



seit 1558

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Glaschemisches Praktikum

Versuch „Sol-Gel und Dip-Coating“

Verantwortlicher Mitarbeiter: DC Robert Carl

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Definition Sol

In einem Sol ist ein Stoff in einem Dispersionsmittel kolloidal verteilt, dessen Teilchen im Gegensatz zum Gel frei beweglich sind. Ist das Dispersionsmittel gasförmig, spricht man von Aerosol, bei Wasser von Hydrosol, bei anderen flüssigen Dispersionsmitteln von Lyosol, bei organischen Dispersionsmitteln von Organosol.

1.2 Definition Gel

Ein Gel, der Wortstamm ist gekürzt aus Gelatine, ist ein disperses System, bei dem die dispergierten Bestandteile im Dispersionsmittel in unregelmäßigen Gerüsten angeordnet sind, wodurch das System formbeständig wird. Man unterscheidet feste Aerosole (Luft als Dispersionsmittel), Lyogele (Gallerten) und feste Xerogele. Der Übergang vom Sol zum Gel wird als Gelierung bezeichnet.

1.3 Beschichtungen nach dem Sol-Gel-Verfahren

Für die über einen vorgegebenen Zeitraum reproduzierbare Beschichtung von Substratoberflächen nach dem Sol-Gel Verfahren ist es notwendig, die Versuchsparameter bei der Herstellung der Sole möglichst konstant zu halten. Maßgeblichen Einfluss besitzen hierbei die Raumtemperatur, die Luftfeuchtigkeit, das Alter und die Zusammensetzung des Sols.

1.4 Charakterisierung der Sole durch „r-Werte“

Die im Praktikum Anwendung findenden Sole entstehen durch Reaktion eines Alkoxides mit definierten Mengen an Wasser (\rightarrow Hydrolyse) in Ethanol (Lösungsmittel). Diese Reaktion wird durch Säure (Salzsäure) katalysiert.

Die zur Beschichtung verwendeten Sole können allgemein durch die Angabe der r-Werte charakterisiert werden. r_L gibt das molare Verhältnis von Lösungsmittel (Ethanol) zur eingesetzten Menge an Edukt (Alkoxid) wieder. (Erläuterungen zum Rechnen mit r-Werten s. unten \rightarrow 5. Anhang) Die Werte r_S und r_W stehen für das Verhältnis von Säure und zugegebenem Wasser zur Eduktmenge. Durch Variation dieser Werte kann die Hydrolyse, die Stabilität und die Viskosität (Dicke der späteren Schicht) der Beschichtungslösungen gesteuert werden.

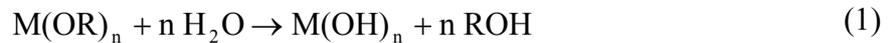
1.5 Beschichtungs-Verfahren

In der Regel werden dünne Schichten durch Tauchen des Substrates in das Sol (Dip-Coating), durch Aufschleudern (Spin-Coating) oder durch Aufsprühen (Spray-Coating) des Sols erzeugt. Es wird zunächst ein feuchter Film auf dem Substrat abgeschieden, dessen flüchtige Komponenten verdampfen. Es bildet sich ein Gelfilm, der durch thermische Behandlung in einen Oxidfilm transformiert werden kann.

1.6 Ablaufende chemische Reaktionen

Der Sol-Gel-Prozess, bei dem ein Sol in ein Gel überführt wird, kann in einen a) Hydrolyse- und einen b) Kondensationsprozess unterteilt werden. Für ein Alkoxid eines Metalls M mit einer Valenz n finden folgende Reaktionen statt:

a) Hydrolyse:



Das Alkoxid reagiert mit in der Lösung enthaltenem oder zugegebenem Wasser zum Hydroxid und dem entsprechenden Alkohol.

b) Kondensation:



Die entstandenen Hydroxide kondensieren zu größeren Partikeln oder später zu einem ungeordneten Netzwerk.

Allgemein:



Die Gleichungen sind allgemein und vereinfacht. Im realen System sind die Reaktionen um ein Vielfaches komplizierter, auch bezüglich unterschiedlicher metallorganischer Systeme, bedingt durch Unterschiede in Atomradien, Elektronegativitäten, Elektronenpaarakzeptoreigenschaften (Lewis-Säurestärken) sowie bevorzugter Sauerstoffkoordinationszahl.

