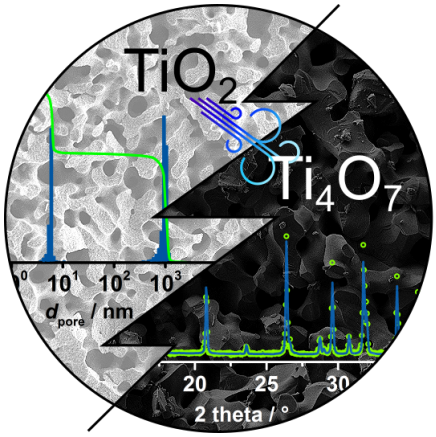
TiO_2-Monolithe mit einstellbarer Porenstruktur als Ausgangsmaterial für optimierte Ti_4O_7-Elektrodenmaterialien



Dissertation

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

eingereicht am Fachbereich
Biologie und Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Giuliana Beck

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Smarsly

Zweitgutachter: Prof. Dr. Siegfried Schindler

Wer glaubt, etwas zu sein, hat aufgehört, etwas zu werden.

– Sokrates

Danksagung

Die Dissertation ist der Abschluss eines langen Weges, auf dem mich viele Personen begleitet und unterstützt haben. Angefangen bei guten Lehrern, die mich früh auf meinen Weg gebracht haben, über Kommilitonen, die mir immer den Rücken frei gehalten haben, bis hin zu den Personen, die aktiv bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben. Da diese Arbeit ohnehin schon sehr lang geworden ist, will ich mich hier - ohne den Beitrag von jemandem schmälern zu wollen! - auf die letztere Personengruppe beschränken.

Als erstes danke ich dem Land Hessen und der DFG, die über das LOEWE-Projekt StoreE und das Graduiertenkolleg 2204 einen erheblichen Teil zur Finanzierug meiner Doktorandenstelle und der Dienstreisen beigetragen haben. Darüber hinaus danke ich allen Mitgliedern des GRK für die hilfreichen Diskussionen, Tips und die schöne Zeit, die wir abseits der harten Wissenschaft miteinander verbracht haben. Im Speziellen möchte ich Herrn Wickleder und Max für die Übernahme der Zweitbetreuung und der damit verbundenen Mühen danken und Herrn Schlettwein für den Kommentar, der mir ein Licht aufgehen ließ.

Björn und Joachim danke ich für den immensen, administrativen Support und dafür, dass man einfach mit allen Problemen immer zu euch kommen konnte. Auch geht ein großes Dankeschön an die feinmechanische Werkstatt und die Chemikalienausgabe, die viele Experimente erst überhaupt möglich gemacht haben. Der gesamten Analytikabteilung unter der Leitung vn Frau Hausmann danke ich für die unzähligen, teils nicht einfachen IR- und NMR-Messungen. Auch dem TGA-Team der Anorganischen Chemie danke ich für die zahlreichen Messungen.

Am meisten haben jedoch die direkten AG-Mitglieder geholfen. Neben den unzähligen Physisorptions- und MIP-Messunngen durch Felix, Rafael, Wolle, Martin, Kevin, Jana, Rüdiger, Sebastian und Kevin und den unschätzbaren Zuarbeiten von Melanie waren es vor allem die Diskussion am Kaffeetisch oder beim Feierabendbier mit Morten, Pascal, Christoph, Kristin, Maren, Tobi, Julia, Andre, Julia S., Cop und einigen bereits genannten, die zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben. Dies schließt auch Matze mit ein, der nicht nur viele der elektrochemischen Messungen für mich durchgeführt hat, sondern auch immer wieder seine Fachkenntnisse bei der Auswertung dieser zur Verfügung gestellt hat. Egal, ob es um spezielle Messungen oder ein allgemeines Problem ging, zusammen haben wir immer einen Lösungsansatz

gefunden. Und wenn es mal wieder etwas länger gedauert hat, dann war Torben mit der nötigen Nervennahrung zur Stelle.

Ein besonderer Dank geht natürlich an Bernd, der mich seit meiner Bachelorarbeit betreut hat und ohne den manchmal nötigen Druck und Schärfe zu vernachlässigen uns trotzdem immer alle wie seine zweite Familie behandelt hat. Die vielen Diskussionen haben mich nicht nur wissenschaftlich weiter gebracht, sondern auch viel für das Leben gelehrt. Roland, der immer eingesprungen ist, wenn Bernd einmal nicht konnte oder nicht da war, danke ich für die vielen charakterbildenden Diskussionen.

Meiner Familie danke ich für die finanzielle Unterstützung in all der Zeit, was es mir ermöglicht hat, ich voll auf mein Studium zu konzentrieren. Außerdem habe ich von euch den Dickkopf geerbt, der mich immer wieder hat nachfragen und nicht hat aufgeben lassen, bis ich alles bis ins Detail verstanden habe.

Meinen Freunden - allen voran Natalie, Anna und Eni - danke ich für den bedingungslosen Rückhalt und dafür dass sie mich, wenn ich die Zeit gefunden habe da zu sein, immer so behandet haben, als wäre ich nie weg gewesen. Ebenso danke ich Kami, die mich mit ihrem sonoren Schnurren erinnert hat, dass es manchmal auch die ganz einfachen Dinge im Leben sind, die wichtig sind. Zuletzt danke ich natürlich Nils, der mich immer bei allem unterstützt hat und auf wundersame Weise immer wusst, wann ich eine Umarmung und wann einen Tritt in den Hintern nötig hatte.

Ohne euch alle wäre ich niemals soweit gekommen oder auch erst gar nicht diesen Weg gegangen. Ich hatte eine unglaublich schöne, aber auch sehr anstrengende Zeit. All die Menschen, denen ich begegnet bin und die mich ein Stück des Weges begleitet haben, werde ich nie vergessen und auf ewig dankbar sein. Darum bleibt mir am Ende nur noch eines zu sagen:



Abstract

This thesis is TiO_2 monoliths were synthesized as starting material for Ti_4O_7 monolith which are proimising electrode materials for new battery concepts.

To be able to investigate the influence of the pore structure on the electrode properties the meso- as well as the macropore structure of the TiO_2 monoliths were varied independently. Detailed investigation concerning the synthesis mechanism were necessary to archive this variations and led to a better understanding of the occuring processes and the present compounds. The Macropores could be adjusted between 100 nm and 15 μm, the mesopores could be widened from 6 nm to 27 nm by adding appropriate ionic liquids as templates.

By-phases in the reductin with H_2 were avoided by preliminary investigations on the reduction process with commercially available TiO_2 nanoparicles. The identified influence parameters were purposefully used to obtain phase-pure Ti_4O_7starting from different structures. The reduction conditions of 24 hours at 1200 °C with a gas flow of 50 sscm and a H_2 share of 7 % were identified as optimum retained. In case of monoliths, the pore structure of the obtained Ti_4O_7 can be ascribed to the used TiO_2 monoliths leading to the possibility of selective syntheses of different Ti_4O_7 monoliths.

Extensive analysis was performed on the obtained Ti_4O_7 monoliths. Especially the electical conductance as major characteristic for electrochemical applications was of high interest. Besides the varying pore structures, the different starting materials were taken into account. In the course of this, monoliths exhibited superior properties concerning mechanical stability and electrical conductivity compared to nanoparticles or nanofibers as starting material even though the resulting Ti_4O_7 structures were comparable. However, the different pore structures of the monoliths only had a minor influence opening the opportunity to optimize the electrolyte interface in a battery without loss of conductivity.

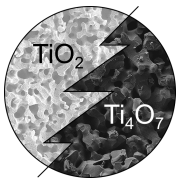
Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden TiO_2-Monolithe als Vorläuferstrukturen für Ti_4O_7-Monolithe hergestellt, die ein hohes Potential als Elektrodenmaterial für neue Batteriekonzepte zeigen.

Um den Einfluss der Porenstruktur auf die Eigenschaften als Elektrodenmaterialien untersuchen zu können, wurden sowohl die Meso- als auch die Makroporenstruktur der TiO_2-Monolithe unabhängig voneinander variert. Um dies zu erreichen, waren detaillierte Untersuchungen des Synthesemechanismus nötig, was zu einem besseren Verständnis der ablaufenden Prozesse und vorliegenden Verbindungen führte. Die Makroporen ließen sich in einem Bereich von 100 nm bis 15 μm einstellen, die Mesoporen konnten durch den Einsatz geeigneter Ionischer Flüssigkeiten als Template von 6 nm auf bis zu 27 nm aufgeweitet werden.

Um Nebenphasen in der gewählten H_2-Reduktion zu umgehen, wurden zunächst mit Hilfe von kommerziellen TiO_2-Nanopartikeln der Reduktionsprozess eingängig untersucht. Die dabei identifizierten Einflussgrößen wurden genutzt, um gezielt für verschiedene Strukturen phasen-reines Ti_4O_7 zu erhalten. Die als optimale Reduktionsbedingungen identifizieten 24 Stunden bei 1200 °C in einem 50 sscm Gasstrom mit 7 % H_2-Anteil wurden dabei beibehalen. Die Porenstruktur des erhaltenen Ti_4O_7 kann im Fall der Monolithen auf die des eingesetzten TiO_2-Monolithen zurückgeführt werden, was eine gezielte Herstellung verschiedener Ti_4O_7-Monolithe ermöglichte.

Es wurden umfangreiche Analysen an den erhaltenen Ti_4O_7-Monolithen durchgeführt. Von besonderem Interesse war die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit als wichtigste Eigenschaft für elektrochemische Anwendungen von der Struktur des Materials. Neben den verschiedenen Porenstrukturen wurden auch unterschiedliche Vorläuferstrukturen berücksichtigt. Dabei zeigte sich, dass die Monolithe gegenüber Nanopartikeln oder Nanofasern als Ausgansmaterial trotz Verglichbarkeit der resultierenden Ti_4O_7-Strukturen deutlich Vorteile sowohl bezüglich der mechanischen Stabilität als auch den elektrischen Leitwerten zeigen. Die unterschiedlichen Porenstrukturen der Monolithe hingegen zeigen eine untergeordnete Rolle, was eine Möglichkeit zur Optimierung der Elektrolyt-Grenzfläche in einer Batterie ohne Leitwertverluste ermöglicht.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**
1.1. Motivation . . . 1
1.2. Ziel der Dissertation . . . 5
1.3. Aufbau dieser Arbeit . . . 6

2. Stand der Forschung **9**
2.1. TiO_2-Monolithsynthesen und deren Anwendungsgebiete . . . 9
2.1.1. Anwendungsgebiete monolithischer Materialien . . . 9
2.1.2. Bekannte Synthesen von TiO_2-Monolithen . . . 11
2.1.3. Mechanismus der TiO_2-Monolithsynthese nach Hasegawa *et al.* 12
2.2. Die Entdeckung von Ti_4O_7 und dessen Verwendung . . . 14
2.2.1. Kristallographische Scherstrukturen und Magnéli-Phasen . . . 14
2.2.2. Die homologe Reihe Ti_nO_{2n-1} . . . 17
2.2.3. Wiedererwachtes Interesse an Ti_4O_7 für moderne Technologien 22
2.2.4. Bekannte Ti_4O_7-Synthesemethoden . . . 24

