast ident ist. Es liegt nahe, dass nach dem Zumischen von Wasser sofort Aluminiumoxidpartikel entstehen, die aneinander kondensieren und den Kern des Gelnetzwerks bilden. Ein geringer Teil des OTH-H ist bereits vor der Beimengung von Wasser mit den Aluminiumatomen entweder über die Acetylacetonat-Gruppe oder eine Si-O-Al Brücke verbunden. Der restliche in der Lösung vorliegende OTH-H Anteil kondensiert langsam an den Aluminiumoxidagglomeraten während des Sol-Gel-Übergangs bzw. der Alterung und bewirkt die Bildung eines dichten Gelnetzwerks mit einer fraktalen Dimension von drei. Es existieren bereits am Anfang des Sol-Gel-Prozesses verschieden große Baueinheiten, Aluminiumoxidagglomerate und OTH-H bzw. 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon, die zu einem Netzwerk kondensieren. Das hintereinander Auftreten des CCA- und des CPA-Aggregationsmechanismus wäre somit plausibel und wird bestärkt durch die ermittelten fraktalen Dimensionen der Gele TOAl111/1(2) und TOAl211/1(2).

Das Gel TOAl031/2 weist die gleichen Parameter wie TOAl011/1 auf. Die beiden Gele unterscheiden sich abgesehen von deren Precursor-Zusammensetzung lediglich in der

Gelzeit. Dies kann man begründen durch den höheren Anteil an OTH-H, der koordiniert vorliegt und somit die Bildung der Gelnetzwerks verzögert. Ob eine Abspaltung von koordiniertem OTH-H auftritt, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Netzwerkbildung wird ähnlich verlaufen wie bei den vorhergegangenen Gelen und wird aufgrund der fraktalen Dimension von 2,5 durch gleichzeitiges Auftreten von CCA- und CPA-Aggregation beschrieben.

4.3.6 Einfluss des Katalysators

Aus Vorversuchen ist bekannt, dass eine Gelbildung nicht nur durch die Zugabe von Wasser in Form einer 0,01 molaren NH_4OH -Lösung erfolgt, sondern auch in Form von destilliertem Wasser bzw. in Form einer Säure. Um festzustellen ob das Fehlen eines sauren oder basischen Katalysators wesentlichen Einfluss auf die Strukturbildung des Netzwerks ausübt, wurde die Gelierung einer Reihe von unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, TOAI/4-Serie, mittels SAXS untersucht, siehe Tabelle 2.26.

TOAI.../4	Pp	r [nm]	D	ξ [nm]
011	ja	1,2	2,1 ↗ 2,7	↗
021	ja	0,8	2,1 ↗ 2,5	↗
031	ja	0,7	1,7 ↗ 2,5	↗
111	ja	1,4	2,0 ↗ 2,5	↗
211	ja	1,4	1,7 ↗ 2,5	↗

Tabelle 2.26: Verlauf der Gelbildung (TOAI011/4, TOAI021/4, TOAI031/4, TOAI111/4, TOAI211/4), ↗ stetiges Wachstum

Die Serie TOAI/4 unterscheidet sich von der TOAI/1-Serie einerseits durch eine abgeänderte Arbeitsvorschrift analog der Serie TOAI/4 und andererseits durch den Einsatz von destilliertem Wasser anstelle einer Base. Die Zugabe von Wasser führt zu einer drastischen Reduktion der Primärpartikelradien auf 0,7 bzw. 1,2 nm und bleibt während des Gelierungsvorgangs konstant. Die Radien der Sekundärpartikel wachsen während des Sol-Gel-Übergangs kontinuierlich an so wie die fraktale Dimension, die sich bei einem Wert von 2,5 einpendelt.

Aus dieser Messreihe ist ersichtlich, dass die Zugabe eines Katalysators einen Einfluss auf die Netzwerkstruktur des Materials ausübt. Die Verwendung von destilliertem Wasser anstelle einer 0,01 molaren Ammoniumhydroxid-Lösung macht sich im Parameter der fraktalen Dimension bemerkbar. Es besteht bei allen Gelen dieser Serie die Möglichkeit,

4. RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG

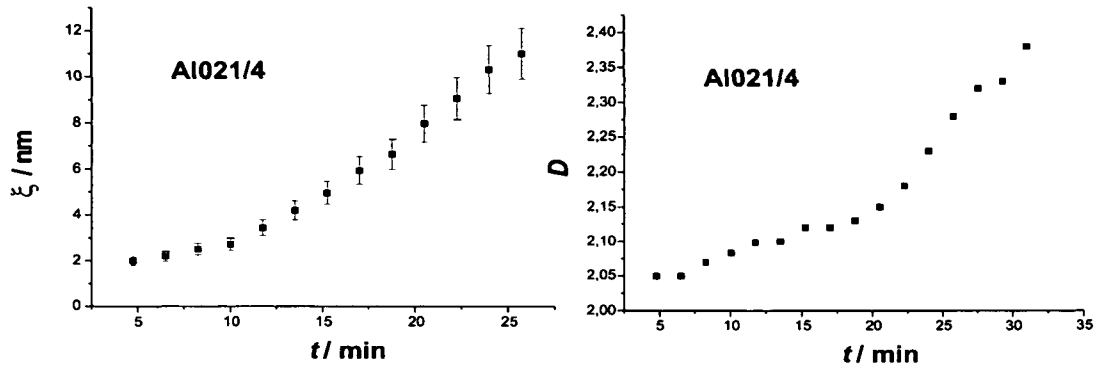


Abbildung 2.25: Sol-Gel-Übergang (TOAI021/4)

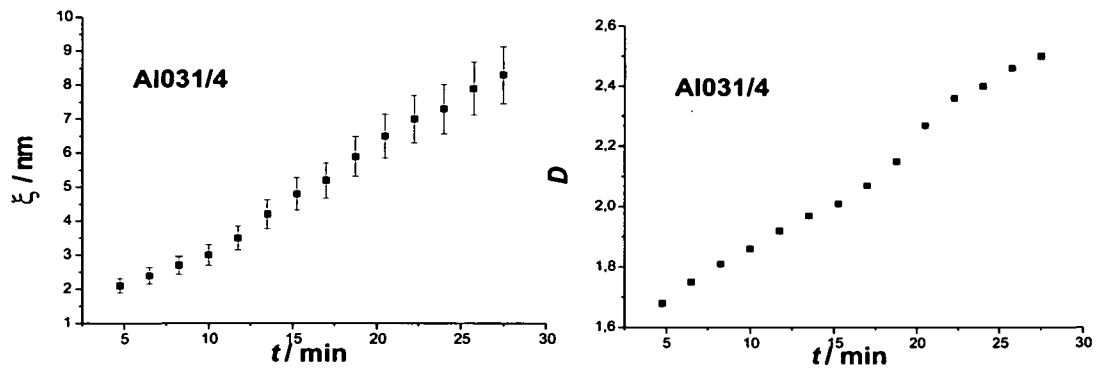


Abbildung 2.26: Sol-Gel-Übergang (TOAI031/4)

dass die Netzwerkentstehung durch aufeinanderfolgendes Auftreten beider Aggregationsmodelle (CCA- und CPA-Aggregation) beschrieben wird. Die Annahme eines Kern-Schale-Aufbaus trifft auch bei dieser Serie zu.

4.3.7 Aero- und Xerogele

Die in Tabelle 2.27 aufgelisteten Xero- und Aerogele weisen fast alle die fraktale Dimension von 3 auf. Jedoch kann man nicht für alle Proben Primärpartikelradien bestimmen bzw. werden anscheinend einige Proben nicht durch Primärpartikel aufgebaut, wie zum Beispiel die Aero- und Xerogele der TOAI211/1-Serie.

Zusammenfassend ist der fraktale Bereich bei den Aerogelen größer als bei den Xerogelen. Eine Bestimmung der Sekundärpartikelradien entfiel, da außerhalb des Messbereichs. Bei den Xerogelen ist ξ im Messbereich und wächst deutlich mit zunehmendem TEOS-Anteil.

5. FESTPHASENEXTRAKTION

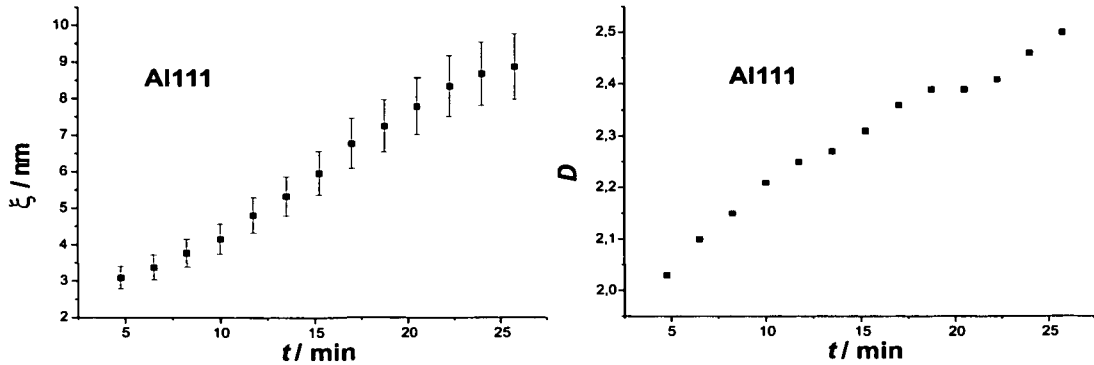


Abbildung 2.27: Sol-Gel-Übergang (TOA111/4)

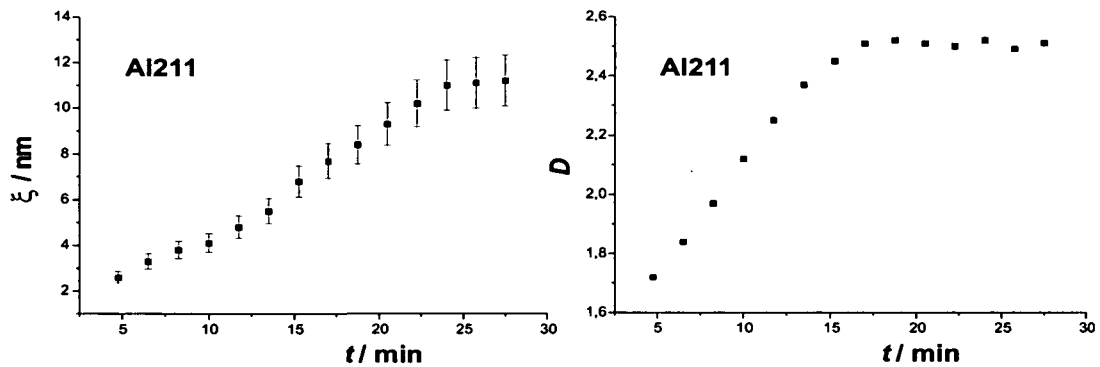


Abbildung 2.28: Sol-Gel-Übergang (TOA1211/4)

Eine Verdopplung des OTH-H-Anteils führt bei den Xerogelen (TOA1021/1) zu einer Vergrößerung der Sekundärpartikelradien, jedoch zu keiner Veränderung der Parameter D und r . Das Verschwinden der Primärpartikel bei dem Aerogel und calcinierten Aerogel TOA1021/1 konnte bis jetzt nicht geklärt werden.

Eine Erhöhung des Siliziumanteils in den Proben durch die Beimischung von TEOS führt ersichtlich vor allem bei den Xerogelen der TOA1111/1 und TOA1211/1-Serie zu einer Vergrößerung der Sekundärpartikelradien.

Die Calcinierung bewirkt eine Umstrukturierung im Materialaufbau, erkennbar in der Vergrößerung der Primärpartikelradien bei allen Proben.