Durch verschieden große Hydrolyseempfindlichkeiten kommt es oft schnell zur Bildung von kolloidalen Partikeln. Möglicher Steuerparameter des Sol-Gel-Prozesses ist hier zum Beispiel die koordinative Absättigung des Metalls. Diese kann durch Chelatkomplexbildung mit Carbonsäuren, mehrwertigen Alkoholen, Alkanolaminen oder β -Diketonen beeinflusst werden. Zur Verbesserung des Prozesses und des entstehenden Materials können verschiedene Lösungsmittel ^[I], Säure- oder Basekatalysatoren ^[III], Stabilisatoren ^[III,IV] oder auch Drying Control Chemical Additives (DCCA) ^[V] dienen.

1.7 Beispiel: Dip-Coating („Tauchbeschichtung“)

Das Dip-Coating-Verfahren wurde erstmals von Schott Glass Technologies, Inc. 1959 zur Reflexbeschichtung von Fensterglas ^[VI] kommerzialisiert.

Die Beschichtungslösung befindet sich in einem Behältnis, aus dem ein eingetauchtes Substrat mit Hilfe eines Motors mit einer langsamen konstanten Geschwindigkeit herausgezogen wird. Die Abb. 1 zeigt Dip-Coating in seiner einfachsten Form.

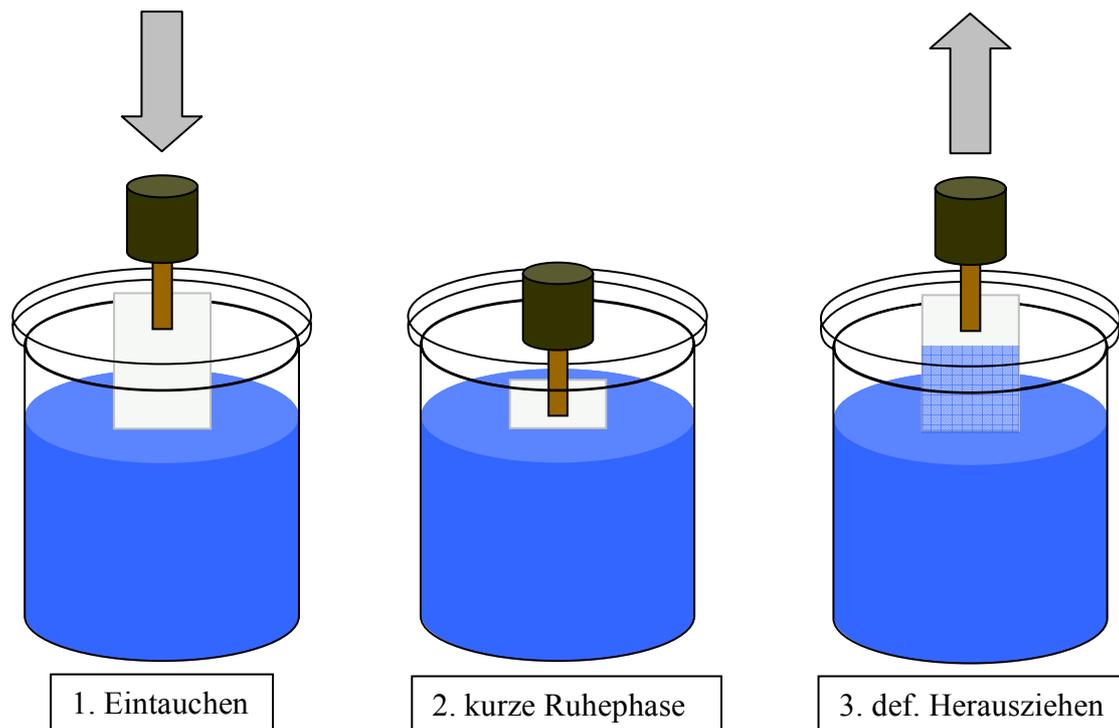


Abb. 1 Einfache Darstellung des Tauchbeschichtungsprozesses

Zusätzlich zur Reinheit der Lösung und der umgebenden Atmosphäre sind bestimmte Eigenschaften der Apparatur von Bedeutung. Das Behältnis und der Motor sollten gegen Vibrationen gedämpft sein, um eine hohe Qualität in Bezug auf ein gleichmäßiges Laufverhalten aufzuweisen^[VII].