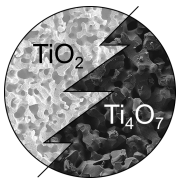
3. Theoretische Grundkonzepte der Synthesen **35**
3.1. TiO_2-Monolithsynthese . . . 35
3.1.1. Titan-Komplexe . . . 35
3.1.2. Sol-Gel-Chemie . . . 37
3.1.3. Spinodale Entmischung . . . 39
3.2. Reduktionsprozess von TiO_2 zu Ti_4O_7 . . . 40

4. Spezifische Aspekte der Analysemethoden **43**
4.1. Phasenanalyse . . . 43
4.1.1. Röntgendiffraktion XRD . . . 43
4.2. Porenanalyse . . . 46
4.2.1. Quecksilberporosimetrie MIP . . . 46
4.2.2. Physisorption . . . 48

4.2.3. Rasterelektronenmikroskopie 50
4.3. Elektrochemische Messungen 52
4.3.1. Widerstandsmessungen 52

5. Hierarchisch poröse TiO_2-Monolithe als Ausgangsmaterial 55
5.1. Standard-Synthese 56
5.1.1. Herstellung 56
5.1.2. Entwicklung der Porenstruktur während der Synthese 59
5.1.3. Charakterisierung des Standard-Monolithen 62
5.1.4. Reproduzierbarkeit der Porenstruktur 73
5.1.5. Langzeitstabilität der Porenstruktur 77
5.2. Tieferes Verständnis des Synthesemechanismus' 79
5.2.1. Keto-Enol-Tautomerie des Ethylacetoacetats 79
5.2.2. Ti-Komplexe in der Standard-Synthese 84
5.2.3. Einfluss der Komponenten auf den gebildeten Komplex . . . 94
5.3. Makroporendesign: Parameter-Einfluss 98
5.3.1. Herstellung 99
5.3.2. Charakterisierung 100
5.3.3. Zusammenhang von Porosität, Poren- und Wanddurchmesser 115
5.3.4. Einordnung der Einflussstärke der einzelnen Parameter . . . 118
5.3.5. Erweitertes Porendesign durch kumulative Effekte 119
5.4. Mesoporendesign: Templatierung mit ionischen Flüssigkeiten 121
5.4.1. Auswahl geeigneter Template 121
5.4.2. Herstellung 123
5.4.3. Wechselwirkungen der IL mit der Reaktionslösung 124
5.4.4. Entwicklung der Mesoporenstruktur 126
5.4.5. Charakterisierung der verschieden templatierten Monolithe . 130
5.4.6. Mechanismus der Mesoporenvergrößerung mittels IL-Templat 137
5.5. Kapitelzusammenfassung 139

6. Reduktion der Ausgansmaterialien zu Ti_4O_7 143
6.1. Auswahl des Reduktionsmittels und Versuchsaufbau 144
6.2. Optimale Reduktionsparameter 145
6.2.1. Temperaturabhängigkeit 146
6.2.2. Zeitabhängigkeit 148
6.2.3. Darstellung des Reduktionsmechanismus' 154



6.2.4. Wahl der optimalen Reduktionsparameter . . . 157
6.3. Einfluss der Ausgangsmaterialien . . . 159
6.3.1. Kristallstruktur . . . 159
6.3.2. Morphologie . . . 163
6.4. Charakterisierung des erhaltenen, porösen Ti_4O_7 . . . 169
6.4.1. Spektroskopische Untersuchung von Ti_4O_7 . . . 171
6.4.2. Morphologische Veränderungen . . . 177
6.5. Kapitelzusammenfassung . . . 185

7. Anwendungsbezogene Analytik der erhaltenen Materialien 189
7.1. Chemische Stabilität . . . 190
7.1.1. Säure- und Basebeständigkeit der TiO_2-Monolithe . . . 190
7.1.2. Temperaturbeständigkeit der Ti_4O_7-Proben . . . 194
7.1.3. Elektrochemische Stabilität von Ti_4O_7 . . . 197
7.2. Durchflusseigenschaften . . . 198
7.2.1. Ummantelung und Messmethodik . . . 199
7.2.2. Gasstrommessungen . . . 200
7.3. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit . . . 202
7.3.1. Probenpräparation und Messaufbauten . . . 202
7.3.2. Einfluss der Phasenzusammensetzung . . . 204
7.3.3. Einfluss der Porenstruktur . . . 207
7.3.4. Vergleich der verschiedenen Startmaterialien . . . 209
7.4. Testläufe als Batteriematerial . . . 213
7.4.1. Aufbau der Testbatterie . . . 214
7.4.2. Untersuchung der ablaufenden Prozesse . . . 215
7.4.3. Charakteristika der Ti_4O_7-Li-Metall-Batterie . . . 218
7.4.4. Vergleich mit Literaturwerten . . . 220
7.4.5. Test der Langzeitstabilität . . . 222
7.4.6. Einfluss der Phasenzusammensetzung . . . 223
7.4.7. Einfluss der verschiedenen Monolithstrukturen . . . 225
7.5. Kapitelzusammenfassung . . . 227

8. Zusammenfassung und Ausblick 229

Selbstständigkeitserklärung 231

Abkürzungsverzeichnis 233

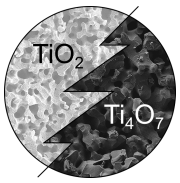
Abbildungsverzeichnis 237

Tabellenverzeichnis 247

Literaturverzeichnis 249

A. Anhang i

A.1. Verwendete Geräte und Messparameter . . . ii
A.1.1. XRD . . . ii
A.1.2. REM . . . iv
A.1.3. MIP . . . iv
A.1.4. Physisorptionsexperimente . . . v
A.1.5. IR-Spektren . . . v
A.1.6. NMR-Spektren . . . vi
A.1.7. Elektrochemische Messungen . . . vi
A.1.8. Weitere Messgeräte . . . vii
A.2. Verwendete Chemikalien . . . viii
A.2.1. Eigenschaften der Lösemittel . . . xi
A.3. TiO_2-Nanostrukturen als Ausgangsmaterial . . . xiii
A.3.1. Kommerzielle Nanopartikel . . . xiii
A.3.2. Nanofasern . . . xiv
A.4. Zusätzliche Reduktionsansätze . . . xviii
A.4.1. Reduktion mit $NaBH_4$ . . . xviii
A.4.2. Reduktion mit Zr-Schwamm . . . xviii
A.4.3. In-situ Reduktion durch carbothermale Templatierung . . . xxi
A.4.4. Zusammenfassung der Vorversuche . . . xxiii
A.5. Zusätzliches Analytikmaterial . . . xxiv
A.5.1. Zusätzliche Informationen zu den Monolith-Synthesen . . . xxiv
A.5.2. Messaufbauten und Apparate . . . xxvii
A.5.3. Kristallstruktur-Analysen: XRD- und Raman-Daten . . . xxvii
A.5.4. Molekularstruktur-Analysen: NMR- und IR-Spektren . . . xxxvi
A.5.5. Umsetzungs- und Reaktions-Analysen: TGA und DSC . . . xlvi
A.5.6. Porenstruktur-Analysen: SEM, MIP und Physisorption . . . xlviii
A.5.7. Diverses . . . lv



1. Einleitung

1.1. Motivation

Seit einigen Jahren ist mittlerweile bekannt, dass auf Grund der sich dem Ende entgegen neigenden Kohle, Erdöl- und Gasvorkommen eine Umstellung insbesondere in der Energiegewinnung erfolgen muss. Regenerative Energiequellen wie Wind-, Wasser- und Solarkraftanlagen kommen daher nicht nur in Deutschland, sondern auch global gesehen immer mehr zum Einsatz.[1]

Abbildung 1.1 zeigt, wie der Anteil der regenerativen Energiequellen in der Stromgewinnung in Deutschland vor allem durch den massiven Ausbau von Windkraftanlagen innerhalb von 10 Jahren mehr als verdoppelt wurde. Neben auftretenden Problemen bei der Implementierung der benötigten Infrastruktur und teils sehr vehementen Bürgerprotesten, stellt für eine dauerhafte Umstellung der Energieerzeugung die Entwicklung eines geeigneten Puffersystems die größte Herausforderung dar. Wie in Abbildung 1.2 gezeigt, werden aktuell 70 % des Stroms aus erneuerbaren Energien durch Wind- und Photovoltaikanlagen erzeugt.[2]

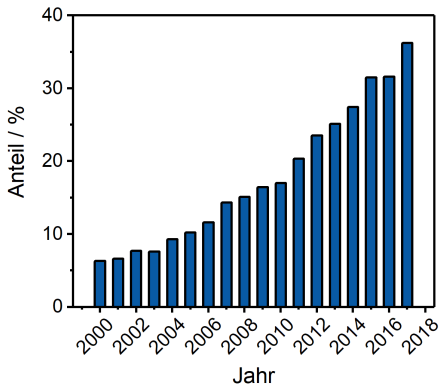


Abbildung 1.1.: Entwicklung des Anteils erneuerbarer Energien an der Stromgewinnung in Deutschland.

Durch die hohe Abhängigkeit der erneuerbaren Energien von externen Faktoren wie Wetter und Tageszeit ist eine konstante Stromerzeugung nur schwer zu gewährleisten.

[1] Vgl. UBA [2018] und REN [2018].
[2] Vgl. UBA [2019].

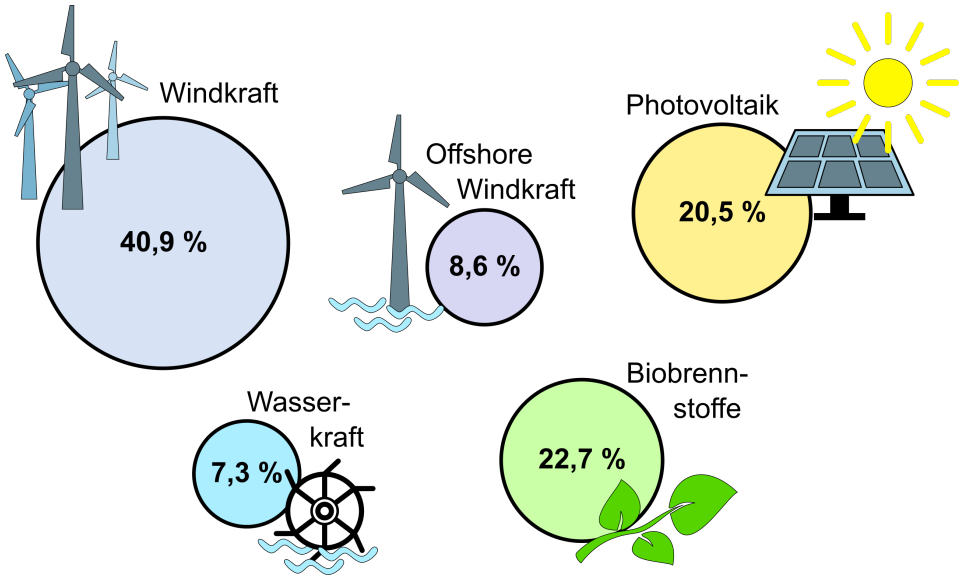


Abbildung 1.2.: Aufschlüsselung der Stromgewinnung aus erneuerbaren Energien nach verwendeter Technik.