5 Festphasenextraktion

In der Chromatographie werden vorwiegend Säulenmaterialien auf der Basis von Siliziumdioxid eingesetzt, wobei besonders gute Trenneigenschaften SiO_2 -Trägermaterialien

5. FESTPHASENEXTRAKTION

TOAI...		Pp	r[nm]	D	ξ [nm]
011	Aerogel	ja	0,5	3	n.a.*
	calc.Aerogel	ja	1,6	3	n.a.*
	Xerogel	ja	0,8	3	2,8
	calc.Xerogel	ja	1,6	3	2,8
021	Aerogel	nein	-	3	n.a.*
	calc.Aerogel	nein	-	3	n.a.*
	Xerogel	ja	0,8	3	5,3
	calc.Xerogel	ja	1,6	3	n.a.*
111	Aerogel	nein	-	3	n.a.*
	calc.Aerogel	nein	-	3	n.a.*
	Xerogel	ja	0,8	2,8	6,3
	calc.Xerogel	nein	-	3	6,3
211	Aerogel	nein	-	3	n.a.*
	calc.Aerogel	nein	-	3	n.a.*
	Xerogel	nein	-	3	12
	calc.Xerogel	nein	-	3	n.a.*

Tabelle 2.27: Vergleich Xerogele/Aerogele (TOAI011/1, TOAI021/1, TOAI111/1, TOAI211/1), *nicht im Messbereich

mit einer hydrophoben Oberfläche besitzen. Anwendungen von Aluminiumsiliziumoxid in diesem Bereich sind wegen der katalytischen Reaktivität des Aluminiums selten.

Da die in dieser Arbeit hergestellten Aerogele und Xerogele einen sehr hohen Anteil an organischen Gruppen⁴ bis zu 65Gew.% beinhalten und eine relativ hohe Oberfläche bzw. breite Porenradienverteilung aufweisen, stellte sich die Frage, ob man diese Materialien für chromatographische Anwendungen einsetzen könnte.

Für die Festphasenextraktionsversuche wurden ein siliziumreiches Aerogel TOAI211/1 und das siliziumarme, und zu unserer Überraschung mechanisch stabile Xerogel TOAI011/3 ausgewählt. Bei beiden Proben handelte es sich um Monolithe. Die durchgeführten Extraktionen sind als Vorversuche zu betrachten um ein mögliches Anwendungspotential dieser Materialienklasse in der Chromatographie zu erkunden. Großes Interesse galt der Hydrophobität der Materialien und deren Wechselwirkung mit den Testanalyten. Dazu wurden die Materialien mit einer wässrigen Lösung der Analyten in Kontakt gebracht und der von den Gelen retentierte Anteil mit einem organischen Lösungsmittel eluiert. Aus den so erhaltenen Daten sollten die für potentielle chromatographischen

⁴Der thermogravimetrische Gewichtsverlust abhängig von der jeweiligen Probenzusammensetzung variierte zwischen 55% und 65%.

5. FESTPHASENEXTRAKTION

Anwendungen der Materialien relevanten Größen wie die Retention (aus der wässrigen Lösung zurückgehaltener Anteil) und Selektivität (Vergleich des Verteilungsmusters zwischen den verschiedenen Analyten) abgeschätzt werden.

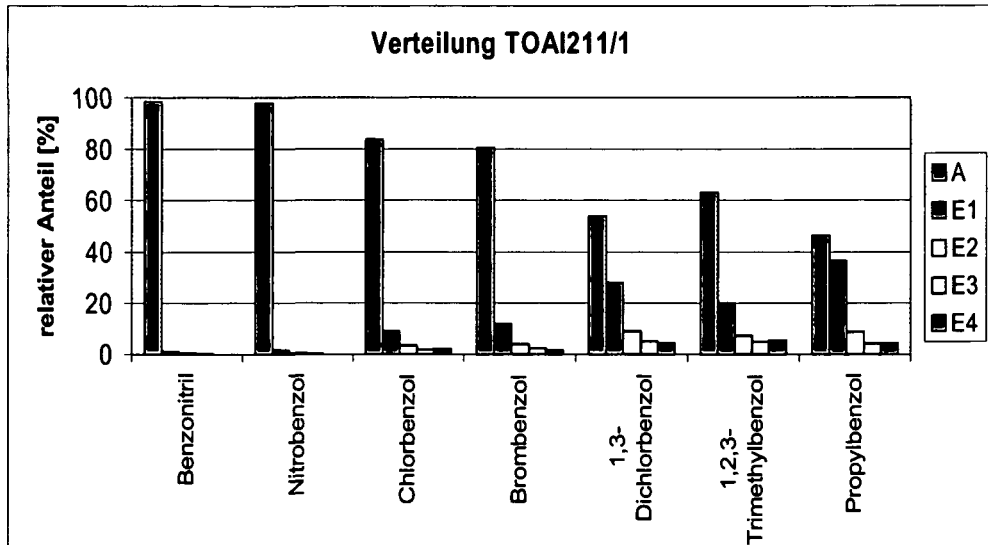


Abbildung 2.29: Säulenmaterial TOAI211/1, Verteilung der Analyten zwischen den verschiedenen Fraktionen, wässriges Percolat A, Elutionsfraktionen E

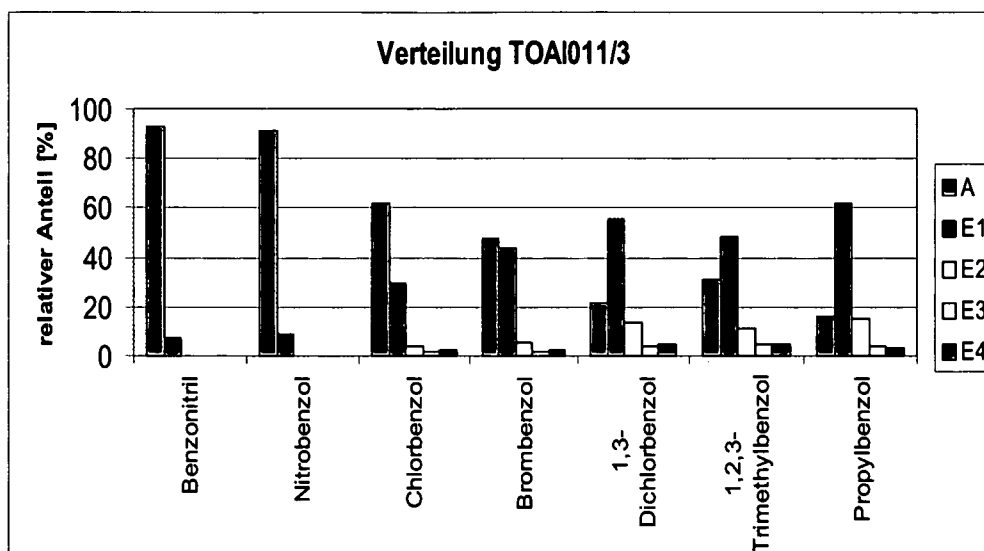


Abbildung 2.30: Säulenmaterial TOAI011/3, Verteilung der Analyten zwischen den verschiedenen Fraktionen: wässriges Percolat A, Elutionsfraktionen E1, E2, E3, E4

Sämtliche untersuchte Materialien zeigen mehr oder weniger stark ausgeprägte Wechselwirkungen mit den Testanalyten, der aus der wässrigen Phase zurückgehaltene Anteil steigt mit zunehmendem polarem Charakter der Analyten.

Die Materialien scheinen auf den ersten Blick nur ein mäßiges Retentionsvermögen (vor allem für die etwas polarerer Analyten Benzonitril und Nitrobenzol) zu besitzen. Man darf allerdings nicht außer acht lassen, dass die Beladung des Materials (in Summe 2,75 mg Analyt auf 25 mg Material) um ca. 2 Größenordnungen höher war als bei typischen analytischen HPLC-Trennungen. Der hydrophobe Charakter ist daher zwar weniger ausgeprägt als bei herkömmlichen Säulenmaterialien, aber nicht a priori zu gering für potentielle chromatographische Anwendungen.

In den Abbildungen 2.29 und 2.30 sind jeweils die Verteilungen der Analyten zwischen den einzelnen Fraktionen dargestellt. Was die beiden Gele aus chromatographischer Sicht interessant erscheinen lässt, sind die differenzierten Verteilungsmuster der Halogen- und Alkylbenzole, was zur Hoffnung berechtigt, dass die chemische Selektivitäten ausreichend für gute Trennleistungen sind. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchung sollten nicht überbewertet werden, der hydrophobe Charakter der Materialien war aber für eine gewisse Retention und Selektivität auf jeden Fall ausreichend. Weitere Untersuchungen in Form gepackter Säulen als stationäre Phasen für die HPLC erscheinen durchaus interessant.

3

Experimente

1 Allgemeine Methoden

1.1 Analytische Untersuchungen

Es wurden folgende Untersuchungen am Institut für Materialchemie der TU Wien durchgeführt:

- NMR Spektroskopie: Bruker Avance 300
- IR-Spektroskopie: Bruker OPUS
- BET-Messungen: Sorptomat ASAP2000 (Micromeritics)
- Thermogravimetrische Analysen: TGA50 (Shimadzu)

Zusätzlich wurden folgende Analysen durchgeführt:

- SAXS-Messungen: Institut für Materialphysik der Universität Wien, Elettra - Synchrotron Triest, HASYLAB - Synchrotron Hamburg

1.2 Ausgangsverbindungen

Sowohl das für die Ligandsynthese eingesetzte Lösungsmittel Aceton als auch das für die Gelsynthese verwendete Lösungsmittel 2-Butanol wurden zuvor absolutiert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne zusätzlicher Reinigung eingesetzt: Aluminium-tri-*sec*-butoxid (ABCR), Tetraethoxysilan

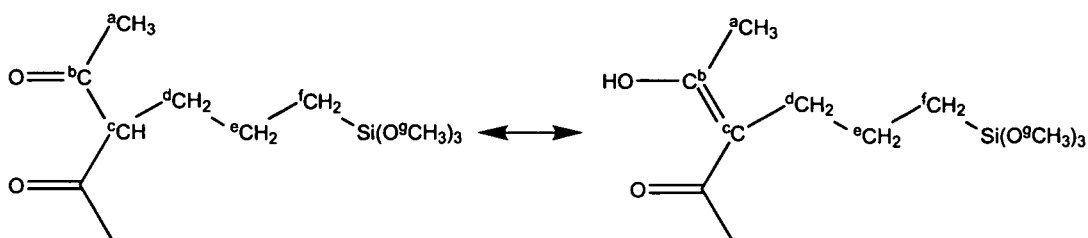


Abbildung 3.1: 3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H)

(Wacker, Aldrich), Chlorpropyltrimethoxysilan (Wacker), Natriumjodid (Aldrich), Acetylaceton (Aldrich). Die 0,01N NH_4OH -Lösung wurde bei jedem großen Versuchsansatz durch Verdünnen einer konzentrierten Ammoniumhydroxidlösung mit destilliertem Wasser neu hergestellt.