1.8 Beziehung Schichtdicke-Ziehgeschwindigkeit

Über den Zusammenhang von Schichtdicke d (= Dicke des Films) und der Ziehgeschwindigkeit v existieren diverse Modelle. In einer ersten Näherung ist die Schichtdicke durch folgende Gleichung definiert:

$$d \sim \sqrt{\frac{\eta \cdot v}{\rho}} \quad (4)$$

η ist die Viskosität und ρ die Dichte der Lösung. Werden diese Werte als konstant angenommen, ist die Filmdicke proportional der Quadratwurzel der Ziehgeschwindigkeit.

$$d \sim \sqrt{v} \quad (5)$$

Die hier angegebene Quadratwurzel wird nun in den unterschiedlichen Modellen diskutiert. Angegebene Werte schwanken zwischen 1/2 und 2/3^[VIII,IX,X].

1.9 Vor- und Nachteile des Dip-Coating-Verfahrens

Das Dip-Coating-Verfahren bietet gegenüber den anderen Verfahren den Vorteil, dass extrem dünne Schichten erzeugt werden können. Außerdem bietet es die Möglichkeit der Beschichtung komplexer Substrate. Der Prozess ist kostengünstig und Verunreinigungen in den Filmen können relativ gering gehalten werden. Weiterhin hat das Verfahren den Vorteil, dass, wenn erforderlich, Experimente in definierter Atmosphäre durchgeführt werden können. Nachteil ist allerdings der große Bedarf an Beschichtungslösung, der vor allem bei komplexen Substraten benötigt wird. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn die Lösung teuer und instabil ist.

1.10 Formeln zur Berechnung der Schichtdicke und der Brechzahl der Schicht

Aus Transmissionsmessungen eines beschichteten Floatglassubstrates gegen eine unbeschichtete Vergleichsprobe lassen sich unter Zuhilfenahme geeigneter Modelle die Brechzahl und die Dicke des Schichtsystems bestimmen.

Beim Auftreffen von Licht auf das System Substrat/Schicht wird infolge des Brechzahlsprunges an den Phasengrenzen ein bestimmter Anteil der Strahlung reflektiert. Die reflektierten Strahlen ergeben ein Interferenzbild, welches sich im Transmissions-Spektrum in charakteristischen Kurvenverläufen äußert.

Für die Reflexion R kann folgender Ausdruck aufgestellt werden ^[XI]:

$$R = \frac{(1 - n_s^2) + \left(\frac{n_s}{n_f} - n_f\right)^2 \tan^2 \theta}{(1 - n_s^2) + \left(\frac{n_s}{n_f} + n_f\right)^2 \tan^2 \theta} \quad (6a)$$

mit n_s = Brechzahl des Substrates, n_f = Brechzahl des Films/der Schicht sowie:

$$\theta = \frac{2\pi n_f d_f}{\lambda} \quad (6b)$$

mit d_f = Filmdicke und λ = Wellenlänge.

Für den Fall, dass die optische Weglänge $n_f d_f$ ungeradzahlige Vielfache von $\lambda/4$ ergibt, vereinfacht sich die Beziehung zu:

$$R_{\frac{\lambda}{4}} = \frac{\left(\frac{n_s}{n_f} - n_f\right)^2}{\left(\frac{n_s}{n_f} + n_f\right)^2} \quad (7a)$$

Durch beidseitiges Radizieren und Erweitern des Bruches mit n_f lässt sich n_f isolieren und bei bekannter Substratbrechzahl n_s und Reflexion ($R_{\lambda/4} = R$) die Schicht- bzw. Filmdicke n_f berechnen. Man erhält:

$$n_f = \sqrt{\left(n_s \cdot \frac{(1 + \sqrt{R})}{(1 - \sqrt{R})} \right)} \quad (7b)$$

Den Zahlenwert der Reflexion R erhält man aus den Transmissionspektren

$$R_{\frac{\lambda}{4}} = 1 - T_{\frac{\lambda}{4}} \quad (7c)$$

T ist dabei die gemessene Transmission.

Die $\lambda/4$ -Werte stellen die Extremwerte in den Transmissionskurven dar, für Antireflexfilme entsprechen sie den Transmissionsmaxima, für reflektierende Filme (z.B. TiO_2 , wie in diesem Versuch) den Transmissionsminima.