Gleichzeitig schwankt die Netzauslastung sehr stark über den Tag hinweg. Dadurch entsteht eine Diskrepanz zwischen dem aus regenerativen Quellen zur Verfügung stehenden Strom und dem Bedarf.

In Abbildung 1.3 ist dies beispielhaft für den 5. und 6. März 2018 gezeigt.[3] Während die durch Biomasse und Wasserkraft erzeugte Strommenge als nahezu konstant betrachtet werden kann, sinkt die aus Windkraft zur Verfügung stehende Strommenge über beide Tage hinweg, was durch die tagsüber hinzukommende Energie aus Solaranlagen nicht aufgefangen werden konnte. Auch ist zu erkennen, dass aktuell konventionelle Kraftwerke noch als Reservelast weiterlaufen, sodass diese theoretisch noch den gesamten Strombedarf abdecken können. Dies führt jedoch regelmäßig dazu, das Strom ins Ausland abgetreten werden muss, um einer Netzüberlastung vorzubeugen. Teils wird der Abnehmer sogar dafür bezahlt, was die Strompreise hebt und auf Unverständnis beim Verbraucher stößt.[4]

Um die Diskrepanz zwischen der unregelmäßigen Stromerzeugung aus regenerativen Energiequellen und den anfallenden Spannungslasten zu beseitigen, sind Zwischenspeicher - sogenannte *smart grids* - nötig (s. Abb. 1.4). In diesen wird die

[3] Abbildung erstellt basierend auf den Daten des Agorameters von Agora Energiewende, zu finden unter https://www.agora-energiewende.de/service/agorameter.
[4] Vgl. bspw. Poppe.

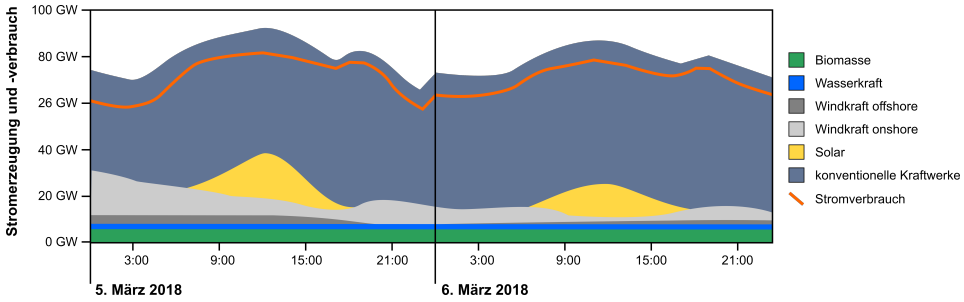


Abbildung 1.3.: Stromerzeugung und Stromverbrauch am 5. und 6. März 2018 in Deutschland.

überschüssige, eletrische Energie in Form chemischer Energie gespeichert und bei Bedarf wieder zurück gespeist. Auch wenn andere Technologien wie das Elektrolysieren von Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff denkbar wären, sind Batterien die derzeit dominierenden Speichersysteme. Diese bieten zudem den Vorteil, dass sie für mobile Anwendungen aufgrund geringerer Sicherheitssysteme besser geeignet sind, was auch ein Grund ist, warum die Automobilindustrie die Elektromobilität anderen Technologien vorzieht.

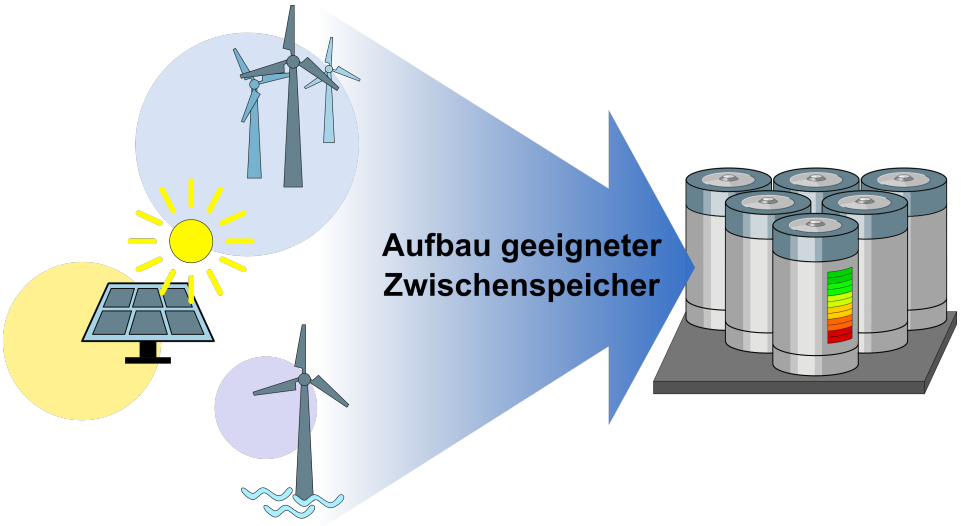


Abbildung 1.4.: Schematische Darstellung der Speicherung der temporär schwankenden, regenerativ erzeugten Strommengen in Batterien als Smart Grid.

Derzeit befinden sich verschiedene Batterietypen auf dem Markt, die alle gewisse Vor- und Nachteile besitzen: Primärzellen wie Zink-Luft-Batterien in Hörgeräten

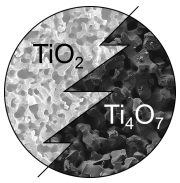
oder Sekundärzellen wie Blei-Akkus in Autos, Natrium-Schwefel-Akkus in Speicherkraftwerken und hochmoderne Lithium-Ionen-Akkumulatoren in Smartphones. Für mobile Anwendungen ist eine hohe Energiedichte besonders wichtig, während in vielen stationären Anwendungen der Preis oder eine geringe Selbstentladung entscheidender sind. Es gibt somit noch keine optimale Batterie für alle denkbaren Anwendungen.

Dem entsprechend gibt es viele Forschungsarbeiten zur Weiterentwicklung der bestehenden Batteriesysteme aber auch zur Entwicklung neuer Typen. Eine Haupttriebkraft dafür ist auch die Steigerung des Energiebedarfs. Dadurch konnte zum Beispiel die Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien seit ihrer Kommerzialisierung in 1991 von etwa 200 Wh/l auf über 700 Wh/l gesteigert werden, was bereits sehr nahe an die physikochemischen Grenzen des Materialsystems heran reicht.[5] Trotzdem reicht diese Steigerung nicht aus, um den steigenden Bedarf decken zu können.

Auf Dauer müssen daher neue Batterietypen auf den Markt kommen. Ein Ansatz ist die Weiterentwicklung des Lithium-Akkumulators zu einer Feststoffbatterie, durch Ersetzen des flüssigen Elektrolyten durch einen Feststoff, und im nächsten Schritt zur Lithiummetal-Feststoffbatterie. Dadurch würde sich der Aufbau vereinfachen und weniger Sicherheitsfunktionen würden benötigt, was zu einer Erhöhung der Energiedichte bezogen aus das gesamte Batteriesystem führen würde. Ein Hauptproblem dieser sogenannten SSBs (aus dem englischen: *solid-state-battery*) sind Kurzschlüsse aufgrund von Dendritenwachstum und mangelnder mechanischer Stabilität. Zusätzlich wird für die Kathode derzeit Kobalt benötigt, welches ethische Problemen bei der Förderung aufwirft und gleichzeitig von der EU als kritisches Element angesehen wird.[6] Im Bereich der stationären Anwendungen stehen weiterhin Schwefel-Batterien im Fokus der Forschung, da diese aus kostengünstigen und einfach verfügbaren Elementen hergestellt werden können. Hier ist die Stabilität der Zyklen ein Problem aufgrund der Bildung mobiler Schwefelspezies.

Das in dieser Arbeit untersucht Titanoxid Ti$_4$O$_7$ bietet viel Potential zur Verbesserung gleich mehrere Batterietypen. Titan ist mit einem Anteil von 0,41 % das zehnthäufigste Element der Erdhülle[7] und Lagerstätten sind auf allen Kontinenten zu finden. Es ist daher reichlich verfügbar. Ti$_4$O$_7$ vereint die hohe Stabilität sowohl

[5] Vgl. Janek u. Zeier [2016].
[6] Vgl. Kri [2017].
[7] Vgl. Merck KGaA.



gegen mechanische Beanspruchung als auch gegen Lösemittel und ätzende Substanzen der Titanoxide mit einer mit Graphit vergleichbaren elektrischen Leitfähigkeit. In Blei-Akkumulatoren wird es daher bereits in geringen Anteilen in kommerziellen Mischungen als Additiv zur Verbesserung der Elektrodenstabilität gegenüber der Schwefelsäure verwendet. Mit dem steigenden Interesse an der Weiterentwicklung von Batterien wurde Ti_4O_7 auch für die Verwendung in Schwefel- oder Lithiumionen-Batterien getestet. Durch die mechanische Stabilität kann es potentiell Probleme bei der Konzeption einer SSB lösen und durch starke Wechselwirkungen mit Schwefelspezien kann die Mobilität derer eingeschränkt werden.

1.2. Ziel der Dissertation

Ti_4O_7 ist ein sehr vielversprechendes Material für gleich mehrere neue Batteriekonzepte. Es vereint die grundsätzlich benötigte hohe elektrische Leitfähigkeit mit der nötigen chemischen und mechanischen Stabilität, die aktuelle Elektrodenmaterialien noch nicht in ausreichendem Maß besitzen. Die anspruchsvolle Synthese ohne Nebenphasen ist somit ein Kernpunkt dieser Arbeit. Der zweite Fokus lag auf der Optimierung der Materialstruktur, um ein Optimum zwischen Leitfähigkeit und Zugänglichkeit der Elektrode zu finden.

Um phasenreines Ti_4O_7 zu erhalten, mussten grundliegende Untersuchungen zum Ablauf der Reduktion von TiO_2 angestellt werden, um diese Synthese besser verstehen zu können, was es auch ermöglichte, den Prozess auf verschiedene poröse und/oder nanoskalige Strukturen zu übertragen und teilweise widersprüchliche Angaben in der Literatur aufzuklären. Dabei wurden bimodal poröse Monolithe angestrengt. Diese besitzen im Gegensatz zu Pulvern eine höhere mechanische Stabilität und sollten aufgrund weniger Korngrenzen auch bessere elektrochemischen Eigenschaften zeigen. Zusätzlich kann deren Porenstruktur leicht verändert werden, um die Oberfläche und die Zugänglichkeit der Elektrode zu optimieren, was Bestandteil dieser Arbeit ist. Die Elektrodenoberfläche, welche durch die Mesoporen bestimmt wird, ist von entscheidender Bedeutung für die chemischen Prozesse beim Laden und Entladen, da sie die zur Verfügung stehende Fläche bestimmt. Je höher die Oberfläche ist, desto mehr Reaktionen können gleichzeitig stattfinden, was die Batterieleistung verbessert. Die Makroporen hingegen bestimmen die Zugänglichkeit der

Elektrodenoberfläche und beeinflussen somit die Verfügbarkeit der im Elektolyten transportierten Spezies und können dadurch Diffusionsproblemen beheben.