1.2.1 Darstellung von 3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H)

3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on wurde in Anlehnung an die Arbeit von W. Rupp [49, 64] hergestellt. Es wurde darauf geachtet alle Arbeitsschritte unter Inertgasatmosphäre durchzuführen. 30g NaI wurden in 100ml absolutem Aceton gelöst und mit 39,8g Chlorpropyl-trimethoxysilan vermischt. Um einen vollständigen Halogenaustausch zu erhalten wurde die Reaktionslösung 12h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches erfolgte die Zugabe von 27,6g K_2CO_3 und 20,0g Acetylaceton. Darauf wurde es nochmals unter Rückfluss für weitere 12 Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und mit Hilfe einer Umkehrfritte wurde der vorhandene weiße Niederschlag abfiltriert. Das verbleibende gelbliche Filtrat wurde mit einer kleinen Vigreuxkolonne ($l=5\text{cm}$, $d=1\text{cm}$) unter Vakuum destilliert. Bei der Destillation wurde darauf geachtet, dass die Temperatur des Ölbad zwischen 145°C und 150°C betrug. Der Siedepunkt von OTH lag bei einem Vakuum von 8mbar bei 135°C . Es wurden Ausbeuten von 50% der Theorie bzw. 66,5% der Literatur [64] erzielt.

OTH-H (Keto- und Enolform):

^{29}Si -NMR(CDCl_3): -42,13ppm; -42,51ppm

Nebenprodukt 4-[3-(Trimethoxysilyl)propoxy]-3-penten-2-on:

^{29}Si -NMR(CDCl_3): -43,38ppm

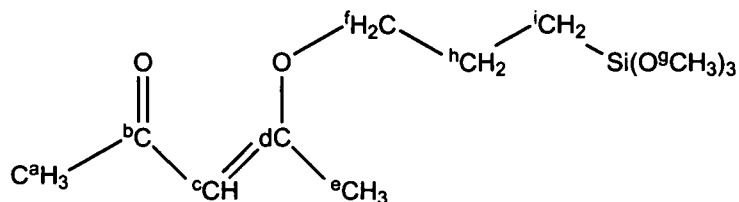


Abbildung 3.2: 4-[3-(Trimethoxysilyl)propoxy]-3-penten-2-on

	^1H [ppm]	^{13}C [ppm]	Zuordnung
Ketoform 1	2,16	29,0	a,s
	-	204,3	b
	3,64	68,2	c,t, $^3J = 6,87\text{Hz}$
	1,85	31,4	d, q, $^3J = 7,38\text{Hz}$
	1,35	20,9	e, m
	0,67	10,0	f, m
	3,55	50,5	g
Enolform 2	2,11	29,0	a,s
	-	191,1	b
	-	110,3	c
	2,22	30,6	d, t, $^3J = 4,1\text{Hz}$
	1,48	23,7	e, m
	0,65	9,1	f, m
	3,55	50,5	g, s
	16,68	-	h, s
4-[3-(Trimethoxysilyl)- -propoxy]-3-penten-2-on 4	2,11	31,6	a, s
	-	196,7	b
	5,48	99,4	c, m
	-	171,7	d
	2,26	19,4	e, s
	3,78	70,0	f, t, $^3J = 3,9\text{Hz}$
	3,55	50,5	g
	1,81	22,1	h, m
	0,70	11,0	i, m

Tabelle 3.1: NMR-Daten von 3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H)

Bande [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
2943	m	ν_{as} CH ₂
2841	m	ν_s CH ₂ , SiOCH ₃
1699	m	ν CO
1584	w	ν C-C, ν C-O
1456	w	δ CH ₂
1359	w	δ CH
1260	w	ω CH ₂
1190	m	SiOCH ₃
1078	s	SiOCH ₃
968	w	
811	w	

Tabelle 3.2: IR-Banden von 3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H)

2 Die Vorstufen des 1-Komponentensystems

2.1 Untersuchungen mittels NMR

Die Spektren wurden an einem Bruker Avance 300, ausgestattet mit einem 5mm Breitband-Probenkopf und einer z-Gradieneinheit durchgeführt. Bei allen NMR-Experimenten wurde CDCl₃ (99,8%, euriso-top) als Lösungsmittel eingesetzt. CD₂Cl₂ wurde ausschließlich für Tieftemperatur-NMR-Experimente eingesetzt.

Alle 2D-Spektren wurden mit Standard-Pulssequenzen der Firma Bruker aufgenommen: COSY(Correlated Spectroscopy), TOCSY(Total correlation spectroscopy), HSQC(Heteronuclear single quantum correlation), ¹H/¹³C- und ¹H/²⁹Si-HMBC(Heteronuclear multiple bond correlation).

2.1.1 NMR-Daten von OTH-H/Al(O^tBu)₃ (1:1)

In einem trockenen mit Argon gespülten NMR-Röhrchen wurde 0,212g A(O^tBu)₃-Lösung (51,1%ige Lösung in CDCl₃) eingewogen und mit 0,117g OTH versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sofort mit weiteren 0,3 ml deuteriertem Chloroform verdünnt und untersucht. Die NMR-Daten der untersuchten Reaktionslösungen sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

2.1.2 NMR-Daten von OTH-H/Al(O^tBu)₃ (2:1)

In einem trockenen mit Argon gespülten NMR-Röhrchen wurde 0,0588g Al(O^tBu)₃ eingewogen und mit 0,1352g OTH versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sofort mit 0,4 ml deuteriertem Chloroform verdünnt und untersucht. Die NMR-Daten der untersuchten Reaktionslösungen sind in Tabelle 2.5 aufgelistet.

2.1.3 NMR-Daten von OTH-H/Al(O^tBu)₃ (10:1)

In einem trockenen mit Argon gespülten NMR-Röhrchen wurde 0,025g Al(O^tBu)₃ eingewogen und mit 0,257g OTH versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sofort mit 0,4 ml deuteriertem Chloroform verdünnt und untersucht.

Um zu überprüfen ob der große Anteil an OTH konzentrationsabhängige Effekte hervorruft, wurde eine Lösung mit einer ähnlichen OTH-Konzentration (0,27g OTH in 0,4ml in CDCl₃) hergestellt und analysiert. Es wurden keine zusätzlichen Signale entdeckt, die aufgenommenen Spektren entsprechen denen der Reinsubstanz. Die NMR-Daten der untersuchten Reaktionslösungen sind in Tabelle 2.4 aufgelistet.

2.1.4 NMR-Daten von OTH-H/Natriummethanolat (10:1)

Folgende Arbeitsschritte wurden unter Inertgasatmosphäre durchgeführt: 0,438g(19mmol) Natrium wurden mit 0,610g(19mmol) Methanol zu Natriummethanolat umgesetzt. Anschließend wurden in einem NMR-Röhrchen 0,069g OTH mit 0,007g Natriummethanolat (Massenverhältnis 10:1) versetzt. Nach 10 Minuten Reaktionszeit wurde mit deuteriertem Chloroform aufgefüllt und die Messung durchgeführt. Die NMR-Daten der untersuchten Reaktionslösungen sind in Tabelle 2.3 aufgelistet.

2.2 Untersuchungen mittels MAS-NMR

2.2.1 MAS NMR-Daten der Vorstufen

Die unterschiedlichen Mischungen wurden zuvor jeweils in einem trockenen mit Argon gespülten 50 ml Kolben mit Ansatz homogenisiert und danach in die MAS-NMR-Probenbehälter übergeführt. Die mit Lösung befüllten Probenbehälter wurden zusätzlich mit einem Spacer verschlossen und bei der Messung nicht rotiert um ein mögliches Aufplatzen des Probenbehälters zu vermeiden. An den Lösungen wurden ausschließlich (²⁷Al, ¹³C, ²⁹Si) HPDEC-Experimente durchgeführt, da diese die besten Signal-Rausch-Verhältnisse lieferten. Folgende Precursormischungen wurden analysiert: Die

2. DIE VORSTUFEN DES 1-KOMPONENTENSYSTEMS

Al(O ⁿ Bu) ₃ :	OTH :	2-BuOH
1	0	0
0	1	0
1	5	0
1	1	8,5
1	2	8,5
1	10	10
1	0	3
1	0	17
1	0	80
1	1	3

Tabelle 3.3: untersuchte Mischungsverhältnisse (mittels MAS NMR)

NMR-Daten der untersuchten Reaktionslösungen sind in den Tabellen 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 3.3 und 2.6 aufgelistet.

2.2.2 Verfolgung des Sol-Gel-Prozesses

Festkörper-NMR-Messungen bieten die Möglichkeit den Verlauf des Sol-Gel Prozesses zu verfolgen, wobei im Gegensatz zu Flüssig-NMR keine Verfälschungen oder Veränderungen durch die Zugabe eines deuterierten Lösungsmittels auftreten können. Aufgrund der sehr kurzen Relaxationszeiten und der hohen Sensitivität des ²⁷Al-Kerns wurde der Sol-Gel-Übergang mittels ²⁷Al HPDEC MAS NMR verfolgt. Das zu Beginn vorliegende Sol wird während der Messung nicht rotiert, nach dem Erreichen des Gelpunktes wird das nasse Gel anfangs mit 500 U/sec rotiert, die gealterten Gele mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 U/sec. ¹³C HPDEC und ²⁹Si HPDEC MAS NMR-Experimente benötigen infolge der hohen Scananzahl sehr lange Messzeiten und wurden ausschließlich am nassen Gel durchgeführt.

Die in situ-Untersuchung wurde an folgenden Gelzusammensetzungen durchgeführt:

- TOAl011/1
- TOAl011/2

Die Herstellung des Gel TOAl011/1 ist in Abbildung 2.8 veranschaulicht und wird im nachfolgenden Abschnitt genau beschrieben. Das eingesetzte Mischungsverhältnis von Al(OⁿBu)₃:OTH:2-BuOH:H₂O betrug 1:1:17:6.

Eine weitere Untersuchung erfolgte an TOAl011/2, das die gleiche Komponentenzusammensetzung aufweist, jedoch wurde hierbei im Unterschied zu TOAl011/1 die Umsetzungsreihenfolge verändert.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Untersuchung und die Abbildung der gemessenen ^{27}Al MAS-NMR Spektren, s. Abb. 2.9, wurden in vorhergehenden Diskussion dargestellt.

2.3 Untersuchungen mittels IR

Um die Vorstufe der Materialienherstellung auch mittels IR-Spektroskopie zu untersuchen wurde eine 1:1 Mischung ($\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ und OTH) zuvor in einem trockenen mit Argon gespülten 50 ml Kolben mit Ansatz homogenisiert, danach in eine mit CaF_2 -Fenstern ausgestattete Messzelle übergeführt und vermessen. Die Schwingungsbanden sind in Tabelle tab:IRDatenOTHalsb zusammengefasst.

Die Charakterisierung der Endmaterialien erfolgte mittels ATR-Messzelle.

3 Darstellung gemischt oxidischer Materialien

3.1 Voruntersuchungen

3.1.1 $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$:Acetylaceton:Propyltrimethoxysilan (1:1:1)

In einem trockenen mit Argon gespülten Kolben wurden 0,53 g $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ vorgelegt und mit 0,21 g Acetylaceton versetzt. Es entstand sofort ein weißer Niederschlag, der sich durch die Zugabe von 2,7 g 2-Butanol und 0,36 g Propyltrimethoxysilan nicht löste. Das Hinzumischen von 0,24 g H_2O , in Form von 0,01 N NH_4OH , führte ebenfalls zu keiner Auflösung des Niederschlags. Es wurde in den darauffolgenden Tagen keine Gelbildung beobachtet.

3.1.2 $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$:2-Butanon:Propyltrimethoxysilan (1:1:1)

In einem trockenen mit Argon gespülten Kolben wurden 0,53 g $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ vorgelegt und mit 0,16 g 2-Butanon versetzt. Es folgt die Zugabe von 2,75 g 2-Butanol und 0,36 g Propyltrimethoxysilan. Das Hinzumischen von 0,24 g H_2O , in Form von 0,01 N NH_4OH , führte sofort zur Ausbildung von Gelklumpen, die im Laufe des darauffolgenden Tages aneinander agglomerierten und ein inhomogenes Gemisch aus Lösungsmittel und Gel produzierten.