Zur Berechnung der Schichtdicke gilt folgende Bedingung für Verstärkung bzw. Auslöschung des reflektierten Lichts ^[XII].

$$\Delta = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha} + \frac{\lambda}{2} = m \cdot \lambda \quad \text{bzw.} \quad = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda \quad (8)$$

m ist eine ganze Zahl, Δ der optische Wegunterschied der reflektierten Lichtstrahlen. Eine entsprechende Rechnung für das durchgehende Licht, bei dem kein Phasensprung auftritt, liefert als Bedingungen für Helligkeit und Dunkelheit:

$$\Delta = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha} = m \cdot \lambda \quad \text{bzw.} \quad = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda \quad (9)$$

Für annähernd senkrechten Lichteinfall ist $\sin \alpha \sim 0$ und die Bedingungen für maximale Helligkeit vereinfachen sich zu:

$$\text{reflektiert: } 2dn = \left(m - \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda \quad (10a)$$

$$\text{durchgehend: } 2dn = m \cdot \lambda \quad (10b)$$

Im Rahmen des Praktikumsversuchs besteht die sich bildende Schicht aus TiO_2 . Dadurch ist n die Brechzahl der kristallinen TiO_2 -Modifikation Anatas. Der Wert dafür beträgt $n_{\text{Anatas}} = 2,5$.

2. Hinweise zum Versuch

2.1 Überblick über die Teilaufgaben

TiO₂-Gele sollen durch Säure-katalysierte Sol-Gel-Methode dargestellt und untersucht werden.

Die 3 Teilaufgaben lauten:

- Beschichtung eines Substrats (Objektträger) durch aufziehen dünner Filme/Schichten und Berechnung der Brechzahlen und der Schichtdicken.
- Bestimmung des Viskositäts-Zeit-Verhaltens eines Sol.
- Ermittlung der Gelzeiten von drei Solen mit differierenden Wassergehalten (r_w).

2.2 Hinweise zur Arbeitsweise und zum Arbeitsschutz:

Bei den praktischen Arbeiten ist aus verschiedenen Gründen sehr sorgfältig vorzugehen. Zum einen hängt die Güte der Schichten, welche im Teilversuch Beschichtung hergestellt werden sollen, stark von einer „sauberen“ Arbeitsweise ab. Zum anderen können die verwendeten Chemikalien bei unsachgemäßer Behandlung eine erhebliche Gesundheits-Gefahr darstellen. Aus diesem Grund sind Schutzkleidung und Schutzbrille (werden zur Verfügung gestellt) für den Praktikumsversuch unerlässlich.

Sollten trotz sorgfältiger Arbeitsweise dennoch Chemikalien auf die Haut gelangen, so sind diese mit viel Wasser abzuwaschen. Außerdem ist der Assistent umgehend über den Unfall in Kenntnis zu setzen.

Die bei den Versuchen verwendeten Eppendorf-Pipetten (s. Abb. 2) (für Volumina: 100 μ L, 1000 μ L, 5000 μ L, 10000 μ L) werden während und nach den praktischen Arbeiten stets auf den Pipettenständer gehängt, um ein evtl. Zurücklaufen der Flüssigkeiten in die Pipette zu verhindern, da diese andernfalls beschädigt werden würde.

Die Pipettenspitzen (für Ethanol, Wasser und Salzsäure) werden nach dem Gebrauch in bereitstehenden Bechergläsern gesammelt. Diejenigen, die mit Tetraisopropylorthotitanat („TPOT“) in Kontakt waren, werden separat in eine gekennzeichnete Kunststoffflasche (mit verdünnter Salzsäure gefüllt) gegeben.

2.3 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Sol-Ansätze

Alle Sol-Ansätze sollten in vernünftigen Maßstäben angesetzt werden.

Für alle Ansätze werden je zwei Bechergläser benötigt. Das errechnete Gesamtvolumen des Lösungsmittels (Ethanol 99,8%) wird zu gleichen Teilen in die beiden Bechergläser gegeben.

Eines der beiden Gläser wird nun mit einem Rührfisch versehen. In das andere Becherglas wird dann das gesamte berechnete Volumen an Wasser und Salzsäure gegeben. Zum Schluss wird in das Becherglas mit dem Rührfisch das Volumen an Tetraisopropylorthotitanat ($i\text{-Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) = „TPOT“) gegeben. Schließlich gibt man tropfenweise (Tropfpipette) das



Abb. 2 Eppendorf Pipetten

Gemisch aus Ethanol, Wasser und Salzsäure zu der gerührten Mischung (→ Magnetrührisch im Abzug) aus Ethanol und „TPO“⁴. Vor allem zu Beginn ist vorsichtig zuzutropfen, damit sich evtl. bildende weiße Niederschläge wieder auflösen können. Nach Abschluss des Zutropfens (Zeit notieren!) wird die Mischung noch weitere 5 min gerührt. Die somit erhaltenen Sole werden dann in den jeweiligen Teilversuchen Beschichtung, Viskositätsmessung und Gelzeit-Bestimmung verwendet.