Dafür wurden TiO_2-Monolithe als Startmaterial gewählt und die einstellbare Makroporengröße durch Variation aller Syntheseparameter bestimmt. Um weiteres Maßschneidern der Porenstruktur zu ermöglichen, wurden zusätzlich kumulative Effekte untersucht. Da noch keine Variationsmöglichkeiten der Mesoporesstruktur bekannt war, wurde der Synthesemechanismus detailliert untersucht, und eine Methode zur Vergrößerung der Mesoporen entwickelt. Dadurch konnte außerdem Fehler im bisher in der Literatur angenommenen Synthesemechanismus korrigiert werden.

Die erhaltenen, porösen Monolithe mit unterschiedlichen Porenstrukturen wurden mit Hilfe der Erkenntnisse aus Reduktionsversuchen an Modellsubstanzen zu phasenreinem Ti_4O_7 reduziert und charakterisiert. Der Einfluss der Porenstruktur auf die elektrochemischen Eigenschaften wurde untersucht, um eine optimierte Elektrodenstruktur zu erhalten. Zusätzlich wurden die Monolithproben mit aus anderen Materialien erhaltenen Proben verglichen, um zu zeigen, ob Monolithe den Mehraufwand in der Synthese durch überlegene Eigenschaften rechtfertigen.

1.3. Aufbau dieser Arbeit

Zu Beginn werden in einem Literatur-Überblick die bekannten Synthesen und Verwendung von TiO_2-Monoliten, sowie die Entdeckung von kristallographischen Scherstrukturen und die bisherigen Forschungsergebnisse in Bezug auf Ti_4O_7 dargestellt. Insbesondere die Entwicklung der Materialien und deren Vorteile gegenüber anderen Elektrdenmaterialien soll betont werden.

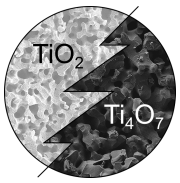
Im folgenden Theorieabschnitt werden dann detailliert die gewählten Synthesen und die physikalischen und chemischen Grundlagen erläutert. Zusätzlich wird auf die wichtigsten Analysemethoden eingegangen, wobei die Datenevaluation im Mittelpunkt steht.

Der Mittelteil der Thesis besteht aus den experimentellen Arbeiten. Dabei werden zuerst die Synthese der TiO_2 Monolithe, die Untersuchung dieses Reaktionsmechnismus, die vielfältige Variation der Porenstruktur und die Templatierungsversuche beschrieben. Anschließend werden die Erkenntnisse aus den Reduktionsversuchen anhand von Nanopartikeln als Modellsubstanz vorgestellt und diese auf

die Monolithreduktion übertragen. Die erhaltenen Ti_4O_7-Strukturen wurden eingehend charakterisiert, bevor im letzten Abschnitt deren Eigenschaften in Bezug zu den gewünschten Anwendungen näher beschrieben wurden. Sowohl die Stabiliät der Strukturen, als auch deren elektrochemische Eigenschaften werden vorgestellt.

In einem kurzen Fazit folgt die Zusammenfassung aller Ergebnisse und ein Ausblick.

Im Anhang befinden sich zusätzliche Informationen zu den verwendeten Geräten und Chemikalien. Außerdem werden die verwendeten TiO_2-Nanopartikel charakterisiert und die Herstellung der TiO_2 Nanofasern beschrieben. Zuletzt werden ergänzende Informationen und zusätzliche Messungen bereitgestellt.



2. Stand der Forschung

2.1. TiO_2-Monolithsynthesen und deren Anwendungsgebiete

2.1.1. Anwendungsgebiete monolithischer Materialien

Der Begriff *Monolith* setzt sich aus den altgriechischen Begriffen *μονος* (*mónos*, z. dt.: ein oder einzeln) und *λιθο* (*lítho*, z. dt.: Stein) zusammen und bedeutet so viel wie Ein-Stein. Leider wird der Begriff nicht immer einheitlich verwendet und es gibt keine feste Definition für monolithische Materialien. In der Chemie wurde der Begriff von der Anwendung solcher Materialien in der Flüssigchromatographie geprägt, in welcher poröse Monolithe als Alternative zu gepackten, partikel-basierten Trennsäulen verwendet werden. Daher wird unter dem Begriff Monolith im Folgenden ein makroskopischer Formkörper mit einer zusammenhängenden Wandstruktur und makroskopischen Poren verstanden.

Poren werden anhand ihrer Größe klassifiziert. Mikroporen besitzen einen Durchmesser von weniger als 2 nm, Mesoporen liegen zwischen 2 nm und 50 nm und darüber hinaus spricht man von Makroporen. Die Einteilung ergibt sich aus den in den Größenbereichen dominierenden Effekten bei Gastransportphänomenen. Während in Makroporen Strömungen auftreten können und Material durch die molekulare Diffusion transportiert werden kann, treten in den deutlich kleineren Mesoporen lediglich noch Oberflächen- oder die Knudsen-Diffusion auf. Der Durchmesser von Mikroporen ist so gering, dass auch dies nicht mehr der Fall ist, und nur noch mittels aktiven Transports Gasmengen effektiv transportiert werden können.

Vorteil hierarchisch poröser Monolithe

Die Makroporen sorgen somit für eine hohe Durchflussrate und dienen als Transport- oder Kanalporen, während die Mikro- und Mesoporen hohe Oberflächen und somit

Interaktionsmöglichkeiten mit dem Fluid erzeugen. Diese vorteilhafte Kombination macht man sich bei der Verwendung von hierarchischen Porensystemen zu Nutze. Diese sind so angelegt, dass die Mesoporen nur durch die Makroporen zugänglich sind und der Transport somit von den Makroporen in die Mesoporen erfolgt.

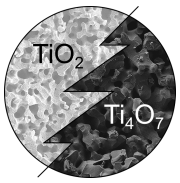
Dadurch wird bei einer hohen Permeabilität ein im Vergleich zu gepackten Säulen verringerter Flusswiderstand erreicht. Die hohe Oberfläche gewährleistet gleichzeitig eine gute Trenneigenschaft durch viele Interaktionsmöglichkeiten. Insbesondere für Hochleistungssysteme in der HPLC- (aus dem Englischen: *high performance liquid chromatography*) oder sogar UPLC-Anwendung (aus dem Englischen: *ultra performance liquid chromatography*) sind hierarchisch poröse Monolithe sehr interessant.[8]

Die Oberfläche des Monolithen kann zusätzlich durch zahlreiche Reaktionen gezielt modifiziert werden.[9] Neben der Polarität können auch weitere Eigenschaften variiert werden. Durch die Einführung von katalytisch aktiven Gruppen können Monolithe als Durchflussreaktoren verwendet werden.[10] Im Bereich der Organokatalyse werden Monolithe teils in mehrstufigen Prozessen zur Vereinfachung der Massenproduktion bestimmter Substanzen verwendet. Da der Katalysator fest an die Oberfläche gebunden ist, entfällt im Vergleich zur homogenen Katalyse der Aufreinigungsschritt, was die Ausbeute erhöht und einen höheren Durchsatz erlaubt.[11]

In den meisten der beschriebenen Prozesse werden dafür Silica-Monolithe (SiO$_2$) verwendet. Diese sind vor allem durch die Arbeiten von K. Nakanishi und seinen Mitarbeitern bekannt geworden, welche eine Sol-Gel-Synthese entwickelt haben, die ein einfaches Einstellen der Meso- und Makroporengrößen erlaubt.[12] In zahlreichen, weiteren Arbeiten zu diesen Synthesen wurden sowohl das Porendesign als auch die Trenneigenschaften in der Chromatographie weiter untersucht.[13]

Während SiO$_2$ ebenso wie TiO$_2$ gegen organische Lösemittel und Oxidationsreaktionen sehr stabil ist, löst es sich jedoch unter harschen pH-Bedingungen. Dadurch

[8] Vgl. Tanaka u. a. [2001], Cabrera [2004] und Yuan u. Su [2006].
[9] Vgl. Hoffmann u. a. [2006].
[10] Vgl. Shylesh u. a. [2008], Vaccaro u. a. [2014], Porta u. a. [2016], Westermann u. Melin [2009] und Albu u. a. [2007].
[11] Vgl. Munirathinam u. a. [2015], Kirschning u. a. [2001] und Bandari u. a. [2007].
[12] Vgl. Nakanishi [1997].
[13] Vgl. Von der Lehr u. a. [2017], Hara u. a. [2011] und Meinusch u. a. [2017].



eignen sich SiO$_2$-Monolithe nicht für stark sauer oder basisch katalysierte Reaktionen. Zu diesen zählen zum Beispiel die Bildung von Acetalen, die Michael-Addition und die Knoevenagl- oder die Claison-Kondensation, welche alle industriell wichtig sind.[14] Während die Beschichtung von SiO$_2$-Monolithen mit unter diesen Bedingungen stabilen Verbindungen wie TiO$_2$ oder ZrO$_2$ die Leistung erhöhen kann,[15] bieten TiO$_2$-Monolithe eine dauerhafte Alternative in diesen Anwendungen bei vergleichsweise einfacherer Herstellung zu den Hybridmonolithen.[16]

Die Oberflächenchemie der TiO$_2$-Monolithe ist durch die Ähnlichkeit der Silanol- und Titanol-Gruppen vergleichbar. So konnte bereits gezeigt werden, dass eine Funktionalisierung der Oberfläche beispielsweise mit 2-Aminoethan-1-ol oder Thionylchlorid möglich ist.[17] In weiteren Schritten können dann die gewünschten, katalytischen Einheiten angeknüpft werden.

2.1.2. Bekannte Synthesen von TiO$_2$-Monolithen

Obwohl es auch Arbeiten zur Synthese von TiO$_2$-Monolithen gibt, die mit TiO$_2$ als Präkursor starten,[18] beruhen die meisten Publikationen auf Titanalkoxiden und deren Kondensationsreaktion in einem Sol-Gel-Prozess. Während die grundliegende Chemie in diesen Publikationen sehr ähnlich ist, zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede in der Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche benötigt wird, um das spontane Ausfallen von TiO$_2$-Partikeln zu verhindern, und der Einführung der Porenstruktur.