3.1.3 $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$:Propyltrimethoxysilan (1:1)

In einem trockenen mit Argon gespülten Kolben wurden 0,40 g $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ vorgelegt, mit 2,05 g 2-Butanol verdünnt und mit 0,28 g Propyltrimethoxysilan versetzt. Die Zugabe von 0,18 g H_2O , in Form von 0,01 N NH_4OH , führte sofort zur Ausbildung von Gelklumpen, die im Laufe des darauffolgenden Tages aneinander agglomerierten und ein inhomogenes Gemisch aus Lösungsmittel und Gel produzierten.

3.2 Herstellung der TOAI-Gele

3.2.1 Herstellung der TOAI/1-Gele

$\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ wird in einem mit Argon gespülten 50ml Kolben und mit OTH-H versetzt, eine halbe Stunde gerührt und mit 2-BuOH verdünnt. Die eingesetzten Molverhältnisse der Chemikalien für die unterschiedlichen Probenzusammensetzungen sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Die Hydrolyse und Kondensation des 1-Komponentensystems $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ und OTH-H wird mit Wasser in Form einer Base (0,01N NH_4OH) gestartet. Sowohl für OTH-H als auch $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ werden zur vollständigen Hydrolyse drei Äquivalente Wasser eingesetzt, für Tetraethoxysilan hingegen zwei Äquivalente Wasser. Nach langsamem Zutropfen der benötigten Wassermenge wird die Lösung weitere fünf Minuten gerührt und zur Gelierung in Polypropylenbehälter, die mittels Schnappdeckel und Parafilm luftdicht verschlossen werden, abgefüllt. Die Dauer der Gelzeit erstreckt sich von zehn Minuten bei TOAI011 bis zu zwei Stunden bei den Proben TOAI111 und TOAI211. Das anfänglich klare Gel trübt sich 20 bis 30 Minuten nach dem Gelpunkt und bildet innerhalb der folgenden zwei Stunden eine weiße Farbe aus, die sich innerhalb des Alterungszeitraums von 7 Tagen nicht ändert. In Tabelle 3.4 sind die angewendeten Mischungsverhältnisse aufgelistet.

Probe	$\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ [g (mmol)]	OTH [g (mmol)]	TEOS [g (mmol)]	2-BuOH [g (mmol)]	H_2O [g (mmol)]	t_{gel} [min]
TOAI011/1	0,73(3)	0,74(3)	-	3,74(50)	0,32(18)	20
TOAI021/1	0,79(3)	1,64(6)	-	6,03(81)	0,52(29)	30
TOAI111/1	0,53(2)	0,60(2)	0,45(2)	4,08(55)	0,31(17)	50
TOAI121/1	0,49(2)	1,00(4)	0,41(2)	4,98(67)	0,39(22)	60
TOAI211/1	0,54(2)	0,60(2)	0,91(4)	5,50(74)	0,39(22)	60

Tabelle 3.4: TOAI/1-Serie, Verhältnisse

3.2.2 Herstellung der TOAI/2 - Gele

Die TOAI/2-Serie unterscheidet sich von der TOAI/1-Serie ausschließlich in der Mischreihenfolge. $A(O^sBu)_3$ wird im ersten Schritt mit 2-Butanol verdünnt.

In einem 50 bis 100ml großen Glaskolben wurde unter Argonatmosphäre $Al(O^sBu)_3$ vor-

Probe	$A(O^sBu)_3$ [g (mmol)]	OTH-H [g (mmol)]	TEOS [g (mmol)]	2-BuOH [g (mmol)]	H ₂ O [g (mmol)]	t_{gel} [min]
TOAI011/2	0,95(4)	1,05(4)	-	4,88(66)	0,42(23)	20
TOAI021/2	0,79(3)	1,64(6)	-	4,03(54)	0,52(29)	30
TOAI111/2	0,53(2)	0,60(2)	0,45(2)	6,04(8)	0,31(17)	30
TOAI121/2	0,49(2)	0,64(2)	0,41(2)	4,98(67)	0,39(22)	20
TOAI031/2	0,95(4)	3,16(12)	-	4,88(66)	0,42(23)	5h
TOAI131/2	0,53(2)	1,80(7)	0,45(2)	4,03(54)	0,31(17)	12h

Tabelle 3.5: TOAI/2-Serie, Verhältnisse

gelegt, mit absolutem 2-Butanol verdünnt und 20 Minuten gerührt. Zu der Lösung wurde die benötigte Menge an OTH-H hinzugefügt und 20 Minuten verührt. Bei den Proben mit höherem Siliziumanteil erfolgte nun die Zugabe von Tetraethoxysilan und weiteres Rühren für zehn Minuten. Wasser wurde in Form einer frisch zubereiteten 0,01 molaren NH_4OH -Lösung zugegeben. Die anfängliche Emulsion wurde 5 Minuten gerührt und das entstandene Sol sofort in zylindrische Polyethylenbehälter mit einem Volumen von 20ml abgefüllt, welche mit Parafilm dicht verschlossen wurden. Die Dauer von der Wasserzugabe bis zum Erreichen des Gelpunkts ab Wasserzugabe variierte zwischen 20 Minuten und 12 Stunden. Die Dauer der Alterung der nassen Gele betrug 7 Tage und wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. In Tabelle 3.5 sind die angewendeten Mischungsverhältnisse aufgelistet.

3.2.3 Modifikation der Gel-Herstellung - Alkoxydaustausch

Für die Herstellung von TOAI011/3 wurden 0,587g $A(O^sBu)_3$ und 3,5ml Ethanol vermischt, wobei sofort ein weißer Niederschlag entstand. Die weißliche Lösung wurde bei 90°C 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösug auf Raumtemperatur erfolgte die Zugabe von 0,71g OTH. Mit 0,25ml Wasser wurde die Hydrolyse und Kondensation gestartet. Eine Gelbildung erfolgte 3 Minuten nach Wasserzugabe. Nach einer Alterung von einer Woche wurde das nasse Gel bei Raumtemperatur getrocknet.

3.2.4 Modifikation der Gel-Herstellung - H₂O statt wässriger Base

Bei der TOA1/4-Serie wird die analoge Mischreihenfolge wie bei TOA1/2-Serie eingesetzt. Die beiden Serien unterscheiden sich in der Form des Katalysators. Die Hydrolyse wird bei der TOA1/4 durch H₂O dest. initiiert. Bei dieser Serie wurde ausschließlich die Gelierung der Gele mittels SAXS untersucht. Es erfolgte keine Herstellung von Aero- bzw. Xerogelen.

3.3 Trocknung

3.3.1 Überkritische Trocknung

Nach der Alterung wurden die nassen Gele aus den Formen entnommen. Die formstabilen weißen Zylinder wurden zur Gänze mit Methanol überschichtet, um das vorhandene 2-Butanol gegen Methanol zu ersetzen. Die Dauer des Lösungsmittelaustausches betrug 24 Stunden, wobei innerhalb dieses Zeitraums das überstehende Lösungsmittelgemisch vollständig durch reines Methanol ersetzt wurde.

Die vorbehandelten Gele wurden in einen temperierten Druckbehälter, einen speziell angepassten Hochdruckautoklav (Typ Limbo 350) der Firma Büchi, überführt, um das Methanol durch flüssiges CO₂ auszutauschen. Bei der Befüllung und dem anschließenden Lösungsmitteltausch, dessen Dauer abhängig von dem eingesetzten Methanolvolumen sich meist auf zwei Tage beschränkte, wurde der Behälter auf 10°C gekühlt. Der während des Lösungstausches im Autoklaven auftretende Druck variierte zwischen 50 und 60bar je nach vorhandenem Steigrohrflaschendruck. Nach Beendigung des Methanolausflusses wurde der Druckbehälter verschlossen und die Temperatur innerhalb einer Stunde mit einem Temperaturanstieg von 2°C in der Minute auf 40°C erhöht. Der Temperaturanstieg führte zu einem Ansteigen des Drucks im Behälter und dem Einstellen eines überkritischen Zustands. Der Druck im Behälter steigt während des Trocknungsprozesses maximal auf 110bar an und wird nach Erreichen des überkritischen Druck- und Temperaturbereichs langsam innerhalb von zwei Stunden bei konstanter Temperatur abgesenkt.

Zusätzlich wurde ein Teil der hergestellten Aerogele bei einer Temperatur von 550°C für 3 Stunden (Aufheizrate: 5°C pro Minute) an der Luft calciniert.

3.3.2 Unterkritische Trocknung

Die Polyethylen-Behälter wurden nach der Alterungszeit geöffnet und zwei Tage offen stehen gelassen um das vorhandene Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampfen zu

lassen. Dann erfolgte eine eintägige Trocknung bei 60°C im Trockenschrank, bis Gewichtskonstanz eintrat.

Auch bei den Xerogelen wurde ein Teil bei einer Temperatur von 550°C für 3 Stunden (Aufheizrate: 5°C pro Minute) an der Luft calciniert.

4 Daten zur Schrumpfung, makroskopischen Dichte und Erscheinung der Materialien

Sowohl die Ergebnisse als auch deren Interpretation sind im vorhergehenden Kapitel nachzulesen.

5 Chemische Zusammensetzung der Materialien

5.1 Untersuchungen mittels MAS NMR

Es wurden ^{27}Al , ^{29}Si und ^{13}C MAS NMR Untersuchungen durchgeführt. Die folgenden Experimente wurden aufgrund des guten Signal-Rausch-Verhältnisses in den aufgenommenen Spektren bzw. einer Verkürzung der Messzeit gewählt. Für Aluminium wurde ein HPDEC Experiment eingesetzt, wobei die Proben bei der Messung mit 10000 Umdrehungen/sec rotiert wurden. Für Silizium und Kohlenstoff wurden CP-Experimente verwendet, die durch ihre Schnelligkeit bestechen, jedoch für quantitative Spektrenauswertungen nicht herangezogen werden dürfen.

5.2 Untersuchungen mittels IR

Die Charakterisierung der Endmaterialien erfolgte mittels ATR-Messzelle. Die einzelnen IR-Spektren und deren Zuordnungen sind im Diskussionsteil aufgelistet.

6 Struktureller Aufbau

6.1 Stickstoffsorptionsmessungen

Die Bestimmung der spezif. Oberfläche erfolgte mittels Stickstoffsorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) in Anlehnung an DIN 66131 (Sorptomat ASAP

6. STRUKTURELLER AUFBAU

2000 der Firma Micromeritics). Die Proben wurden für die Messung durch Evakuieren und Erhitzen vorbehandelt um vorhandene Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Aero- und Xerogele wurden für mindestens 4 Stunden bei 60°C, calcinierte Proben bei einer Temperatur von 120°C im Vakuum von 10^{-5} bar ausgeheizt. Bei der Messdurchführung befindet sich die Probe in einem auf 77K gekühlten Kolben mit bekanntem Volumen. Die an der Probenoberfläche adsorbierte Gasmenge wird indirekt über den Druckabfall im Kolben bestimmt. Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche erfolgte automatisch nach dem BET-Verfahren, die Berechnung der Porenradienverteilung nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH).

Der relative Fehler dieser Messmethode liegt Referenzmessungen zufolge bei 10%.