3. Praktisches Vorgehen

3.1 Versuchsablauf

Die drei Teilversuche Beschichtung, Viskositäts-Zeit-Verhalten und Bestimmung der Gelzeiten sind unterschiedlich zeitaufwändig und können zum Teil parallel ausgeführt werden.

Aus Zeitgründen ist es günstig in folgender Reihenfolge zu verfahren:

1. Einschalten zweier Trockenschränke und vorheizen auf 80 °C bzw. 110 °C
2. Reinigung der zu beschichtenden Objektträger (dann Trockenschrank 80 °C/30 min)
3. Überprüfung der vor Praktikumsbeginn berechneten Ansätze für die drei Teilversuche
4. Herstellung des Sols für die Beschichtung und die Viskositätsmessung
5. Die Messung des Viskositäts-Zeit-Verhaltens sollte dann parallel zum Versuch zur Bestimmung der Gelzeiten erfolgen

3.2 Vorbereitungen

Für die Trocknung der gereinigten Objektträger (bei 80 °C für 30 min) und die Überführung der Lyogele in Xerogele (bei 110 °C für 60 min) werden zwei Trockenschränke vor Beginn der praktischen Arbeiten entsprechend vorgeheizt.

Reinigung der zu beschichtenden Objektträger

Jede Praktikumsgruppe benötigt für den Teilversuch „Beschichtung“ 4 Objektträger, deren Oberflächen frei von Fett, Staub usw. sein müssen. Zu diesem Zweck werden die Objektträger in Bechergläser gestellt und diese mit einer Waschlösung versehen. Danach erfolgt eine 10-minütige Reinigung im Ultraschallbad. (Bedienung erst nach Einweisung durch den Assistenten!)

Im Anschluss an diesen ersten Reinigungsschritt wird die Waschlösung in das dafür bereitstehende Becherglas zurückgeschüttet und die Objektträger sowie die zugehörigen Bechergläser mit destilliertem Wasser abgespült.

Jetzt werden die Bechergläser mit destilliertem Wasser aufgefüllt und für weitere 10 min im Ultraschallbad behandelt.

Nach Ablauf dieser Zeit wird das destillierte Wasser entfernt und die Objektträger und deren Bechergläser werden erneut mit destilliertem Wasser abgespült.

Die Trocknung erfolgt direkt im Anschluss für 30 min in dem Trockenschrank, der auf 80 °C vorgeheizt wurde.

Während der Reinigung der Objektträger im Ultraschallbad werden die für die Versuche berechneten Ansätze mit dem Assistenten verglichen.

4. Versuche

4.1 Beschichtung

Für die Beschichtung der Objektträger ist ein Sol mit folgenden Kennwerten herzustellen:

$n_{\text{TPO}} \text{ in mol}$	$r_L = r_{\text{Ethanol}}$	$r_W = r_{\text{Wasser}}$	$r_S = r_{\text{Salzsäure}}$
0,01	20	1,0	0,08

Das bei diesem Ansatz berechnete Gesamtvolumen der Lösung beträgt ca. 15 mL. Für den Versuch werden allerdings 50 mL Gesamtvolumen benötigt, sodass die erhaltenen Einzelvolumina mit demselben Faktor zu multiplizieren sind.

Für diesen Ansatz (Gesamtvolumen = 50 mL) werden 50 mL Bechergläser verwendet. Nach dem Zutropfen der Wasser/Ethanol/Salzsäuremischung und Rühren für weitere 5 min kann die Beschichtung erfolgen.

Zum Tauchbeschichten wird ein Tauchbeschichtungsgerät TBS 300 der Fa. Steinmeyer verwendet (Raum E011). Die maximale Beschichtungsgeschwindigkeit liegt bei 30 cm/min, die minimale bei 1 cm/min. Es ist ein Geschwindigkeitsfehler von $\leq 0,3$ cm/min angegeben. Im Praktikumsversuch werden drei Ziehgeschwindigkeiten von 15 cm/min, 10 cm/min und 5 cm/min angewendet (in dieser Reihenfolge!). Die Bedienung der Beschichtungsanlage erfolgt erst nach Einweisung durch den Assistenten.