Viele Veröffentlichungen nutzen einen sehr geringen pH-Wert, um die Kondensationsreaktion zu kontrollieren. Durch eine langsame Erhöhung des pH-Werts während der Reaktion wird die Bildung des TiO$_2$-Netzwerks sichergestellt. Die Entwicklung der Porenstruktur kann dabei durch geeignete Polymertemplate oder durch das Einleiten einer mit der Erhöhung des pH-Werts einhergehenden Phasenseparation umgesetzt werden.[19] Als Alternative kann auch in-situ ein Templat durch eine Polymerisierung

[14] Vgl. Weitkamp u. a. [2001], Van der Voort u. a. [2013] und Selvam u. a. [2012].
[15] Vgl. Bachmann u. a. [2001] und Fonseca u. a. [2004].
[16] Vgl. Konishi u. a. [2009], Williams [2001], Linares u. a. [2012] und Hasegawa u. a. [2011].
[17] Vgl. Peyravi u. a. [2014], Bet-Moushoul u. a. [2016] und Sabzi u. a. [2009].
[18] Vgl. Okada u. a. [2015] und Fujita u. a. [2004].
[19] Vgl. Konishi u. a. [2006c], Konishi u. a. [2006a], Wan u. a. [2012] und Konishia u. a. [2009].

aufgebaut werden.[20] Je nach gewählter Methode unterscheiden sich die Morphologien der Makroporenstruktur.

Alternativ oder ergänzend zum Senken des pH-Werts können Liganden zur Verringerung der Hydrolyse- und/oder Kondensationsgeschwindigkeit verwendet werden. Dies führt zu milderen Reaktionsbedingungen und damit zu mehr Variationsmöglichkeiten für die anderen Reaktionskomponenten. Daher wurde für diese Arbeit ein Ansatz gewählt, der auf die Zugabe von Säuren gänzlich verzichtet und stattdessen mit zwei unterschiedlichen Ligandensystemen arbeitet.

2.1.3. Mechanismus der TiO$_2$-Monolithsynthese nach Hasegawa *et al.*

Die von Hasegawa *et al.* vorgestellte Synthese-Route[21] beruht auf der Kombination eines Sol-Gel-Prozesses mit einer gleichzeitig ablaufenden spinodalen Entmischung. Diese Herangehensweise zur Synthese monolithischer Strukturen wurden erstmals am Beispiel von SiO_2 gezeigt und aufgrund der hohen Relevanz dieses Materials für den Einsatz in Trennverfahren sehr genau untersucht.[22] In der Literatur hat sich nach dem Entwickler dieser Synthesemethode der Begriff des *Nakanishi-Prozesses* als Synonym für die Kombination der spinodalen Entmischung mit der Sol-Gel-Reaktion etabliert. Daran angelehnt verläuft die hier vorgestellte Synthese der TiO_2-Monolithe nach einem Nakanishi-artigen Prozess ab.

Die Unterschiede ergeben sich aus der deutlich höheren Reaktivität der Ti-Alkoxide im Vergleich zu Si-Alkoxiden. Ohne weitere Stabilisierung ist die Hydrolyserate so hoch, dass bei der Zugabe von Wasser sofort TiO_2-Partikel ausfallen. Zur Ausbildung eines durchgängigen Netzwerks muss die Sol-Gel-Reaktion verlangsamt werden, sodass die Phasenseparation parallel zur Kondensation ablaufen kann. Um die Reaktivität zu verringern, wird Ethylacetoacetat (kurz: EAA) als Ligand verwendet. Durch die Ausbildung des Chelatkomplexes wird eine sterische Abschirmung der entstehenden TiO_2-Nanokristallite postuliert, wodurch die Sol-Gel-Reaktion vorzeitig zum Erliegen kommt. Das Vorliegen dieser durch Liganden eingeschlossenen Nanokristalliten ist mittels Festkörper-NMR-Messungen bestätigt worden.[23] In einem an die Gelierung angeschlossenen Lösemitteltausch (kurz: LMT) von Ethanol zu Wasser

[20] Vgl. Drisko u. a. [2012] und Situ u. a. [2014].
[21] Vgl. Hasegawa u. a. [2010].
[22] Vgl. Nakanishi [1997].
[23] Vgl. Kallala u. a. [1993].

wird der Chelatligand abgebaut und somit die abschließende Kondensationsrektion zu reinem TiO_2 ermöglicht. Zusätzlich werden Anionen von starken Säuren als Ligand zur Vervollständigung der Koordinationsphäre in Form von Ammoniumnitrat verwendet.[24] Die genaue Rolle der NO_3^--Anionen wird noch diskutiert, wobei die Unterdrückung der Kondensationsreaktion als dominierender Einfluss angenommen wird.

Zusätzlich wird keine besondere Behandlung oder ein Templat zur Bildung der Mesoporen benötigt. Der LMT dient somit trotz der experimentellen Ähnlichkeit im Ablauf der Synthese nicht zur Bildung der Mesoporen wie die hydrothermale Behandlung mit Harnstofflösung im Fall der SiO_2-Monolith-Synthese. Stattdessen resultieren die Mesoporen aus verbleibenden Freiräumen zwischen den Nanokristalliten.

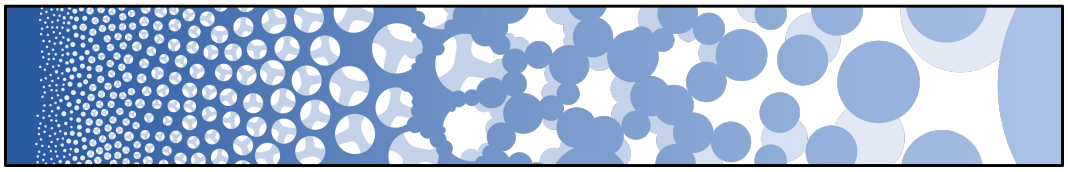


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Entwicklung der Monolithstruktur.

In Abbildung 2.1 ist die Ausbildung der Monolithstruktur schematisch dargestellt. Ausgehend von der homogenen Komplexlösung setzt mit der Bildung erster Nanokristallite die Phasenseparation ein. Dabei werden simultan in der gesamten Lösung Keime gebildet. Die lösemittel-reiche Phase, welche am Ende der Synthese die Poren bildet, trennt sich von der polaren, Ti-reichen Festphase. Je länger die Separation stattfindet, desto größer werden die entstehenden Strukturen. Die Porenstruktur des TiO_2-Monolithen wird durch den Zeitpunkt des Sol-Gel-Übergangs bestimmt. Zu diesem Zeitpunkt verfestigt sich die Ti-reiche Phase, sodass keine weitere Strukturänderung erreicht werden kann.

Dies bedeutet, dass ein rein mesoporöser Monolith erhalten wird, wenn die Sol-Gel-Reaktion so schnell ist, dass keine Phasenseparation stattfinden konnte. Liegt der Sol-Gel-Übergang später, werden hierarchisch poröse Monolithe mit Meso- und entsprechend dem Zeitpunkt großen Makroporen erhalten. Der Zeitpunkt kann durch Veränderung der Sol-Gel-Reaktion oder der spinodalen Entmischung beeinflusst werden. Die Variation des Polymergehalts ist eine gängige Methode zur Beeinflussung

[24] Vgl. El Mir u. a. [2008].

der Phasenseparation.[25] Zusätzlich bietet sich die Möglichkeit, die Sol-Gel-Reaktion über die Variation der Liganden zu steuern. Obwohl der Einfluss der EAA-Menge, sowie der Kationen und Anionen auf die Gelierung bereits untersucht wurde, wurden die Ergebnisse noch nicht auf die Monolith-Synthese übertragen.[26]

Über dem Bereich mit skelettartiger Wandstruktur bricht die monolithische Struktur zu Gunsten von partikulären Strukturen zusammen. Im Übergangsbereich treten kugel-artige Porenwände auf und die mechanische Stabilität des Monolithen nimmt ab. Wenn die TiO$_2$-Bildung im Verhältnis zur Phasentrennung noch langsamer abläuft, können auch rein mesoporöse Strukturen erhalten werden. Diese unterscheiden sich jedoch von den zuerst beschriebenen nicht-hierarchischen Struktur durch die bereits vollständig abgelaufene Phasenseparation während der Gelierung, was sich in der Schrumpfung des Monolithen und dem Lösemittelüberstand zeigt.

2.2. Die Entdeckung von Ti$_4$O$_7$ und dessen Verwendung

2.2.1. Kristallographische Scherstrukturen und Magnéli-Phasen

Kristallographische Scherstrukturen zeichnen sich durch eine Besonderheit in ihrer Kristallstruktur, einer Scherebene, aus und werden in der Literatur häufig nach ihrem Entdecker auch als Magnéli-Phasen bezeichnet. Da letzterer Begriff jedoch teilweise auch synonym für die Reihe der homologen Ti$_n$O$_{2n-1}$-Suboxide oder für Ti$_4$O$_7$ im Speziellen verwendet wird, ist dieser Begriff oft missverständlich.



Abbildung 2.2.: Foto von Arne Magnéli.

Der 1914 in Stockholm geborene Arne Magnéli[27] (s. Abb. 2.2) entdeckte bei seinen Forschungsarbeiten in der Arbeitsgruppe von Prof. G. Hägg an der Universität von Uppsala in den 1940er-Jahren einige stöchiometrische Verbindungen in den Materialsystemen Mo–O und W–O.[28] Zu diesem Zeitpunkt waren nur wenige, definierte Verbindungen in diesen

[25] Vgl. Nakanishi [1997], Meinusch u. a. [2017], Konishi u. a. [2008].
[26] Vgl. Hasegawa u. a. [2009].
[27] Vgl. Kihlborg u. Olovsson [1997]
[28] Vgl. Magnéli [1953]

Systemen bekannt und man ging von sehr großen Bereichen mit Mischungslücken aus, sodass sich Magnélis Hypothese der wiederkehrenden Dislokationen in Kristallen nicht durchsetzen konnte. Er promovierte 1950 stattdessen mit seiner Arbeit zur Strukturaufklärung tetragonaler Kaliumwolframat-Bronzen.[29]

Im Anschluss an seine Promotion erhielt er erst eine außerordentliche Professur an der Universität Uppsala, dann ab 1953 an der Universität Stockholm, an der er von 1961 bis 1980 dann die Professur der Anorganischen Chemie inne hatte. Neben seinem starken Interesse an internationaler Zusammenarbeit über politische Differenzen hinweg beschäftige er sich in seiner Forschung weiter mit den Strukturaufklärung von Übergangsmetaloxiden und gemischten Oxiden.

Dabei entwickelte er nicht nur essentielle Beiträge zur Verbesserung von röntgendiffraktometrischen Untersuchungen, sondern entdeckte viele weitere definiert stöchiometrische Verbindungen in bis dahin als Mischungslücke angenommenen Bereichen in verschiedenen Materialsystemen. Begünstigt durch die simultane Verbesserung der bis dahin verwendeten Photokameras mit Röntgenquellen als Strahlenquellen zur Kristallstrukturnalayse und gleichzeitig der Verbreitung von kommerziellen Diffraktometern durch die Firma Philips, welches die Datenqualität aber auch die Auswertung und Reproduzierbarkeit von Strukturanalysen deutlichen verbesserte, wurde die Idee der speziellen Kristallstrukturen von der wissenschaftlichen Gemeinde in den späten 1950ern mit deutlich mehr Interesse verfolgt. Dadurch kam es zu einem neuen Verständnis des Begriffes der Stöchiometrie und viele weitere Arbeiten folgten zur Entdeckung bis dahin unbekannter, diskreter Zusammensetzungen.