6. STRUKTURELLER AUFBAU

Probe	BET-Oberfläche [m ² /g]	C-Parameter	BJH Porendurchmesser (Ads./Des.) [nm]
Aerogel TOAl.../1			
011	339	36	15/14
021	195	38	9/8
111	334	38	10/9
121	348	37	11/11
211	374	42	10/9
Xerogel TOAl.../1			
011	0		
021	1		
111	194		
121	62	40	16/14
211	235		
calc. Aerogel TOAl.../1			
011	254	98	13/11
021	162	100	11/9
111	300	94	10/9
121	327	96	8/8
211	354	96	8/8
calc. Xerogel TOAl.../1			
011	279		
021	335		
111	282		
121	321		
211	272		
Aerogel TOAl.../2			
011	78	36	10/9
021	108	41	13/12
031	70	36	9/8
111	179	36	9/7
121	169	39	12/12
131	72	35	11/10
Xerogel TOAl.../3			
011	131	46	8/11

Tabelle 3.6: Stickstoffsorptionsmessungen

6.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

6.2.1 Messdurchführung

SAXS-Messungen wurden nicht nur an den getrockneten Endmaterialien durchgeführt. Es erfolgten auch zeitaufgelöste SAXS-Untersuchungen während der Gelierung, der Alterung, des Lösungsmittelaustauschs, der überkritischen Trocknung und der Calciniierung. Die Messungen wurden am Institut für Materialphysik der Universität Wien, SAXS-Beamline (Elettra - Synchrotron Triest), JUSIFA-Beamline (HASYLAB - Synchrotron Hamburg) durchgeführt.

Am Institut für Materialphysik diente als Strahlenquelle ($\lambda_{K\alpha}=0,154\text{nm}$) eine Drehanode, Detektion erfolgte mit einem Flächendetektor (Bruker AXS). Der Messbereich umfasste q-Werte von $0,13$ bis 8nm^{-1} . Die Dauer eines Scans betrug $7,5$ min. Die Untersuchung der Alterungsprozesse wurde zwei Stunden nach dem Zusammenmischen der einzelnen Komponenten begonnen und erfolgte in einem Messintervall von 45min .

An der SAXS-Beamline des Synchrotrons Elettra (Triest) wurden SAXS-Untersuchungen während der Gelierung, des Lösungsmittelaustauschs, der überkritischen Trocknung und Calciniierung durchgeführt. Der Messbereich der Streuvektorwerte umfasst $0,1$ bis 15nm^{-1} und wird in drei Abschnitte unterteilt. Hohe q-Werte ($15 - 8\text{nm}^{-1}$) wurden mittels WAXS-Detektors erfasst, der mittlere q-Bereich ($8 - 2\text{nm}^{-1}$) mit einem linearen SAXS-Detektor in kurzer Konfiguration. Der Proben-Detektor-Abstand betrug 75cm . Kleine q-Werte konnten nur mittels einer langen Messanordnung mit einem Proben-Detektor Abstand von 200cm ermittelt werden. Die Energie des Strahls betrug 8keV ($\lambda_{K\alpha}=0,154\text{nm}$). Zwei Minuten nach dem Zusammenmischen der Lösungen wurden die Messungen gestartet, wobei die Scans, mit einer Dauer von 30sec , unmittelbar nacheinander durchgeführt wurden. Die Umgebungstemperatur betrug während den Messung 28°C .

Für die überkritische Trocknung wurden die Gele in eine mit Diamantfenstern ausgestattete Hochdruckzelle plziert. Die Dauer der Scans betrug anfangs 300sec und wurde während des CO_2 -Methanol-Austausches (15°C , 60bar) auf 10sec verkürzt. Während der langsamen Temperatur- und Drucksteigerung auf 45°C und 120bar wurde die Scandauer auf 60sec verlängert, nach dem Erreichen des überkritischen Druck- und Temperaturbereichs auf 10sec reduziert. Diese wurde während der Phase der Druckabsenkung beibehalten.

Der Proben-Detektor-Abstand betrug 210cm , die Energie des Strahles 16keV ($\lambda=0,077\text{nm}$).

Bei der Kalzinierung betrug der Proben-Detektor-Abstand 75cm , die Energie des Strahles

8keV ($\lambda=0,077\text{nm}$) und die gewählte Scandauer 60sec.

An der JUSIFA-Beamline (HASYLAB, Hamburg) wurde speziell der Gelierungsvorgang untersucht. Die ermittelte Streukurve wird in die zwei Bereiche $5 - 2\text{nm}^{-1}$, kurze Messanordnung, und $2 - 0,05\text{nm}^{-1}$, lange Messanordnung mit Proben-Detektor Abstand von 363,5cm, unterteilt. Die Energie des Strahls betrug 8keV ($\lambda_{K\alpha} = 0,154\text{nm}$) und die Scandauer (USAXS) 300sec. Die Umgebungstemperatur betrug während den Messung 22°C .

6.2.2 Herstellung der Proben

Für die Sol-Gel-in-situ-Untersuchungen wurden jeweils Quarzkapillaren mit einem Durchmesser von 2 mm, einer Wandstärke von 0,01 mm und einer Länge von 10 cm verwendet. Um ein vorzeitiges Austrocknen der nassen Gele während der Messung zu verhindern wurden die Kapillaren mit Wachs verschlossen.

Die Untersuchung während der überkritischen Trocknung erfolgte an einer mit Diamantfenstern ausgestatteten Hochdruckzelle. Folgende Prozessstufen wurden untersucht: Lösungsmitteltausch $\text{CO}_2/\text{Methanol}$ bei 60 bar und 15°C , Druck- und Temperaturanstieg auf 100 bar und 45°C und nachfolgender Druckreduktion auf Atmosphärendruck bei einer gleichbleibenden Temperatur von 45°C . Die Herstellung der Proben erfolgte analog der in Abschnitt "Darstellung gemischt oxidischer Materialien" beschriebenen Arbeitsvorschrift.

6. STRUKTURELLER AUFBAU

Probe	untersuchte Prozessstufen
TOA1111/1	Gelierung, Alterung, überkritische Trocknung gealtertes Gel (7d), Aerogel, Xerogel, calc. Aerogel, calc. Xerogel
TOA1021/1	Gelierung gealtertes Gel (7d), Aerogel, Xerogel, calc. Aerogel, calc. Xerogel
TOA1111/1	Gelierung, Alterung gealtertes Gel (7d), Aerogel, Xerogel, calc. Aerogel, calc. Xerogel
TOA211/1	Gelierung, Alterung
TOA1011/2	Gelierung(+USAXS), überkritische Trocknung
TOA1021/2	Gelierung
TOA1031/2	Gelierung
TOA1011/4	Gelierung
TOA1021/4	Gelierung
TOA1031/4	Gelierung
TOA1111/4	Gelierung
TOA1211/4	Gelierung

An den Gelen TOA1011/1, TOA1111/1 wurde TOA1211/1 wurde die vollständige Herstellung mittels in situ-SAXS Untersuchungen lückenlos verfolgt. Sowohl der Gelierungsprozess als auch die ablaufenden Alterungsprozesse wurden dokumentiert. Weiters wurden die 7 Tage gealterten Gele und die Endmaterialien (Aerogele, Xerogele, calcinierte Aerogele und calcinierte Xerogele) untersucht. Bei dem Gel TOA1021/1 wurde auf die genaue Untersuchung des Alterungsprozesses verzichtet.

Der Gelierungsprozess und die überkritische Trocknung wurden am Gel TOA1011/2 verfolgt.

Ausschließlich Untersuchungen über den Gelierungsprozess wurden an den Gelen TOA1031/2, TOA1011/4, TOA1111/4, TOA1211/4, TOA1021/4 und TOA1031/4 durchgeführt.

6.2.3 Auswertung

In den Tabellen 3.7 und 3.8 sind alle Proben die anhand der Steukurven gefitteten Parameter aufgelistet.

6. STRUKTURELLER AUFBAU

TOAl.../1 TOAl.../2		011	021	031	111	211
ohne H ₂ O	A	3,75	1,05	0,24	1,59	0,68
	r	2,0	0,8	1,4	1,45	0,8
mit H ₂ O	A	50,0	31,0		20,6	0,16
	C	0,28	0,30		0,50	50-178
	D	2,5	2,3	2,5	2,7	1,7-2,2
	r	0,7	0,7	1,4	0,6	0,7
	ξ	↗	↗	↗	↗	↗
Alterung	D	3	-	-	3	3
	r	1,4	-	-	1,2	1,4
LM-Tausch	D	3	-	-	3	3
	r	-	-	-		
überkritische Trocknung	D	2(3)	-	-	-	-
	r	*	-	-	-	-
Aerogel	A	2,0	0,7	-	1,4	2,6
	C	80	800	-	420	206
	D	3	3	-	3	3
	r	0,25	-	-	0,60	0,60
	ξ	*	*	-	*	*
Xerogel	A	13	3	-	6	5
	C	3,5	11,0	-	35,0	72,0
	D	3,0	3,0	-	2,8	3,0
	r	0,4	0,4	-	0,4	0,4
	ξ	2,8	5,3	-	6,3	12,0
calc. Aerogel	D	3	3	-	3	3
	r	1,6	-	-	-	-
calc. Xerogel	D	3	3	-	3	3
	r	1,6	1,6	-	-	-

Tabelle 3.7: Strukturparameter, Gelierung der TOAl.../1,2-Serie, *außerhalb des Meßbereichs, ↗ anwachsender Wert

TOAI.../4		011	021	031	111	211
ohne H ₂ O	D	3,75	1,05	0,24	1,59	0,68
	r	2,0	0,8	1,4	1,45	0,8
mit H ₂ O	A	20,0	9,0	3,1	81,0	32,0
	C	0,5-0,9	2,0	3,5	0,30	0,5
	D	2,1-2,7	2,1-2,5	1,7-2,5	2,0-2,5	1,7-2,5
	r	0,6	0,4	0,35	0,7	0,7
	ξ^*	*	*			

Tabelle 3.8: Strukturparameter, Gelierung der TOAI.../4-Serie, *außerhalb des Meßbereichs

7 Festphasenextraktion

7.1 Probenvorbereitung

Es wurden folgende zwei Materialien für Voruntersuchungen als mögliche Säulenmaterialien für chromatographische Methoden verwendet:

Probe	Einwaage [mg]
Aerogel TOAI211/1	25,1
Xerogel TOAI011/3	25,3

Die Proben wurden für die Untersuchungen mit einer Reibschale homogenisiert und in einer tarierten Kartusche, mit einem Volumen von 1ml und am unteren Ende verschlossen mit einer 10 μ m PE-Fritte, eingewogen. Die Säule wurde durch mehrmaliges Klopfen auf eine feste Oberfläche homogen gepackt und am oberen Ende mit einer 10 μ m Polyethylen-Fritte versehen, die leicht an die Packung angeedrückt wurde.

Zur Beladung der Säulen wurde ein wässriger Standard mit geeigneten Testsubstanzen hergestellt, der auch als HPLC Referenz diente. Dies geschah durch Einwaage von 400mg eines zuvor bereiteten Standards, siehe Tab.3.9, in Acetonitril in einen 100ml Messkolben und Auffüllen mit Wasser. Die Konzentrationen der Testsubstanzen im wässrigen Standard lagen somit bei etwa 50ppm bzw. 25ppm, je nachdem, ob 80 oder 40mg in den Acetonitril-Standard, siehe Tabelle 3.9, eingewogen wurden.

Substanzen	Einwaage [mg]
Benzonitril	81,7
Nitrobenzol	84,7
Chlorbenzol	86,1
Brombenzol	88,5
1,3-Dichlorbenzol	41,3
1,2,3-Trimethylbenzol	43,7
Propylbenzol	39,2

Tabelle 3.9: Zusammensetzung des Standards: Einwaage in 10ml Acetonitril

t[<i>min</i>]	Vol-%CH ₃ CN	Vol-%H ₂ O
0	40	60
2	40	60
14	70	30
16	100	0
18	100	0
20	30	70

Tabelle 3.10: Mobile Phase der HPLC-Säule: Wasser/Acetonitril-Gradient

Mit Hilfe einer 10ml Hamiltonspritze und eines Adapters wurden alle Lösungen durch die Säule gepresst. Die gewählten Flussraten lagen zwischen 1 und 2ml/min um ein Mindestmaß an Gleichgewichtseinstellung zwischen stationärer und mobiler Phase zu gewähren. Die Konditionierung der Säulen erfolgte mit 5ml einer 1:1 CH₃CN/H₂O Mischung und 5ml reinem Wasser. Danach wurden 10ml des wässrigen Standards aufgegeben und das Percolat in einem tarierten Glasbehälter aufgefangen. Anschliessend wurde mit 5ml CH₃CN eluiert, wobei das Percolat in 4 Fraktionen zu je etwa 1,25ml in tarierte Glasbehälter aufgefangen wurde.

