

# Neue Dimensionen beim Sol-Gel-Prozeß

Hans Reuter\* und Maria-Theresia Brandherm

Mit ein Kennzeichen unserer modernen, schnellebigen Zeit ist sicherlich die Tatsache, daß wir außer als Konsumenten kaum noch eine Beziehung zu den Dingen entwickeln, die wir täglich als äußerst praktisch und nützlich empfinden. Es verwundert daher nicht, daß es der breiten Öffentlichkeit verborgen bleibt, daß bei der Herstellung vieler Produkte des Alltags chemische Prozesse eine entscheidende Rolle spielen, zumal der Chemie in der Presse häufig genug nur die Rolle des Buhmanns zukommt. Doch auch die Kritiker wissen sehr wohl die Vorzüge eines blendfreien Rückspiegels im Auto oder eines vom Tageslicht angenehm durchfluteten Büroraums zu schätzen, der trotzdem normal temperiert ist, da die Fensterscheiben einen Großteil der Sonnenenergie reflektieren.

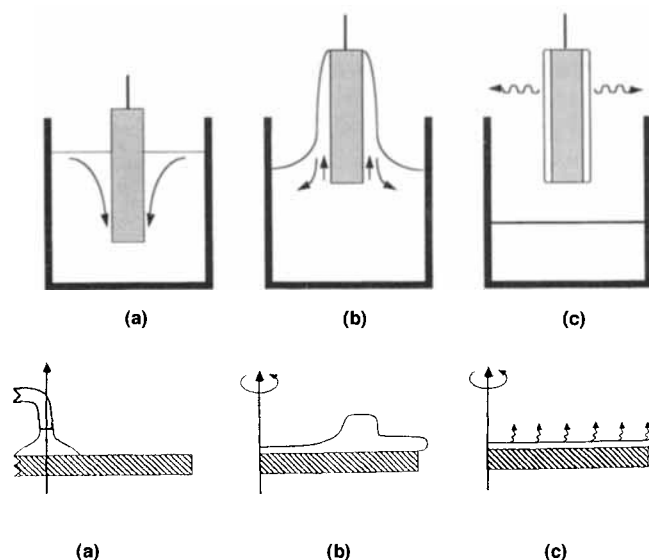
Wer weiß schon, daß es sich bei diesen Annehmlichkeiten um Produkte der High-Tech-Chemie<sup>[1]</sup> handelt, die auf einem Verfahren beruhen, dessen Grundlagen bereits vor mehr als hundert Jahren erkannt wurden<sup>[2]</sup>, dessen technische Anwendung jedoch erst in den letzten fünfzehn Jahren den Durchbruch geschafft hat<sup>[3]</sup>. Die Rede ist hier vom sogenannten Solution-Sol-Gel-Prozeß (SSG-Prozeß)<sup>[4]</sup>, bei dem Metallalkoxide in Lösung hydrolysiert werden, wobei über die Stufe eines Sols ein Gel entsteht, das durch Temperaturbehandlung in das entsprechende Metalloxid überführt wird.

Die Vorteile<sup>[5]</sup> des SSG-Prozesses gegenüber anderen Verfahren zur Herstellung von Keramiken liegen in den vergleichsweise niedrigen Prozeßtemperaturen für die Oxidherstellung, in der hohen Reinheit der Ausgangsverbindungen, der einfachen Prozeßführung und in der prinzipiellen Möglichkeit, die Formgebung bereits auf der Stufe der Lösung oder des Sols in fluiden Phase durchführen zu können.

In bezug auf die Formgebung hat sich jedoch in der Technik und die oben aufgeführten Anwendungen sind Beispiele hierfür – nur die Herstellung dünner Oxidfilme auf diversen Substraten bewährt<sup>[6]</sup>. Die Auftragung der fluiden Phase erfolgt hierbei entweder nach dem sogenannten Dip-Coating- oder dem Spin-Coating-Verfahren. In groben Zügen verlaufen diese über die in Schema 1 dargestellten Prozessschritte. Die Schichtdicken, die so erreicht werden können, liegen im Bereich zwischen 50 und 100 nm. Dickere Schichten können problemlos durch mehrmaliges Wiederholen des Beschichtungsvorgangs erreicht werden.

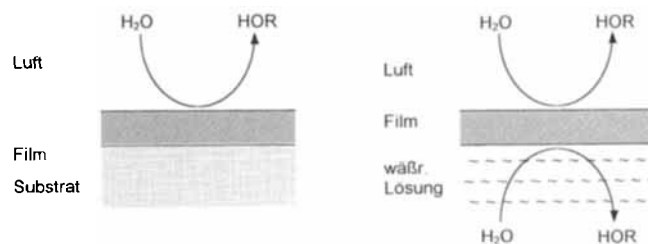
Daß mit dem technologischen Durchbruch eines Verfahrens dessen Erforschung nicht zwangsläufig zum Stillstand kommen muß, zeigen zwei Arbeiten, die in jüngster Zeit für Aufsehen sorgten. In der einen beschreiben I. Moriguchi et al.<sup>[7]</sup> ihre Untersuchungen zum – wie die Autoren es nennen – zweidimensionalen Sol-Gel-Prozeß.