Neben einigen speziellen Stöchiometrien in Oxiden oder Legierungen[30] entdeckten Arne Magéli und seine Arbeitsgruppe ganze Reihen an homologen, strukturell abgeleiteten Oxiden.[31] In Abbildung 2.3 ist ein Überblick über alle in der Literatur gefundenen Verbindungen bzw. Gruppen mit dem von Magnéli erstmals eingeführten Konzept einer Scherstruktur dargestellt.[32] Die Ti_nO_{2n-1}-Reihe ist aufgrund der technischen Bedeutung die bekannteste dieser Serien. Aufgrund der Bedeutung für diese Arbeit wird im nächsten Abschnitt nochmals genauer auf die Struktur und Eigen-

[29] Vgl. Magnéli u. Bomberg [1951].
[30] Vgl. Lagergren u. Magnéli [1952], Magnéli [1957], Marinder u. Magnéli [1958], Gadó u. a. [1965], Magnéli u. Blomberg [1951] und Magnéli u. Westgren [1938].
[31] Vgl. Andersson u. Magnéli [1956], Andersson u. a. [1957], Andersson [1954], Magnéli u. Andersson [1955] und Andersson u. a. [1959].
[32] Vgl. zusätzlich zu bereits genannten Systemen Barama u. a. [1997], Guan u. a. [2015], Batuc u. a. [2014], Barrier u. a. [2013], Toffolon u. Servant [2000] und Van der Kraan u. Buschiw [1986].

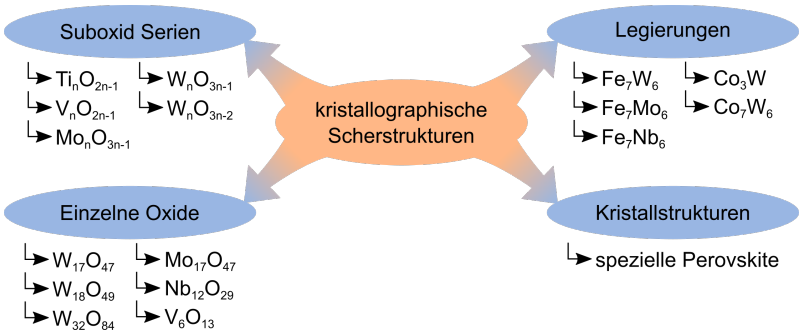


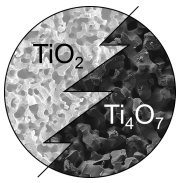
Abbildung 2.3.: Überblick über literaturbekannte Scherstrukturen.

schaften dieser Verbindungen eingegangen.

In Anlehnung an die meist instabilen Verbindungen mit Oxidationsstufen der Kationen von weniger als +I, die dies durch homoelementare Bindungen ausgleichen, werden die von Magnéli entdeckten Serien auch oft als Suboxide der Ausgansstruktur bezeichnet. Sie besitzen zwar Kationen mit einer im Vergleich zur Ausgangsstruktur geringeren Ladung, weisen aber nicht zwangsläufig Metal-Metal-Bindungen auf, da die Übergangsmetalle mehrere Oxidationsstufen haben können. Typischerweise sind die so gebildeten Suboxide metastabil, sodass sie bei Standardbedingungen durchaus über einen langen Zeitraum ohne Umsetzung gelagert werden können.

Sie alle besitzen die Gemeinsamkeit, dass sie die geringere Ladung der Kationen nicht durch (Sauerstoff-)Leerstellen ausgleichen, sondern eine kristallographische Umordnung eingehen, sodass die Verknüpfung der Polyeder geändert wird und dadurch das Ladungsdefizit ausgeglichen wird. Es ist daher grundliegend falsch, solche Strukturen als sub-stöchiometrisch zu bezeichnen, da für diese Scherstrukturen im Gegenteil sehr genau definierte Stöchiometrien vorliegen müssen. Die Ausbildung dieser Serien an Suboxiden mit sehr geringen Unterschieden in der Zusammensetzung zeigt direkt die Notwendigkeit der definierten Stöchiometrie.

Abbildung 2.4 zeigt die kristallographische Scherung exemplarisch an der Rutil-Struktur. Im Normalfall liegen jeweils intern über Kanten verknüpften Oktaederketten (jeweils in gleicher Farbe) über Eckenverknüpfungen miteinander in alternierender Ausrichtung (in blau bzw. respektiv in grün) vor. Zum Ausgleich des entstehenden Ladungsdefizits bei der Reduktion der Kationen, wie z.B. im Fall von Ti^{4+} zu Ti^{3+}, kann diese Struktur aufgebrochen werden und die Bildung der in rot



angedeuteten Sauerstoffvakanzen durch die Versetzung bzw. Scherung der Kristallstruktur entlang der (121)-Ebene vermieden werden. Demnach hängt die Anzahl der Scherungen maßgeblich von der Ladungsdifferenz zur ursprünglichen Struktur ab. Im gezeigten Beispiel entsteht dadurch eine Kantenverknüpfung mit jeweils zwei Oktaedern und die Ausrichtung der gescherten Oktaeder verändert sich im Vergleich zu ihrer ursprünglichen Ausrichtung.

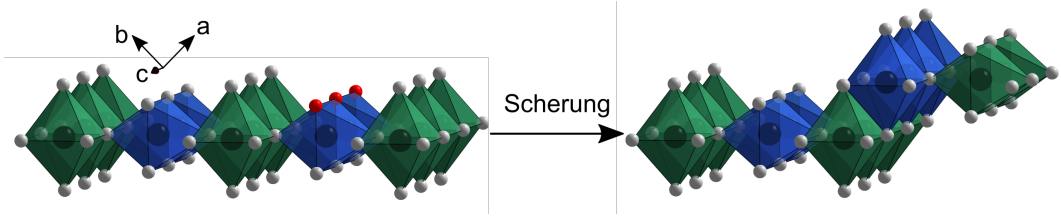


Abbildung 2.4.: Bildung einer (121)-Scherstruktur zur Vermeidung von Ladungsvakanzen (in rot dargestellt) in der Rutil-Struktur.

2.2.2. Die homologe Reihe Ti_nO_{2n-1}

Im Phasendiagramm des Ti–O-Systems (s. Abb. 2.6[33]) gibt es zwischen den Zusammensetzungen Ti_3O_5 und TiO_2 28 weitere Phasen mit diskreter Zusammensetzung. Sie bilden die homologe Reihe der Ti_nO_{2n-1}-Magnéli-Phasen. Anhand des n-Wertes werden nochmals zwei Untergruppen unterschieden (vgl. Abb. 2.5). Als die höheren Magnéli-Phasen bezeichnet man alle Suboxide mit $16 \leq n \leq 36$. Sie zeigen in ihrer Zusammensetzung so geringe Unterschiede, dass sie nur in Mischungen synthetisiert werden und in ihren Eigenschaften kaum noch voneinander unterschieden werden können. Bei der niedrigeren und sowohl wissenschaftlich als auch industriell interessanteren Reihe ist $4 \leq n \leq 10$.

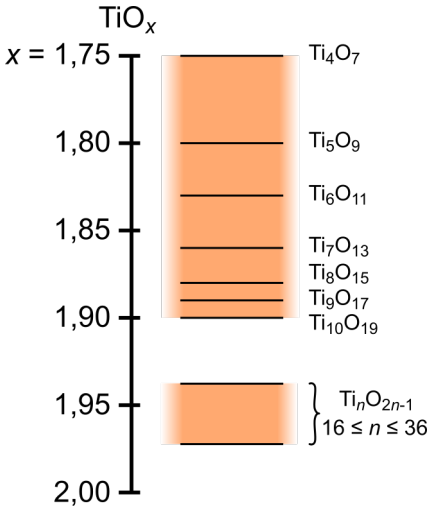


Abbildung 2.5.: Zusammensetzungen der einzelnen Suboxide.

Auch wenn die Zusammensetzungen Ti_2O_3 und Ti_3O_5 formal ebenfalls die allgemeine Formel der homologen Reihe erfüllen, gehören sie ausdrücklich nicht zu

[33] Modifiziert aus Lide [2005].

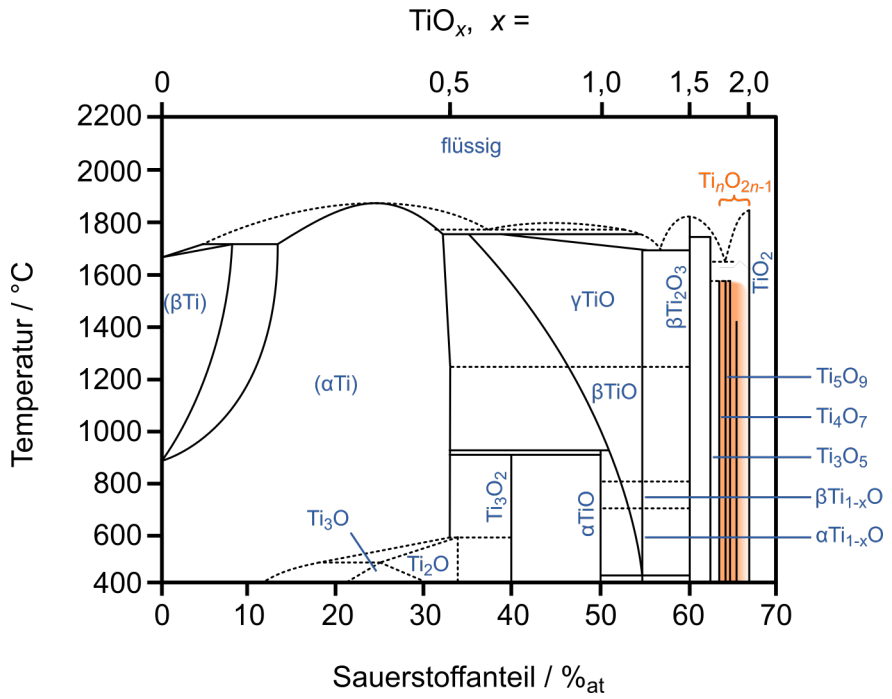
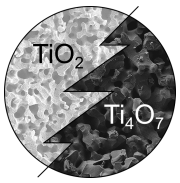


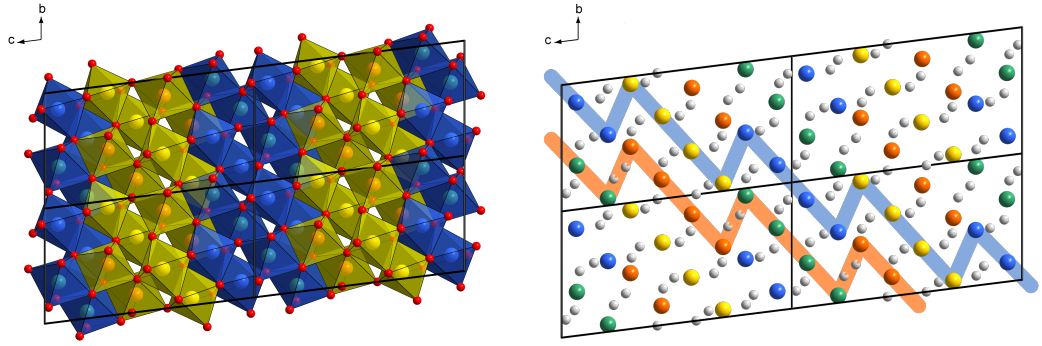
Abbildung 2.6.: Phasendiagramm des Ti–O-Systems.

den Magnéli-Phasen. Ti_2O_3 kristallisiert in der Korundstruktur, Ti_3O_5 in einer pseudo-Brookit-Struktur. Beide Kristallstrukturen besitzen keine Scherebenen, sondern lediglich einen zum Ausgleich der Oxidationszahlen benötigten, hohen Verknüpfungsgrad der TiO_6-Oktaeder.