Drei der vier Objektträger sollen dabei mindestens zur Hälfte ihrer Fläche mit den angegebenen Ziehgeschwindigkeiten beschichtet werden. Der vierte ebenfalls gereinigte Objektträger dient für die im Anschluss erfolgende Schichtdickenbestimmung als Referenz.

Nach der Beschichtung verbleiben die mit den Gelschichten versehenen Substrate noch kurz an der Luft. Die Trocknung der Schichten erfolgt schließlich im Trockenschrank bei ca. 110 °C für 60 min.

Da sich die im Praktikum hergestellten Schichten in ihrer Morphologie während des sonst üblichen Einbrennens nicht nennenswert verändern, entfällt dieser Schritt.

Sind die beschichteten Substrate abgekühlt, können Transmissionsmessungen gegen eine unbeschichtete Vergleichsprobe mit Hilfe eines UV-Vis-NIR-Spektrometers (UV-3101PC, Fa. Shimadzu) in einem Bereich von 300-1000 nm erfolgen (Fr. Hartmann, Raum K018). Aus den erhaltenen Transmissionspektren lassen sich unter Zuhilfenahme o.g. Gleichungen die Brechzahlen der Schichten (s. Gleichung 7b) und auch die Dicken der Filme (s. Gleichung 10a) bestimmen.

Zur Berechnung der Schichtdicke (s. Gleichung 10a) aus den Transmissionspektren sollen nur die Minima mit den größten Wellenlängen verwendet werden, da sich durch Addition von Absorption und Interferenz Verschiebungen der Extrema bei geringen Wellenlängen ergeben. Dabei soll ein senkrechter Lichteinfall angenommen werden.

Zur Berechnung der Brechzahlen der Schichten bzw. der Filme n_f muss zunächst der Reflexionsanteil im Transmissionsminimum bestimmt werden (Gleichung 7c). Schließlich erhält man durch Einsetzen der Werte in Gleichung 7b die Werte für n_f .

Aufgaben zum Teilversuch Beschichtung:

1. Berechnung des Ansatzes für die Sol-Herstellung (vor dem Praktikumsversuch!)
2. Reinigung der Substratoberfläche (anschl. Trocknung)

3. Herstellung des Sols
4. Beschichtung mit Ziehgeschwindigkeiten von 15, 10 und 5 cm/min
5. Trocknung (Trockenschrank) der Schichten bei 110 °C für 60 min
6. Aufnahme von Transmissionsspektren der beschichteten Substrate gegen die Referenzprobe
7. Auswertung der Spektren:
 - a. Berechnung der Schichtdicken ($\rightarrow m = 1; n = n_{\text{Anatas}} = 2,5$)
 - b. Grafische Darstellung der Schichtdicke [nm] über der Ziehgeschwindigkeit [cm/min]
 - c. Berechnung der Brechzahlen der Schichten bzw. Filme n_f ($\rightarrow n_s$ ist mit 1,5 anzusetzen!)

Hinweis zur Berechnung der Schichtdicken aus den Spektrendaten:

Aus den Spektren sind die langwelligen Minima zur Schichtdickenbestimmung zu verwenden- nicht evtl. auftretende Minima im kurzwelligen Bereich.

4.2 Viskositäts-Zeit-Verhalten

Während die beschichteten Objektträger im Trockenschrank verweilen, erfolgt die Herstellung des Sols für die Viskositätsbestimmung mittels Kugelfallviskosimeter.

Dafür ist ein Sol mit folgenden Kennwerten herzustellen:

n_{TPOt} in mol	$r_L = r_{\text{Ethanol}}$	$r_W = r_{\text{Wasser}}$	$r_S = r_{\text{Salzsäure}}$
0,01	20	2,25	0,08

Zur Bestimmung der Viskosität wird ein Kugelfallviskosimeter C der Fa. Haake. (s. Abb. 3) verwendet. (Einweisung durch den Assistenten vor Arbeitsbeginn)

Nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen wird die Mischung noch 5 min gerührt. Unmittelbar im Anschluss erfolgt die Dichtemessung des Sols. Bei der Befüllung des zylindrischen Fallrohrs des Kugelfallviskosimeters sollten möglichst keine Luftblasen eingeschlossen werden. Es werden mindestens 50 mL Lösung benötigt. Nach Einfügen der Stahlkugel (sichtbar: unten rechts in Abb. 3) und verschließen des Rohres wird das Messsystem in die Justierung des Stativs eingerastet. Jetzt wird etwa alle 5 min die Fallzeit der Kugel zwischen der Oberen und unteren Markierung (Streckenlänge = 10 cm) gemessen. Durch Umschwenken des Messteils wird die Messkugel in die Ausgangsposition für die Messung gebracht.