Der aufgegeben Standard, das wässrige Percolat und die einzelnen CH₃CN-Fractionen wurden mittels HPLC/UV analysiert. Aus den Gewichten der Einzelfractionen und den Peakflächen der HPLC/UV-Chromatogramme wurde die Massenbilanz bestimmt.

Es wurde ein HP 1090 liquid chromatograph, ausgestattet mit einer 15cm C₁₈ Kromasil Säule, verwendete Flussrate von 1ml/min und Detektion mittels Absorbanzmessung bei 200nm, eingesetzt. Die mobile Phase bestand aus einem Gradienten aus Wasser und Acetonitril (siehe Tabelle 3.10, wobei sich das Injektionsvolumen auf 5µl belief.

7.2 Auswertung

Ein Teil des wässrigen Standards, der auf die Säule aufgegeben wurde, diente als Referenz für die Analysen der Percolatfraktionen. Ein Standard ähnlicher Konzentration in Acetonitril diente als Basis zur Berechnung der Mengen in den Elutionsfraktionen. So konnte die relative Empfindlichkeit aufgrund bekannter Konzentrationen und bekanntem Injektionsvolumen für jede Substanz ermittelt werden.

$$\text{relative Empfindlichkeit} = \frac{\text{Peakfläche}}{c \cdot V \cdot \rho} \quad (3.1)$$

Die Peakfläche [$mAU \cdot s/g$] entspricht dem Integral des jeweiligen Peaks im Analysenverlauf. In die Berechnung der relative Empfindlichkeit gehen auch die Konzentration c [g/g], das Injektionsvolumen V für HPLC [l] und die Dichte ρ des injizierten Fluids [g/l] ein. Bei definiertem Probenvolumen kann nun die Konzentration der Testsubstanz in den einzelnen Fraktionen berechnet werden.

$$c = \frac{\text{Peakfläche}}{V \cdot \rho \cdot \text{rel. Empfindlichkeit}} \quad (3.2)$$

Die Absolutmenge ergibt sich durch Multiplikation mit dem Gewicht der Einzelfractionen.

$$\text{Absolutmenge} = c \cdot \text{Einzelfraktionsgewicht} \quad (3.3)$$

Um die Retention und die Selektivität eines Säulenmaterials zu beurteilen ist es wichtig zu wissen, wie sich die einzelnen Analyten auf die verschiedenen Fraktionen aufteilen. Zu diesem Zweck wird die Menge jeder Einzelsubstanz in der jeweiligen Fraktion auf die Summe der Mengen dieser Substanz in den Einzelfractionen bezogen und als prozentualer Anteil in einem Balkendiagramm dargestellt.

4

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von organisch modifizierten Mischoxiden auf der Basis von Al_2O_3 und SiO_2 . Um eine möglichst homogene Verteilung sowohl der Aluminiumoxid- als auch der Siliziumoxid-Komponenten zu erreichen, wurde der bifunktionelle Chelatligand OTH-H, Abb. 4.1, eingesetzt. Die Idee besteht darin einen Single-Source-Precursor zu generieren, der beide für das Mischoxid relevante Metallalkoxide vereinigt. Das Interesse Aero- und Xerogele bestehend aus Al_2O_3 und SiO_2 zu produzieren begründet sich hauptsächlich in der Möglichkeit zu den üblicherweise angewandten Messmethoden zusätzlich ^{27}Al -NMR Spektroskopie bzw. MAS NMR Spektroskopie einzusetzen, und dadurch den Materialaufbau besser zu charakterisieren. Im Laufe der Arbeiten kristallisierte sich heraus, dass es durchaus von Interesse ist sich intensiv mit der Netzwerkstruktur der Materialien zu beschäftigen und mittels Röntgenkleinwinkelstreuung nicht nur den Aufbau der Endmaterialien zu untersuchen, sondern auch die Netzwerksentstehung zu beobachten.

Anhand von früheren Untersuchungen wurde festgestellt, dass bei der Reaktion von OTH-H mit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ nicht nur Koordination des β -Diketonat-Liganden erfolgt, son-

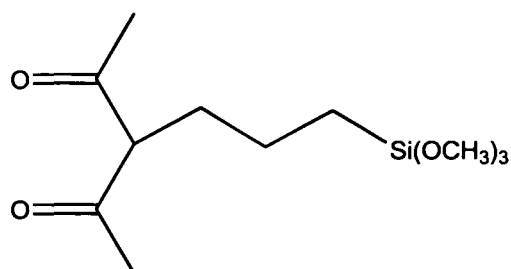


Abbildung 4.1: 3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H)

dem auch teilweise Hydrodeacylierung. Der Einsatz von Aluminium-tri-*tert*-butoxid verhalf zu einem besseren Verständnis des Koordinationsverhaltens von OTH-H und zur Aufklärung der auftretenden Nebenreaktion. NMR-spektroskopische Untersuchungen über das Koordinationsverhalten des Liganden zeigten, dass in Gegenwart von Aluminiumalkoxid eine vollständige Zersetzung des Liganden stattfindet. Unter bestimmten Bedingungen wird die Hydrodeacylierung unterbunden. Gravierende Auswirkungen hat zum Beispiel das Mengenverhältnis von Ligand zu Aluminium-tri-*tert*-butoxid. In einer äquimolaren Mischung OTH-H/Al(O^{*t*}Bu)₃, gelöst in Chloroform oder Benzol, wird kurz nach dem Zusammenmischen eine vollständige Zersetzung festgestellt. Auch bei einem dreifachen Überschuss an OTH-H wird eine teilweise Zersetzung beobachtet. Hingegen findet bei einem molaren Verhältnis Al(O^{*t*}Bu)₃ zu OTH-H von eins zu zehn die Hydrodeacylierungsreaktion nicht statt. Ein Ausbleiben des Zersetzungsprodukts 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon wird ebenfalls in Gegenwart von 2-Butanol beobachtet, das heißt, wenn man Al(O^{*t*}Bu)₃ in 2-Butanol löst und dann mit der äquimolaren Menge an OTH-H versetzt. Aus dieser Feststellung heraus erfolgte eine weitere Modifizierung der ursprünglichen Arbeitsvorschrift, da die Mischreihenfolge einen entscheidenden Einfluss auf die chemische Zusammensetzung des Eduktgemisches ausübt.

Die nach dieser neuen Arbeitsvorschrift hergestellten Materialien wurden mittels MAS NMR und IR-Spektroskopie charakterisiert und waren frei vom Zersetzungsprodukt 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon. Es wurde eine unvollständige Koordinierung des Liganden festgestellt. Mittels ¹³C MAS NMR konnte jedoch keine Quantifizierung des koordinierten Anteils durchgeführt werden. Aus den Intensitäten der IR-Spektren der Endmaterialien ist eine Abschätzung des Enolatanteils auch nicht möglich, da man in diesen zwischen den Banden der Enolform des unkoordinierten β -Diketons und der Enolatform nicht unterscheiden kann.

Es wurden zwei Serien produziert, deren Arbeitsvorschriften ausschließlich in der Umsetzungsreihenfolge voneinander abwichen. Die produzierten Gele unterscheiden sich nachweislich im chemischen Aufbau und lassen darauf schließen, dass sich dieser Unterschied in der Netzwerkstruktur der Materialien bemerkbar machen könnte. SAXS-Untersuchungen an nassen Gelen zeigten hingegen, dass man die erwartete Netzwerksänderung nicht beweisen kann. Gele, die dasselbe Mischungsverhältnis aufwiesen, jedoch nach zwei verschiedenen Herstellungsmethoden produziert wurden, zeigten keine gravierenden Abweichungen in den Streukurven. So waren die Streukurven der nassen Gele mit jeweils einer äquimolaren Mischung Aluminium-tri-*tert*-butoxid zu OTH-H ident. Dies galt auch für die Gele, in denen eine Aluminium-tri-*tert*-butoxid zu OTH-H Verhältnis von 1:2 vorlag.

Um den Effekt des gleichen Netzwerkaufbau erklären zu können, muss man einen Einblick in den Wachstums- bzw. Aggregationsmechanismus des Gelnetzwerkes erlangen. Eine optimale Methode hierzu bieten zeitaufgelöste SAXS-Messungen, die auch

an flüssigen bzw. gelartigen Medien durchgeführt werden können und somit die Verfolgung des Sol-Gel-Überganges ermöglichen. Für die Interpretation der ermittelten Strukturparameter wurden aus der Literatur bekannte Aggregationsmechanismen herangezogen, die speziell für fraktale Netzwerke entwickelt wurden. Die kleinste Baueinheit des Gelnetzwerks sind die sogenannten Primärpartikel, diese agglomerieren zu größeren Baueinheiten, sogenannten Cluster bzw. Sekundärpartikel, diese wiederum agglomerieren zu einer noch größeren Einheit, dem Gelnetzwerk. Aus den Streukurven kann man durch Anwendung von Modellen die Größe der Primärpartikel und Sekundärpartikel und neben anderen Parametern die fraktale Dimension, ein Maß für den Vernetzungsgrad, ermitteln. Anhand der ermittelten fraktalen Dimension D kann man Rückschlüsse auf den möglichen Aggregationsmechanismus des Netzwerks ziehen. In der Literatur existieren prinzipiell zwei Typen von Wachstumsmodellen, das Cluster-Cluster- und das Monomer-Cluster-Wachstumsmodell [41]. Die Bildung von Agglomeraten, die eine fraktale Dimension zwischen 1,5 und 2,5 aufweisen, wird am besten mit dem Cluster-Cluster-Wachstumsmodell¹ beschrieben. Ein Monomer-Cluster-Wachstum² führt zu dichteren Netzwerken mit einem D -Wert, der im Bereich von 2,5 bis 3 variieren kann. Verfolgt man den gesamten Gelierungsvorgang und betrachtet die Precursormischungen vor der Wasserzugabe, so sind bereits in diesem Stadium Agglomerate mit einem Primärpartikelradius von 1,4 bis 4,0nm detektierbar. Bei einer äquimolaren Mischung OTH-H zu $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ bewirkt Wasser eine Reduktion der Primärpartikelradien von 4,0nm auf 1,4nm und die Entstehung von Agglomeraten mit einer fraktalen Dimension von 2,5. Diese beiden Parameter bleiben konstant während der Gelierung. Eine eindeutige Zuordnung eines Wachstumsmodells ist bei diesen Gelen nicht möglich, da der D -Wert von 2,5 in einem Grenzbereich liegt und somit beide Aggregationsmodelle für das beobachtete Netzwerkswachstum zutreffen können. Das stetige Anwachsen der fraktalen Dimension auf 3 während des Zeitraums der Alterung bestärkt die Annahme, dass neben großen Baueinheiten, sogenannten Clustern bzw. Sekundärpartikel, auch konstant ein Anteil von kleinen Einheiten, wie zum Beispiel Monomeren oder Primärpartikeln, vorliegt. Dies ist ein Faktum für das Auftreten des Monomer-Cluster-Wachstums. Bei Anwendung der ursprünglichen Arbeitsvorschrift (TOAl/1-Serie) liegt in der äquimolaren Mischung $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3/\text{OTH-H}$ nicht der Single-Source-Precursor vor, sondern es überwiegt das Zersetzungsprodukt 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon. Daraus ist zu folgern, dass wegen der im Vergleich zu Alkoxysilanen sehr viel rascher ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Aluminiumalkoxiden ein Zumischen von Wasser die Bildung von Aluminiumoxidpartikel hervorruft. Mittels MAS NMR konnte man dies durch das Auftauchen einer vierfach koordinierten Aluminiumspezies neben dem bereits vorhandenen sechsfach koordinierten Aluminium im ^{27}Al -NMR-Spektrum nachvollzie-