Die Strukturen der Magnéli-Phasen leiten sich von der Rutil-Struktur ab und besitzen eine Scherung entlang der (121)-Ebene, um das entstehende Ladungsdefizit durch die Ti^{3+}-Kationen auszugleichen. Durch die wie in Abbildung 2.4 bereits gezeigte Entstehung von Kantenverknüpfungen der TiO_6-Oktaedern wird die Struktur entlang der Scherebene in der Literatur auch als brookit-artig bezeichnet.[34] Die Kristallstrukturen der homologen Reihe unterscheiden sich lediglich durch die Anzahl der Eckenverknüpfungen, bevor wieder eine Scherung erfolgt. Dies resultiert direkt auf dem Ladungsdefizit und somit der Zusammensetzung. In Ti_4O_7 erfolgt entsprechend die Scherung nach jedem vierten Oktaeder. Dies ist schematisch in Abbildung 2.7 gezeigt.

[34] Teilweise wird auch von einer Flächsenverknüpfung der Oktaeder in Ti_nO_{2n-1} an der Scherebene berichtet (s. Riedel u. Janiak [2011]), dies ist jedoch nicht korrekt.





(a) Oktaeder-Ketten in (100) (b) vereinfachte 2D-Darstellung

Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der kristallographischen Scherung in Ti_4O_7. O^{2-} in rot (a) bzw. grau (b), $Ti^{3+/4+}$ in gelb, orange, grün und blau.

Im linken Teil der Abbildung findet sich eine Darstellung der TiO_6-Oktaeder. Entlang der *b*-Achse verläuft die Eckenverknüpfung der untereinander über Kanten verknüpften Oktaederketten. Diese bestehen aufgrund der übersichtlicheren Darstellung von nur einer Einheitszelle entlang der *a*-Achse aus lediglich zwei Oktaedern. Entlang der *c*-Achse wechseln sich Ecken- und Kantenverknüpfung durch die kristallographische Scherung ab. Dadurch entstehen in (001)-Richtung rutil-artige Schichten, die immer durch die Scherebene versetzt gestapelt sind. Zur Verdeutlichung dieser pseudo-Rutil-Einheiten wurde die Polyederfarbe bei dem Versatz gewechselt.

Vereinfacht man diese Darstellung zu einem zweidimensionalen Abbild der (100)-Ebene, wird die Scherung deutlicher. Die in gelb und orange, bzw. blau und grün dargestellten Ti-Kationen bilden jeweils untereinander eine Rutil-Einheit. Die gleiche Farbe bedeutet in dem Fall die gleiche Ausrichtung der Oktaeder. In dieser Darstellung ist deutlich zu erkennen, wie jeweils nach vier Oktaedern der Versatz entlang der Scherebene erfolgt (angedeutet durch die Farbhinterlegung).

Aufgrund der unterschiedlichen Oxidationsstufen der Kationen sind die Oktaeder in der Struktur verzerrt und liegen nicht orthogonal zueinander vor. In Ti_4O_7, dessen Einheitszelle in Abb. 2.8 dargestellt ist, liegen die Oktaeder in Winkeln zwischen 86,4 ° und 93,6 ° vor. Dabei sind bei Temperaturen über 150 K die Ladungen in Ti_4O_7 gleichmäßig verteilt, sodass sich Ti^{3+} und Ti^{4+} abwechseln. Die dadurch delokalisierten d^1-Elektronen des Ti^{3+} ermöglichen die hohe elektrische Leitfähigkeit.

Während das Valenzband wie für Übergangsmetaloxide typisch von Sauerstoff 2p-Zuständen dominiert wird, wird das Leistungsband von den 3d-Zuständen des Titans bestimmt.[35] Die 3d-Zustände trennen sich nochmal in die Anteile der Zustände der t_{2g}- und e_g-Orbitale auf, wobei die t_{2g}-Zustände die niedrigere Energie besitzen. Bei Raumtemperatur besitzen diese eine breite Verteilung, wodurch es zur Überlappung und demnach zu dem metallischen Verhalten kommt. Zusätzlich können die d^1-Elektronen des Ti^{3+} zur Leitfähigkeit beitragen, wodurch diese bei Beibehaltung der Struktur mit Anteil der reduzierten Spezies zunimmt (vgl. Abb. 2.10).

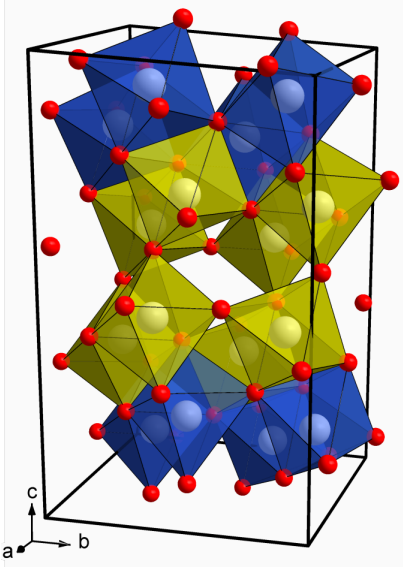
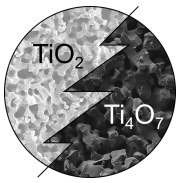


Abbildung 2.8.: Einheitszelle von Ti$_4$O$_7$.

Unter 150 K findet bei Ti$_4$O$_7$ ein Phasenübergang statt, die statistische Verteilung der Oxidationsstufen wird aufgehoben und es bilden sich lokale Ladungstrennungen. Ob diese einer weit reichenden Ordnung unterliegen, wird in der Literatur noch diskutiert. [36] In der Bandstruktur äußert sich dies durch das Auftrennen der 3d-Zustände zu zwei separaten Bändern, welche dann dem Ti^{3+} und Ti^{4+} zugeordnet werden können. Zusätzlich entstehen kovalente Ti^{3+}–Ti^{3+}-Bindungen. Strukturell zeigt sich dies in einer deutlichen Abnahme des Einheitszellen-Volumens. Zusammen resultiert dies im Verlust der metallischen Eigenschaften und dem Verringern der magnetischen Suszeptibilität.

Darüber hinaus gibt es einen weiteren Phasenübergang bei 125–140 K.[37] Teilweise wird für diese Phase von zusätzlichen XRD-Reflexen berichtet, was jedoch oft aufgrund von Nebenphasen nicht immer eindeutig zugeordnet werden kann.[38] Bei diesem Phasenübergang ordnen sich die Ti^{3+}–Ti^{3+}-Paare zu festen Strukturen, sodass ein diamagnetischer Halbleiter mit einer Bandlücke von je nach Literaturangabe zwischen 0,1 eV und 0,6 eV entsteht.[39]

[35] Vgl. Eyert u. a. [2004a] und Watanabe u. a. [2007b].
[36] Vgl. Liborio u. a. [2009].
[37] Vgl. Lakkis u. a. [1976].
[38] Vgl. Melzer u. Rüscher [1996] und Abbate u. a. [1995].
[39] Vgl. Abbate u. a. [1995] und Zhong u. a. [2015].



Man spricht daher bei 125 K von einem Halbleiter-Halbleiter-Übergang, während bei 150 K von einem Halbleiter-Metall-Übergang die Rede ist. Solche Übergänge sind auch für andere Suboxide dieser Serie bekannt.[40] Da sich dabei die elektronische Struktur jedoch nicht wesentlich ändert, sind sie von deutlich geringerer Bedeutung.

Durch den Gehalt an Ti^{3+} besitzen alle Suboxide dieser Reihe eine dunkelblaue bis schwarze Farbe. Trotz der damit verbundenen sehr hohen Absorptionskoeffizienten im Bereich des sichtbaren Lichts eignen sie sich nur sehr bedingt als Photokatalysatoren.[41] Durch die sehr geringen Bandlücken dieser n-typischen Halbleiter fehlt selbst bei für die angestrebte Reaktion passende Lage des Leitungsbandes die benötigte Überspannung, um eine hohe Effizienz zu erzielen. Toyoda *et al.* konnten z. B. in ihrer Arbeit zum Abbau von Phenol und Iminoctadintriacetat, welches als Fungizid und Pflanzenschutzmittel gegen Vögel in der EU nicht zulässig ist jedoch weltweit, durchaus Anwendung in der Landwirtschaft findet, zeigen, dass Ti_2O_3 und Ti_3O_5 deutlich bessere Abbauraten ergeben. Der Vergleich mit dem weitläufig in der Photokatalyse verwendetem TiO_2 hingegen ist schwierig, da dieses mit Bandlücken von 3,02 eV bzw. 3,23 eV[42], je nachdem, ob Rutil oder Anatas vorliegt, im Bereich von sichtbarem Licht gar keine Elektronen-Loch-Paare generieren kann und zusätzlich mit sehr hohen Oberflächen in Form von Nanopartikeln hergestellt werden kann.

Kommerzielle Bedeutung erhalten diese speziellen Titanoxide lediglich im Bereich der Batterie-Technik. Als Mischung werden Ti_4O_7, Ti_5O_9, Ti_6O_{11} und Ti_7O_{13} als Additive zur Verbesserung der Elektrodenstabilität unter stark sauren Bedingungen wie z. B. in Blei-Akkumulatoren oder in Keramik-Kompositen zum Einsatz bei Elektrolysen unter dem Handelsnamen *Ebonex*® verwendet.[43] Die sehr gute Stabilität bei geringen pH-Werten in Kombination mit moderat guten, elektrischen Leitfähigkeiten durch das Vorliegen von Ti_4O_7 in der Mischung spielen dabei eine entscheidende Rolle.

[40] Vgl. Bhuvanesh u. Gopalakrishnan [1997]
[41] Vgl. Toyoda u. a. [2009].
[42] Vgl. Grätzel u. Rotzinger [2004].
[43] Vgl. Walsh u. Wills [2010], Patentnummer PTC/GB99/00359 laut Pat

2.2.3. Wiedererwachtes Interesse an Ti_4O_7 für moderne Technologien

Mit der Kommerzialisierung der Suboxid-Mischung sank das wissenschaftliche Interesse an den Materialien. Erst wieder mit dem Aufschwung der Forschung an neuen Energietechnologien und insbesondere der Entwicklung neuer Batterietypen erwachte auch das Interesse an Ti_4O_7 wieder. In Abbildung 2.9 ist die Anzahl der Veröffentlichungen[44] zu Ti_4O_7 für die verschiedenen Jahre gezeigt.