Abb. 3 Kugelfallviskosimeter

Berechnung der dynamischen Viskosität η

Die folgende Gleichung 11 liefert die dynamische Viskosität in mPa·s (Millipascalsekunden oder auch ältere Bezeichnung Centipoise).

$$\eta = K (\rho_1 - \rho_2) t \quad (11)$$

- K = Konstante Kugel 3 [0,09 mPa s cm³/(g s)]
 ρ₁ = Dichte der Metallkugel [8,131 g/cm³]
 ρ₂ = Dichte des zu prüfenden Sols (→ messen!)
 t = Laufzeit der Kugel in s (→ messen!)

Aufgaben zum Teilversuch Viskositäts-Zeit-Verhalten:

1. Berechnung des Ansatzes für die Sol-Herstellung (vor dem Praktikumsversuch!)
2. Herstellung des Sols
3. Dichtemessung des zu untersuchenden Sols
4. Befüllung des Kugelfallviskosimeters und Messung der Fallzeiten in ca. 5 min Intervallen
5. Berechnung der dynamischen Viskositäten [mPa·s]
6. Grafische Darstellung der Viskosität [mPa·s] über der Zeit [min]

4.3 Bestimmung der Gelzeiten

Die Bestimmung der Gelzeiten ist apparativ sehr einfach zu lösen. Es werden lediglich einige 25 mL Bechergläser benötigt. Die Herstellung der jeweiligen Sole mit unterschiedlichen Wassergehalten kann parallel zur Messung des Viskositäts-Zeit-Verhaltens erfolgen.

Die Sole für die Gelzeit-Bestimmung besitzen folgende Kennwerte:

n _{TPOt} in mol	r _L = r _{Ethanol}	r _W = r _{Wasser}	r _S = r _{Salzsäure}
0,01	20	2,25	0,08
0,01	20	2,75	0,08
0,01	20	3,50	0,08

Nach dem Zusammengeben beider Lösungen (Ethanol + Wasser + Salzsäure und Ethanol + "TPOt") (Zeit notieren!) und kurzer Durchmischung (ca. 5 min rühren lassen) entfernt man das Becherglas vom Magnetrühr Tisch und verschließt es mit etwas Parafilm.

Ab dem Zeitpunkt der Zugabe von Säure und Wasser misst man die Zeit bis zum Gelpunkt. Dieser lässt sich einfach dadurch feststellen, dass beim „Umkippen“ des Glases das Gel haften bleibt. Selbstverständlich ist bis zum Erreichen des Gelpunktes vorsichtig vorzugehen, d.h. leichte Neigung des Glases führt noch zum Fließen des Sols.

Aufgaben zum Teilversuch Bestimmung der Gelzeit:

1. Berechnung der Ansätze für die Sol-Herstellung (vor dem Praktikumsversuch!)
2. Herstellung des Sole (beginnend mit r_W = 2,25!)
3. mit Fertigstellung des jeweiligen Sols ist die Zeit zu notieren
4. Nach 5-minütigem Rühren, abdecken des Becherglases mit Parafilm
5. Gelpunkt bestimmen
6. Grafische Darstellung der Gelzeit [min] über dem r_W-Wert

5. Anhang

5.1 Reinigung der verwendeten Geräte

Alle verwendeten Hilfsmittel (Rührfische, Tropfpipetten, Pipetten-Spitzen...) und Gefäße sind unmittelbar nach der Benutzung mit Wasser und Bürste/Lappen zu reinigen. Sol- und Gel-Abfälle werden in einem gekennzeichneten Sonderbehälter gesammelt.

5.2 Hinweise zum Protokoll und zur Versuchsvorbereitung

Das Protokoll ist erst nach dem zum Versuch stattfindenden Seminar abzugeben, wobei bei der Abgabe Fragen zum Versuch und zum Seminar gestellt werden. Dieses Gespräch (ca. 20 min) ist Teil der Praktikumsnote für den Versuch.