Wird bei der Filmherstellung über den SSG-Prozeß die Lösung des Metallalkoxids üblicherweise *auf das Substrat* aufge-



Schema 1. Fließschema zum prinzipiellen Ablauf des Dip-Coating- (oben) und Spin-Coating-Verfahrens (unten) zur Aufbringung von Metallalkoxid-Lösungen oder -Solen nach dem SSG-Prozeß. Beim Dip-Coating-Verfahren wird das Substrat zunächst in die Lösung des Precursors eingetaucht (a), beim Herausziehen (b) fließt die Lösung unter dem Einfluß der Schwerkraft bis auf einen verbleibenden dünnen Film vom Substrat ab; im letzten Schritt (c) wird das Lösungsmittel verdampft und das Metallalkoxid zum Gel hydrolysiert. Beim Spin-Coating-Verfahren wird die Lösung des Precursors in der Mitte des Substrats aufgebracht (a) und anschließend (b) durch schnelle Rotation desselben gleichmäßig als dünner Film verteilt; im letzten Schritt (c) erfolgt die Verdampfung des Lösungsmittels und die Hydrolyse des Alkoxids.

bracht und erst danach hydrolysiert, so wird bei diesem Verfahren eine Lösung des Metallalkoxids als Film *auf eine wäßrige Phase* aufgetragen. Wie Schema 2 zeigt, liegt die Neuartigkeit dieses Verfahrens darin, daß die Hydrolyse nun sowohl auf der Unter- als auch auf der Oberseite des Films abläuft.



Schema 2. Die Angriffsrichtung der Hydrolyse bei der Filmherstellung nach dem traditionellen (links) und zweidimensionalen, in Lösung durchgeführten Sol-Gel-Prozeß (rechts).

Im vorliegenden Fall wurde eine Lösung von Titanatetrabutoxid in Chloroform auf eine Wasseroberfläche aufgebracht und die Bildung und Morphologie des Kondensatfilms mit Fluoreszenzspektroskopie studiert. Dabei zeigte sich, daß auf der Wasseroberfläche zunächst viele hin und her schwimmende Inseln aus festem Material gebildet werden, die sich später zusammenlagern und zuletzt eine homogene, unstrukturierte Schicht bil-

[\*] Prof. Dr. H. Reuter, M.-T. Brandherm  
Institut für Chemie der Universität  
Barbarastraße 7, D-49069 Osnabrück  
Telefax: Int. + 541/969-2370

den. Da die beobachtete scheinbare Molekülfläche deutlich kleiner ist als die des Precursors, schließen die Autoren, daß dieser Kondensatfilm keiner molekularen Monoschicht desselben entspricht.

Beim traditionellen Sol-Gel-Prozeß in Lösung ist bekannt, daß Essigsäure und Acetylacetonat die Hydrolyse und Kondensation der Metallalkoxide in Lösung verzögern, da sie Chelatkomplexe mit dem Metallatom bilden<sup>[8]</sup>. Im vorliegenden Fall tritt solch ein Verzögerungseffekt auch im 2D-Sol-Gel-Prozeß auf, da man bei Zugabe dieser beiden Reagentien zur wäßrigen Phase ein Anwachsen der scheinbaren Molekülfläche beobachtet. Die so erhaltenen Kondensatfilme sind deutlich stabiler.

Für eine spätere Anwendung ist es wichtig, daß sich die resultierenden, nanometerdicken  $\text{TiO}_2$ -Filme auf Substrate wie  $\text{CaF}_2$  oder Quarz übertragen lassen. Dies gelang mit der Langmuir-Blodgett-Technik, wobei sich die chelatstabilisierten Filme zudem wesentlich leichter und sicherer übertragen lassen als die auf reinem Wasser hergestellten Filme. Nach der Aussage der Autoren bleibt der ursprünglich homogene Zustand des Kondensatfilms hierbei erhalten. Auf  $\text{CaF}_2$  aufgetragen zeigt der Film im IR-Spektrum noch C-H- und Ti-O-C-Schwingungen. Die Elementaranalyse des vakuumgetrockneten Films weist jedoch einen deutlich geringeren C- und H-Anteil als die des Precursors nach.

Diese Ergebnisse werden so interpretiert, daß der Precursor auf der Wasseroberfläche hydrolysiert, kondensiert und zweidimensional aggregiert, wobei einige Butoxygruppen zurückbleiben. Die Autoren spekulieren weiter, daß die Hydrophobie der Butoxygruppen und wahrscheinlich auch deren mäßige Reaktivität unverzichtbar sind, um solche schwimmenden Kondensatfilme zu bilden.