¹Abkürzung: CCA (cluster-cluster Aggregation)

²Abkürzung: CPA (cluster-particle Aggregation bzw. cluster-monomer aggregation)

hen. Dem vorliegenden 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon bleibt nur mehr die Möglichkeit über Al-O-Si-Bindungen sich an der Oberfläche der Aluminiumoxidpartikel anzulagern. Eine Koordinierung des Ketons 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon an Aluminium konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Zersetzung des substituierten β -Diketon OTH-H in Gegenwart von reinem Aluminium-tri-*sec*-butoxid wird verhindert, indem man Aluminium-tri-*sec*-butoxid (TOAI/2-Serie) zuvor in 2-Butanol löst und danach mit dem Liganden umsetzt. Eine vollständige Koordinierung des unzersetzten OTH-H Liganden wurde bei beiden Herstellungsweisen nicht erreicht. Mittels in situ MAS NMR-Studien wurde gezeigt, dass bereits im Anfangsstadium der Herstellungsprozedur eine unvollständige Koordinierung vorliegt und nicht erst durch H₂O-Zugabe auftritt. Ein geringer Teil des OTH-H ist mit den Aluminiumatomen über die Acetylacetonat-Gruppe verbunden. Der Großteil an OTH-H kondensiert über Al-O-Si-Brücken langsam an den Aluminiumoxidagglomeraten während des Sol-Gel-Übergangs bzw. der Alterung. Es entsteht ein Gelnetzwerk mit einem Kern-Schale-Aufbau, wobei der Kern aus Aluminiumoxideinheiten, den Primärpartikeln, besteht, an deren Oberfläche sich kovalent gebundenes OTH bzw. 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon als organische Schale befindet. Die Vernetzung der organisch modifizierten Aluminiumoxid-Cluster untereinander erfolgt über Si-O-Al und Al-O-Al-Brücken. Ein Indiz für die bei Hydrolysestart sofortige Bildung von Aluminiumoxidpartikeln ist die Tatsache, dass die Primärpartikelradien während der gesamten Gelierungs- und Alterungsprozesse konstant bleiben. Sowohl im Sol als auch im Gel existieren verschieden große Baueinheiten, Aluminiumoxidagglomerate und OTH-H bzw. 6-(Trimethoxysilyl)-2-hexanon, die zu einem Netzwerk kondensieren. Am Anfang des Sol-Gel-Prozesses kann ein CCA-Mechanismus vorliegen, der während der Alterung in einen CPA-Mechanismus übergeht. Mittels SAXS wurde nachgewiesen, welche chemischen Parameter ebenfalls einen Einfluss auf die Netzwerkbildung ausüben könnten. Die Erhöhung des Anteils an Silizium durch das Zumischen von Tetraethoxysilan führte eindeutig zu einer Änderung des Netzwerkaufbaus. Die untersuchten Gele wiesen ein Al(O^{*o*}Bu)₃/OTH-H/TEOS-Verhältnis von 1:1:2 auf. Die Veränderung wurde ersichtlich im stetigen Anstieg der ansonsten konstanten fraktalen Dimension während des Sol-Gel-Überganges. Man kann die Netzwerkentstehung durch ein nacheinander und ein teilweises nebeneinander Auftreten von CCA- und CPA-Mechanismen beschreiben. Ein hoher Anteil an Tetraethoxysilan in der Precursorlösung verhindert eine schnelle Agglomeration der Aluminiumoxidpartikel. Dieser Effekt wurde auch beobachtet, als anstelle einer 0,01 molaren Ammoniumhydroxid-Lösung destilliertes Wasser zum Starten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen verwendet wurde. Das Fehlen des Katalysators führte ebenfalls zu einem stetigen Ansteigen der fraktalen Dimension während der Gelierung sowohl bei äquimolaren Mischungen von Al(O^{*o*}Bu)₃/OTH-H als auch bei Al(O^{*o*}Bu)₃/OTH-H/TEOS-Mischungen im Verhältnis 1:1:1 und 1:1:2.

Festphasenextraktionsversuche zeigten, dass die hergestellten organisch modifizierten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - Aerogele und -Xerogele durchaus ein Anwendungspotential als Säulenmaterial haben könnten. Jedoch muss man betonen, dass es sich bei diesen Versuchen um Vorversuche handelt.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Produkte des Sol-Gel Prozesses [7]	4
1.2	Aluminiumalkoxide	7
1.3	Hydrolyse von Metallalkoxiden	8
1.4	Alkoxolation, Eliminierung von Alkohol	8
1.5	Oxolation, Eliminierung von H ₂ O	8
1.6	Olation, Eliminierung von H ₂ O oder Alkohol	9
1.7	Mögliche Strukturen von β -Diketonat-Aluminium-alkoxiden	11
1.8	Single-Source-Precursor: OTH koordiniert an Metallalkoxid	12
1.9	Schematische Abbildung des partikulären Netzwerkaufbaus	13
1.10	TEM-Aufnahme eines Al ₂ O ₃ /SiO ₂ -Aerogels	14
1.11	Simulierte Cluster-Strukturen [40] (1000 Partikel) unterschiedlicher kinetischer Wachstumsmodelle	15
1.12	Überkritische Trocknung	17
2.1	Zuordnung	22
2.2	¹ H-Spektren: a) Al(O ^s Bu) ₃ /OTH-H(1:1), b) OTH-H	24
2.3	HMBC-Spektrum, Al(O ^s Bu) ₃ /OTH-H(1:1)	25
2.4	Zersetzungsmechanismus	26
2.5	¹ H/ ¹³ C HMBC: a) OTH-H, b) Koordinierung (Al(O ^s Bu) ₃ /OTH-H=1:10)	30
2.6	²⁷ Al MAS-NMR-Spektren: a) Al(O ^s Bu) ₃ , b) Al(O ^s Bu) ₃ /2-Butanol-Lösung(1:3), c) Al(O ^s Bu) ₃ /2-Butanol/OTH-H-Lösung(1:3:1)	32
2.7	Single-Source-Precursoren	38

2.8	Gelherstellung	40
2.9	²⁷ Al MAS-NMR-Spektren, Verfolgung des Sol-Gel-Prozesses: a) Al(O ⁿ Bu) ₃ , b) Al(O ⁿ Bu) ₃ /OTH-H/2-BuOH (1:1:17), c) Sol (5 min nach H ₂ O-Zugabe, Al(O ⁿ Bu) ₃ /H ₂ O=1:6), d) Gel (2 h nach H ₂ O-Zugabe), e) Gel (7 d nach H ₂ O-Zugabe)	42
2.10	²⁷ Al MAS NMR Spektren: a) Aerogel TOA1011/1, b) Aerogel TOA1011/2, c) nasses Gel TOA1011/2, d) Aerogel TOA1031/2	45
2.11	²⁷ Al MAS NMR Spektren: a) Aerogel TOA1111/1, b) Xerogel TOA1111/1, c) calc. Xerogel TOA1111/1, d) calc. Xerogel TOA1011/1	46
2.12	IR-Spektren: Aerogele (TOA1011/1, TOA1111/1, TOA1211/1)	48
2.13	IR-Spektren: calcinierte Aerogele (TOA1011/1, TOA1111/1, TOA1211/1, TOA1211/1)	50
2.14	Röntgenkleinwinkelstreuung	57
2.15	Sol-Gel-Übergang (TOA1011/1), $\xi(t)$	63
2.16	Streukurven, Sol-Gel-Übergang (TOA1011/1)	64
2.17	Streukurven, Alterung (TOA1011/1)	65
2.20	Streukurven, Vergleich Xerogel und calc. Xerogel (TOA1011/1)	65
2.18	Streukurven, überkritische Trocknung (TOA1011/1)	66
2.19	Streukurven, unterkritische Trocknung (TOA1011/1)	67
2.21	Streukurven, Vergleich Aerogel und calc. Aerogel (TOA1011/1)	68
2.22	Sol-Gel-Übergang (TOA1211/1)	69
2.23	Sol-Gel-Übergang (TOA1211/1)	70
2.24	Sol-Gel-Übergang (TOA1031/1, TOA1111/1)	70
2.25	Sol-Gel-Übergang (TOA1021/4)	73
2.26	Sol-Gel-Übergang (TOA1031/4)	73
2.27	Sol-Gel-Übergang (TOA1111/4)	74
2.28	Sol-Gel-Übergang (TOA1211/4)	74
2.29	Säulenmaterial TOA1211/1, Verteilung der Analyten zwischen den verschiedenen Fraktionen, wässriges Percolat A, Elutionsfraktionen E	76

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.30	Säulenmaterial TOAI011/3, Verteilung der Analyten zwischen den verschiedenen Fraktionen: wässriges Percolat A, Elutionsfraktionen E1, E2, E3, E4	77
3.1	3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H)	79
3.2	4-[3-(Trimethoxysilyl)propoxy]-3-penten-2-on	80
4.1	3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H)	98

Tabellenverzeichnis

2.1	^1H , ^{13}C NMR Daten der OTH-H/ $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Reaktionslösung(1:1), Fortsetzung siehe Tab. 2.2	23
2.2	^1H , ^{13}C NMR Daten der OTH-H/ $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Reaktionslösung(1:1), Fortsetzung von Tabelle 2.1	24
2.3	^1H , ^{13}C NMR Daten der NaOMe/OTH-H-Reaktionslösung(1:10)	27
2.4	^1H , ^{13}C NMR Daten der OTH-H/ $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Reaktionslösung(10:1)	28
2.5	^1H , ^{13}C NMR Daten der OTH-H/ $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Reaktionslösung(2:1)	29
2.6	^{13}C , ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR;*1:1-OTH-H/ $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Gemisch nach 30min mit 2-Butanol verdünnt. **Änderung der Mischreihenfolge ($\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, 2-BuOH, OTH-H)	34
2.7	$\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, ohne Lösungsmittel	35
2.9	^{13}C HPDEC MAS NMR: $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ /OTH-H/2-BuOH-Lösung(1:1:8,5)	35
2.8	^{13}C HPDEC MAS NMR: $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ /OTH-H-Lösung(1:1), ohne Lösungsmittel	36
2.10	^{13}C HPDEC MAS NMR: $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ /OTH-H/2-BuOH-Lösung(1:10:10)	37
2.11	IR-Daten: OTH-H und $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$:OTH-H Mischung(1:1)	39
2.12	IR-Daten: Aero- und Xerogele (TOA1011/1, TOA1111/1)	49
2.13	IR-Daten: calcinierte Aero- und Xerogele (TOA1011/1, TOA1111/1)	51
2.14	IR-Daten: Aero- und Xerogele (TOA1011/2, TOA1021/2, TOA1031/2)	52
2.15	IR-Daten: Aero- und Xerogele (TOA1111/2, TOA1121/2, TOA1131/2)	52
2.16	IR-Daten: Xerogel TOA1011/3	53
2.17	Schrumpfung, TOA/1-Serie	54