Das Protokoll sollte die Ergebnisse der in den Teilversuchen gestellten Aufgaben in übersichtlicher Form wiedergeben. Zu den jeweiligen grafischen Darstellungen sind die zu Grunde liegenden Wertetabellen mit anzugeben.

Die Kurvenverläufe der grafischen Darstellungen sind zu kommentieren, d.h. handelt es sich z.B. um ein lineares Verhalten oder ein exponentielles. Warum zeigen die Kurven einen solchen Verlauf?

5.2.1 Gegebene Daten

Beispielberechnung für einen Ansatz zur Sol-Herstellung mit folgenden Kennwerten:

n_{TPO^1} in mol	$r_L = r_{\text{Ethanol}}$	$r_W = r_{\text{Wasser}}$	$r_S = r_{\text{Salzsäure}}$
0,01	20	2,00	0,08

Tab. 1 Berechnete Volumina für $r_W = 2,00$

Komponente	M in g/mol	Gehalt	ρ in g/cm ³	V in mL
¹⁾ Tetraisopropylorthotitanat	284,215	-	0,966	2,9422
Ethanol	46,068	$\geq 99,8 \%$	0,790	11,6629
Wasser	18,015	-	1,000	0,3603
Salzsäure	36,461	37 % = 12,08 mol/l	1,190	0,0662

5.2.2 Berechnung der Stoffmengen der Komponenten

Die r-Werte sind dimensionslose Zahlen, da sie Verhältnisse der Stoffmengen der Einzelkomponenten beschreiben.

Der Ausgangspunkt der Berechnungen ist die Stoffmenge des Alkoxids n_{TPO} . Diese beträgt 0,01 mol.

Ein r_L -Wert (L = Lösungsmittel, hier also Ethanol) von 20 bedeutet, dass die Stoffmenge an Ethanol $n_{\text{Ethanol}} = 20 \cdot n_{\text{TPO}} = 0,2$ mol beträgt. Analog betragen die Stoffmengen des Wassers $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ mol und der Salzsäure $n_{\text{HCl}} = 0,0008$ mol.

5.2.3 Berechnung der Volumina der Komponenten

Es gilt:

$$n_{\text{Komp.}} = \frac{m_{\text{Komp.}}}{M_{\text{Komp.}}} \quad \text{und} \quad m_{\text{Komp.}} = \rho_{\text{Komp.}} \cdot V_{\text{Komp.}}$$

wobei n , m und M die Stoffmenge, die Masse und die Molare Masse der jeweiligen Komponente und ρ und V entsprechend deren Dichte und Volumen darstellen.

Damit folgt für die gesuchten Volumina (in mL) von „TPOT“, Wasser und Ethanol:

$$V_{\text{Komp.}} = \frac{n_{\text{Komp.}} \cdot M_{\text{Komp.}}}{\rho_{\text{Komp.}}}$$

Für die Berechnung des Salzsäure-Volumens (in L) gilt:

$$V_{\text{HCl; 37\%}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{c_{\text{HCl; 37\%}}}$$

Die Stoffmengen-Konzentration $c_{\text{HCl; 37\%}}$ der konzentrierten Salzsäure beträgt **12,08 mol/L**.

5.3 Literatur

- [I] K.C.Chen, T. Tsuchiya, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 81 (1986) 227
- [II] E.J. Pope, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 87 (1986) 185
- [III] J.C. Debsicakar, *J. Non-Cryst. Solids* 86 (1986) 231
- [IV] J.C. Debsicakar, *J.Mater. Sci.* 20 (1985) 44
- [V] G. Orzel, L.L. Hench, Better Ceramics through Chemistry, C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Hrsg.), *Material Research Society Sym. Proc. 32 Pittsburgh (1985)* 79
- [VI] H. Dislich, E. Husmann, *Thin Solid Films* 77 (1981) 129
- [VII] L.C. Klein, *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts USA (1994)
- [VIII] B.E. Yoldas, T.W. O’Keeffe, *Appl. Optics* 18 (1979) 3133
- [IX] K. Cathro, D. Constable, T. Solaga, *Solar Energy* 32 (1984) 573
- [X] H. Schroeder, *Phys. Thin Films* 5 (1969) 87
- [XI] F. Abeles, *Progress in Optics II* (1963) 254
- [XII] H. Stroppe, *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*, Fachbuchverlag, Leipzig (1988)