Die auf die Substrate aufgetragenen Filme ließen sich konventionell über eine Temperaturbehandlung verdichten. Thermogravimetrische Messungen an den abgekratzten Pulvern ergaben, daß die Umwandlung des Gels zu kristallinem  $\text{TiO}_2$ , d. h. Dehydratisierung sowie die Freisetzung der restlichen Butoxygruppen, bei 723 K abgeschlossen ist. Die IR-Banden des organischen Liganden verschwinden bereits nach 30 min bei 573 K. Zwar erwiesen sich die Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) als ineffektiv, um die Filme zu charakterisieren, jedoch konnte mit tiefenabhängiger Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) die Dicke der  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf 4,3 nm bestimmt werden. Im UV-Spektrum fand sich eine Absorptionskante bei 337 nm, die im Vergleich zu quantengroßem  $\text{TiO}_2$ <sup>[9]</sup> deutlich blauverschoben ist.

Die zweite Arbeit und Beobachtung stammen von Nakamura und Matsui<sup>[10]</sup> und führen uns von zweidimensionalen Beschichtungen zu eindimensionalen Röhren. Die Herstellung von Fasern über den SSG-Prozeß ist bereits seit längerem möglich<sup>[11]</sup>, daß sich aber auch hohle Fasern herstellen lassen, wird hier erstmals beschrieben. Die Röhren entstanden bei einem Prozeß, bei dem Siliciumtetraethoxid mit einer Mischung aus

Ethanol, Ammoniak, Wasser und Weinsäure hydrolysiert wurde. Die Reaktionsprodukte wurden auf ein feinporiges Netz mit sehr viel Wasser fremdstofffrei gewaschen. Interessanterweise wiesen die meisten Röhren einen quadratischen Querschnitt auf, wobei deren äußere Durchmesser 0,8–1,0 µm und ihre Länge 200–300 µm betrug, wobei der Innendurchmesser 0,02–0,08 µm, und die Wanddicke 0,015–0,03 µm betrug. Einzelne Röhren hatten einen ovalen Querschnitt mit kreisrunden Innenkanal. Darüber hinaus stellten die Autoren fest, daß der Durchmesser mit fallender Prozeßtemperatur abnahm. So hatte die feinste Röhre einen Außendurchmesser von 0,05–0,1 µm.

Die Autoren berichten außerdem von einer bemerkenswerten Substratselektivität bei der Bildung der Nanoröhren. Nur das Racemat der Weinsäure und eine Mischung von L- und D-Weinsäure liefern dieses Produkt; L-, D- und meso-Isomer allein waren ineffektiv. Die Autoren führen dies nach ihren Berechnungen auf ein System von Wasserstoffbrücken zurück, dessen relative Lage zueinander im ersten Fall günstig, im zweiten ungünstig sein soll. Der Reaktionsmechanismus für die Bildung ist jedoch nach wie vor unbekannt.

Bei 800–1000 °C konnten diese Gelröhren an der Luft zu Glasröhren umgewandelt werden. Dabei verschwand im IR-Spektrum die Bande der Si-OH-Schwingung, während die Si-O-Bande die Form und Lage annahm, die man auch im entsprechend behandelten  $\text{SiO}_2$ -Glas findet. Die so gewonnenen  $\text{SiO}_2$ -Röhren erwiesen sich als röntgenamorph.

Die beiden Arbeiten zeigen, daß der in Lösung durchgeführte Sol-Gel-Prozeß auch nach über hundert Jahren Forschung und Entwicklung für so manche Überraschungen gut ist, die nur deshalb auf den ersten Blick alchimistisch erscheinen, weil wir einfach zu wenig über die „im Hintergrund“ ablaufende Chemie wissen. Es bleibt jedoch allemal lohnend und spannend, die weiteren Entwicklungen in diesem, nicht zuletzt aufgrund der zahlreichen Querbezüge hochaktuellen Forschungsgebiet<sup>[12]</sup> zu verfolgen.

**Stichworte:** Filme · Nanostrukturen · Sol-Gel-Prozeß

- [1] Thin Films from the Sol-Gel-Process: H. Disslich in *Sol-Gel-Technology for Thin Films, Fibers, Performs, Electronics and Speciality Shapes* (Hrsg.: L. C. Klein), Noyes Publications, New Jersey, **1988**, S. 50.
- [2] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* **1846**, 16, 129.
- [3] L. C. Klein, *Sol-Gel-Technology for Thin Films, Fibers, Performs, Electronics and Speciality Shapes*, Noyes Publications, New Jersey, **1988**.
- [4] R. Roy, *Science* **1987**, 238, 1664.
- [5] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 51.
- [6] C. J. Bringer, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [7] I. Morguchi, H. Maeda, Y. Teraoka, S. Kagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1139.
- [8] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid. State Chem.* **1988**, 18, 259.
- [9] C. Kormann, D. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5196.
- [10] H. Nakamura, Y. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2651.
- [11] S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 121, 417.
- [12] D. R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 121, 465.