2.18	Schrumpfung, TOA1/2-Serie	54
2.19	spezif. Oberflächen [m^2/g] (TOA1/1-Serie, TOA1/2-Serie)	55
2.20	Primärpartikel in Precursorlösung	59
2.21	Verfolgung der Herstellung (TOA1011/1), *nicht im Messbereich, ↗ stetiges Wachstum	60
2.23	Verfolgung der Herstellung (TOA1211/1), *nicht im Messbereich, ↗ stetiges Wachstum	68
2.22	Verfolgung der Herstellung (TOA1111/1), *nicht im Messbereich, ↗ stetiges Wachstum	69
2.24	Verlauf der Gelbildung (TOA1011/1, TOA1111/1, TOA1211/1), ↗ stetiges Wachstum	71
2.25	Verlauf der Gelbildung (TOA1011/1, TOA1111/1, TOA1211/1)	71
2.26	Verlauf der Gelbildung (TOA1011/4, TOA1021/4, TOA1031/4, TOA1111/4, TOA1211/4), ↗ stetiges Wachstum	72
2.27	Vergleich Xerogele/Aerogele (TOA1011/1, TOA1021/1, TOA1111/1, TOA1211/1), *nicht im Messbereich	75
3.1	NMR-Daten von 3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H)	80
3.2	IR-Banden von 3-(1'-Oxoethyl)-6-trimethoxysilylhexan-2-on (OTH-H) .	81
3.3	untersuchte Mischungsverhältnisse (mittels MAS NMR)	83
3.4	TOA1/1-Serie, Verhältnisse	85
3.5	TOA1/2-Serie, Verhältnisse	86
3.6	Stickstoffsorptionsmessungen	90
3.7	Strukturparameter, Gelierung der TOA1.../1,2-Serie, *außerhalb des Meßbereichs, ↗ anwachsender Wert	94
3.8	Strukturparameter, Gelierung der TOA1.../4-Serie, *außerhalb des Meßbereichs	95
3.9	Zusammensetzung des Standards: Einwaage in 10ml Acetonitril	96
3.10	Mobile Phase der HPLC-Säule: Wasser/Acetonitril-Gradient	96

Literaturverzeichnis

- [1] V. Fornes F. Rey D. Rawlence A. Corma, J. Perez-Pariente. *Appl. Catal.*, 63(145), 1990.
- [2] A. Beck P. Wang H. Sheller J. Fricke A. Emmerling, R. Perticevic. *J. Non-Cryst. Solids*, 185(250), 1995.
- [3] G. Artioli S.M. Clerk A. Fualtieri, M. Bellotto. *Phys. Chem. Miner.*, 22(215), 1995.
- [4] J. Jonas A.D. Irwin, J.S. Holmgren. *J. Mat. Sci.*, 23(2908), 1988.
- [5] D.P. Partlow B.E. Yoldas. *J. Mat. Sci.*, 23(1895), 1988.
- [6] A.C. Pierre C. Hernandez. *J. of Sol-Gel Sci. Technol.*, 20(227-243), 2001.
- [7] G.W.Scherer C.J. Brinker. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, London, 1990.
- [8] P. Rubini D. Champmartin. *Inorg. Chem.*, 35(179-183), 1996.
- [9] H. Schmidt E. Arpac D. Hoebbel, T. Reinert. *J. of Sol-Gel Sci. Technol.*, 10(115-126), 1997.
- [10] S. Liu D. Rutherford P. Wei R.C. Tucker D.A. Atwood, J.A. Jegier. *Organometallics*, 18(976-981), 1999.
- [11] I.P.Rothwell D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and A.Singh. *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*. Academic Press, London, 2001.
- [12] W.J. Thomson D.X. Li. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(964), 1990.
- [13] W.J. Thomson D.X. Li. *J. Mater. Res.*, 5(1963), 1990.
- [14] J. Livage F. Babonneau, L. Coury. *J. Non-Cryst. Solids*, 121(153-157), 1990.
- [15] S.J. Teichner G. Matis, F. Juillet. *Bull. Soc. Chim. France*, 1633, 1976.

- [16] W.A. Zeltner M.A. Anderson G. Sheng, L. Chu. *J. Non-Cryst. Solids*, 147,148(548-553), 1992.
- [17] T. Horita H. Asamura K. Okamoto H. Kita, K. Fuchida. *Separation and Purification Technology*, 25(261-268), 2001.
- [18] J.A. Pask H. Schneider, K. Okada. *Mullite and Mullite Ceramics*. Wiley, Chichester.
- [19] Y. Mizota H. Zhao, K. Hiragushi. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 27(287-291), 2003.
- [20] K. Kajiwara S. Kohjiya I. Krakovsky, H. Urakawa. *J. Non-Cryst. Solids*, 231(31), 1998.
- [21] C.V. Santilli S.H. Pulcinelli A. Craievich J.A. Chaker, K. Dachmouche. *J. Appl. Cryst.*, 36(689), 2003.
- [22] M. Smahi A. Dauger J.C. Pouxviel, J.P. Boilot. *J. Non-Cryst. Solids*, 106(147-152), 1988.
- [23] O. Poncelet L.G. Hubert-Palzgraf A. Lemconte A. Dauger J.C. Beloeil J.C. Pouxviel, J.P. Boilot. *J. Non-Cryst. Solids*, 93(277-286), 1987.
- [24] E.A. Williams R.C. Going-P.E. Donahue J.F. Smith J.H. Wengrovius, M.F. Garbausek. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(982), 1986.
- [25] S.C. Yu J.S. Lee. *Mater. Res. Bull.*, 27(405), 1992.
- [26] N. Otsuka K. Okada. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(652), 1986.
- [27] Y. Kameshima A. Yasumori-K.J.D. MacKenzie K. Okada, T. Tomita. *J. Mater. Chem.*, 9(1307-1312), 1999.
- [28] M. Zrinyi K. Sinko, R. Mezei. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 21(147-156), 2001.
- [29] D.W. Schaefer K.D. Keefer. *Phys.Rev.Lett.*, 53(1383), 1984.
- [30] D.W. Schaefer K.D. Keefer. *Phys.Rev.Lett.*, 56(2376), 1986.
- [31] J.D. Keefer. *Better Ceramics Through Chemistry II*. eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, Mat.Res.Soc.,Pittsburgh, Pa.
- [32] S.S. Kistler. *J. Phys. Chem.*, 36(52), 1932.
- [33] R.A.W. Haul L. Moscou-R.A. Pierotti J. Rouquerol T. Siemieniowska K.S.W. Sing, D.H. Everett. *Pure & Appl. Chem.*, 57(4), 1985.

- [34] H. Kawazoe M. Yamane M. Iwasaki, A. Yasumori. *J. Non-Cryst. Solids*, 121(147-152), 1990.
- [35] J. Caro M. Schneider-P. Toussaint I. Sieber M. Noack, P. Kölsch. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 35-36(253-265), 2000.
- [36] U. Bauer U. Schubert M. Puchberger, W. Rupp. *in press*.
- [37] J.M. Rodriguez-Izquierdo M.A. Cauqui. *J. Non-Cryst. Solids*, 147,148(724-738), 1992.
- [38] R.C. Taylor M.A. Wilson, G.S.H. Lee. *J. Non-Cryst. Solids*, 296(172-181), 2001.
- [39] J. March. *Advanced Organic Chemistry - Reaction, Mechanisms and Structure*. John Wiley and Sons, Inc., 1985.
- [40] P. Meakin. *On Growth and Form*. H.E. Stanley and N. Ostrowsky, Boston.
- [41] P. Meakin. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 15(97-117), 1999.
- [42] Vadim G. Kessler Nataliya Ya Turova, Evgenia P. Turevskaya. *The Chemistry of Metal Alkoxides*. Academic Press, 2002.
- [43] A. Lycka J. Fusek S. Hermanek O. Kriz, B. Casensky. *J. Mag. Reson.*, 60(375-381), 1984.
- [44] V. Vendange P. Colomban. *J. Non-Cryst. Solids*, 147,148(245), 1992.
- [45] G.M. Pajonk. *Appl. Catal.*, 72(217), 1991.
- [46] G. Porod. *Kolloid Z.*, 124(83), 1951.
- [47] N. Soga R. Takahishi, K. Nakanishi. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 17(7), 2000.
- [48] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, New York.
- [49] W. Rupp. *Dissertation*, 2003.
- [50] E. Teller S. Brunauer, P.H. Emmett. *J. Am. Chem. Soc.*, 60(309), 1938.
- [51] K.J. Wada S-I. Wada, A. Eto. *Soil Sci.*, 30(347), 1979.
- [52] D.W. Schaefer. *Science*, 243(1023), 1989.
- [53] P. Schneider. *Appl. Catal. A*, 129(157-165), 1995.
- [54] G.A. Nicolaon S.J. Teichner. *Bull.Soc.Chim.France*, 1906, 1968.

LITERATURVERZEICHNIS

- [55] M.A. Vicarini G.E.E. Gardes S.J. Teichner, G.A. Nicolaon. *Adv. Coll. Sci.*, 5(245), 1976.
- [56] C.J. Brinker A.J. Hurd A.H. Carim N. Dando S.L. Hietala, D.M. Smith. *J.Am.Ceram.Soc.*, 73(10)(2815-2821), 1990.
- [57] H. Stöcker. *Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1995.
- [58] S.K. Sinha T. Freltoft, J.K. Kjems. *Phys.Rev.B.*, 33(269), 1986.
- [59] R. Gomez T. Lopez, M. Asomoza. *J. Non-Cryst. Solids*, 147,148(769-772), 1992.
- [60] A. Yaumori K. Okada N. Kumada N. Kinomura T. Takei, Y. Kameshima. *J. Non-Cryst. Solids*, 282(265-277), 2001.
- [61] L.M. Sander T.A. Witten. *Phys.Rev.Lett.*, 47(1400), 1981.
- [62] U. Scharf A. Wokaun U. Janosovits, G. Ziegler. *J. Non-Cryst. Solids*, 210(1-13), 1997.
- [63] N. Hüsing U. Schubert. *Synthesis of Inorganic Materials*. WILEY-VCH, Weinheim, 2000.
- [64] U. Schubert W. Rupp, N. Hüsing. *J. Mater Chem.*, 12(2594), 2002.
- [65] J.W. Halloran W.C. Wei. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(581), 1988.
- [66] A. Li Y. Tang. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 27(263-265), 2003.
- [67] B.E. Yoldas. *Ceramic Bulletin*, 59(479), 1980.
- [68] A.K. Rai Y.P. Singh, S. Saxena. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, 14(237), 1984.

LEBENS LAUF

Lebenslauf

Name: Ulrike Bauer
Geburtsdatum: 31. Juli 1977
Geburtsort: Amstetten, Niederösterreich
Staatsbürgerschaft: Österreich
Familienstand: verheiratet,
Tochter Isabella

Schulbildung

1983 - 1987 VS Ybbs
1987 - 1995 BG u. BRG Wieselburg
Juni 1995 Reifeprüfung

Studium

1995 - 2001 Lehramt Chemie und Mathematik (TU Wien)
Oktober 2000 - Juni 2001 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema
Entwicklung einer thermisch verformbaren
Kratzfestbeschichtung für Handycovers
in Zusammenarbeit mit HAT-Skinline
unter der Leitung von O. Prof. U. Schubert
am Institut für Anorganische Chemie (TU Wien)

Juni 2001 Studienabschluss

ab August 2001 Anfertigung der Dissertation mit dem Thema
Vom Single-Source-Precursor zu
organisch modifizierten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxiden
unter der Anleitung von O. Prof. U. Schubert
am Institut für Materialchemie (TU Wien)

Berufstätigkeit

Juli - August 1998 Mitarbeit im Umweltanalytiklabor Dr. A. Nikoopour, Wien

ab August 2001 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Materialchemie
der Technischen Universität Wien