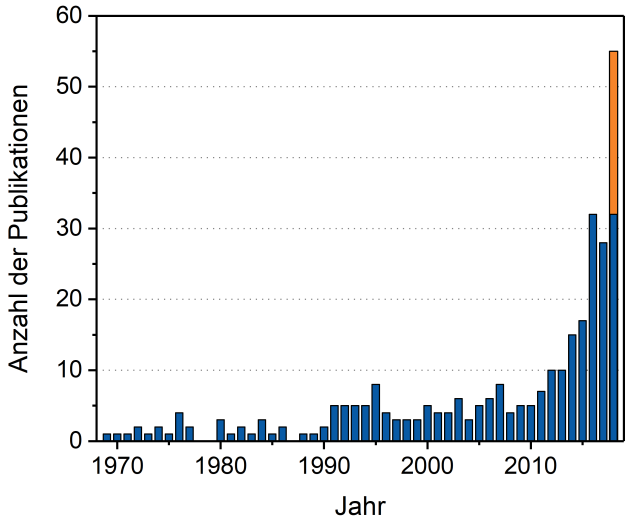
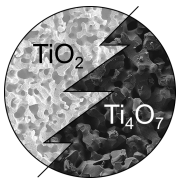


Abbildung 2.9.: Zitationsreport der Publikationen zu Ti_4O_7. Der orange Balken zeigt eine Hochrechnung für das Jahresende 2018.

Während vor 1990 dieses Material hauptsächlich in Arbeiten zur Grundlagenforschung auftauchte, wurde in den 1990ern und 2000ern die Materialeigenschaften mit neuen Analysemethoden und theoretischen Berechnungen detaillierter untersucht und verschiedene Anwendungen im elektrochemischen Bereich getestet. Die sich dabei zeigenden, sehr guten Eigenschaften führten zu einem weiteren Anstieg des Forschungsinteresses. Bestärkt von den sich in den Berechnungen zeigenden Vorteilen für Elektrodenanwendungen von Ti_4O_7 gegenüber den weiteren Suboxiden dieser Serie fokussierten sich diese neuen Forschungsarbeiten darauf, ein phasenreines Produkt zu erhalten.

[44] Erstellt zum Suchwort *Ti_4O_7* mit der entsprechenden Funktion auf der Homepage *Web of Science* am 18. Juli 2018.



Die Phasenreinheit von Ti_4O_7 ist aufgrund der unterschiedlichen, elektrischen Leitfähigkeiten der verschiedenen Suboxide von entscheidender Bedeutung. In Abbildung 2.10 sind die in der Literatur angegebene Werte in Abhängigkeit der Zusammensetzung dargestellt.[45]

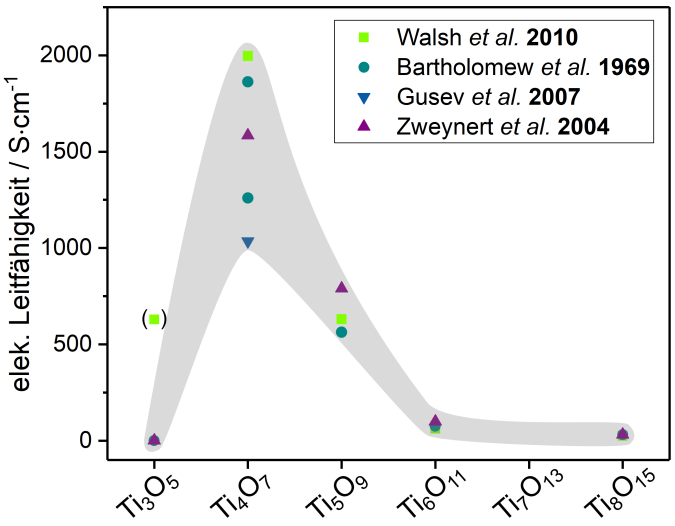


Abbildung 2.10.: Elektrische Leitfähigkeiten der verschiedenen Suboxide der Ti_nO_{2n-1}-Reihe.

Während die Genauigkeit der einzelnen Werte mangels phasenreiner Synthesen sehr fragwürdig ist, was sich auch in den Abweichungen zwischen den einzelnen Quellen zeigt, ist der Trend sehr eindeutig zu erkennen und stimmt mit den theoretischen Berechnungen überein. Ti_4O_7 besitzt eine deutlich höhere Leitfähigkeit als die anderen Suboxide, da es bei Raumtemperatur im Gegensatz zu den anderen Phasen ein entarteter Halbleiter ist und somit eine annähernd metallische Leitfähigkit besitzt. Jede Verunreinigung mit Nebenphasen verringert daher die Performance in den angestrebten Anwendungen als Elektrodenmaterial.

In Anwendungen, in denen bisher das kommerzielle Ebonex eingesetzt wurde, kann durch die Verwendung von reinem Ti_4O_7 eine deutliche Leistungsverbesserung erzielt werden. Gleichzeitig sind die Suboxide aufgrund ihrer hohen Stabilität für viele

[45] Vgl. Walsh u. Wills [2010], Smith u. a. [1998], Bartholomew u. Frankl [1969], Gusev u. a. [2003] und Zweynert u. a. [2004].

neuen Technologien von starken Interesse, wobei die gute Leitfähigkeit eine Grundvorraussertzung darstellt und somit nur Ti_4O_7 für Hochleistungssysteme in Frage kommt.

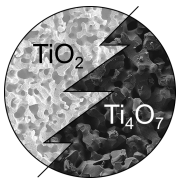
Erste Arbeiten zeigen, dass aufgrund von Titan-Positionen mit geringer Koordination an der Oberfläche von Ti_4O_7 eine starke Ti–S-Bindung ausgebildet wird, die wiederum zur Bindung von Polysulfiden in Schwefel-Batterien führt und dadurch die Zyklisierungsstabilität bei hohen Kapazitäten deutlich verbessert.[46] In Testversuchen zu wiederaufladbaren Zink-Batterien konnte Ti_4O_7 die morphologischen Änderungen während des Zyklisierens verringern, sodass ebenfalls eine deutliche Verbesserung der Zyklisierungsstabilitẗ erreicht wurde.[47] Untersuchungen an Lithium-Sauerstoff-Batterien zeigten auch hier erfolgreich den Einsatz von Ti_4O_7 als Elektrodenmaterial.[48]

Anzumerken ist, dass nicht in allen Arbeiten phasenreines Ti_4O_7 verwendet wurde. Wie im Folgenden diskutiert, ist die Synthese und die Analytik anspruchsvoll und geringe Mengen an Nebenphasen werden daher oft toleriert. Daher ist die Arbeit von Nazar *et al.* von besonderem Interesse für diese Arbeit, da die Phasenreinheit des Materials hinreichend belegt wurde und die darin aufgebaute Testbatterie somit zum Vergleich der erhaltenen Ergebnisse in dieser Arbeit herangezogen werden kann.[49]

2.2.4. Bekannte Ti_4O_7-Synthesemethoden

In den literaturbekannten Synthesen wird fast ausschließlich von TiO_2 oder dessen Präkursoren ausgegangen, welche mit verschiedenen Reduktionsmitteln zu den gewünschten Stöchiometrien reduziert werden. Im Gegensatz zu diesen sogenannten *top-down*-Ansätzen wären auch *bottom-up*-Methoden wie die gezielte Oxidation von metallischem Titan oder die Verwendung von Ti^{3+}-Präkursoren in der Synthese denkbare Herangehensweisen. Die einzige Ausnahme bildet die Arbeit von Z. Ertekin *et al.* , in welcher bei einer elektrochemischen Abscheidung Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduziert und somit direkt das Suboxid gebildet wird.[50]

[46] Vgl. Liang u. a. [2016], Pang u. a. [2014] und Tao u. a. [2014].
[47] Vgl. Li u. a. [2010], Tang u. a. [2012a] und Eyert u. a. [2004b].
[48] Vgl. Kundu u. a. [2015] und Cao u. a. [2017].
[49] Vgl. Kundu u. a. [2015].
[50] Vgl. Ertekin u. a. [2015].



In den ersten Arbeiten von A. Magnéli *et al.* wurden TiO oder Ti verwendet, um TiO_2 zu reduzieren.[51] Auch in späteren Arbeiten wurden immer wieder andere Oxide wie Ti_2O_3 oder metallisches Titan verwendet.[52] Ein großer Vorteil dieser Synthesen ist, dass keine Fremdatome eingesetzt werden und daher kein Aufreinigungsschritt erforderlich ist. Neuere Arbeiten haben hingegen gezeigt, dass auch andere Metalle wie Zr oder Al als Sauerstofffänger verwendet werden können, um TiO_2 zu reduzieren.[53] Im Gegensatz zur Verwendung anderer Titanverbindungen wird in diesem Fall jedoch eine räumliche Trennung der Verbindungen angestrebt und die Reduktion erfolgt über Erhitzen der Reaktanten in einer vakuumierten Ampulle.

In den Arbeiten von J. Mercier *et al.* wurden Ti_4O_7-Einkristalle mit bis zu 18 mm Kantenlänge durch eine chemische Transportreaktion von Ti_3O_5 mit $TeCl_4$ in einer H_2-Atmosphäre, welche mit Wasser verunreinigt war, weshalb eine Oxidation des Ausgangsstoffes erfolgte, erhalten.[54] Dieses Reaktionsverfahren etablierte sich in den 1970ern als gängige Synthese von Ti_4O_7, da weniger Nebenphasen erhalten wurden als bei den vorangegangenen Arbeiten zur Verwendung von Ti als Reduktionsmittel. Das gleiche Transportreagenz wird jedoch auch in neueren Publikationen verwendet, wobei keine genauen Angaben zur Atmosphäre gemacht werden.[55] Da die Gasreinheit sich jedoch deutlich verbessert hat, ist davon auszugehen, dass eine andere Sauerstoffquelle im Gasstrom zur Oxidation verwendet wurde. Alternativ kann die Transportreaktion mit HCl oder NH_4Cl durchgeführt werden.[56]

Neben diesen klassischen Syntheseverfahren der Feststoffreaktion und des Gasphasentransports, gibt es auch einige wenige Veröffentlichugen zur Verwendung von anderen, festen Reduktionsmitteln. Hauf *et al.* beschreiben in ihrer Arbeit die Synthese von Ti_4O_7 durch die Reduktion von TiO_2 mit Hilfe von Si und $CaCl_2$. Allerdings wird als Produkt nicht nur die gewünschte Stöchiometrie erhalten, sondern auch erhebliche Anteile an Ti_3O_5 und Ti_2O_3.[57] Auch die Arbeit von Tomi *et al.* , in welcher der vierfache Überschuss an CaH_2 eingesetzt wurde, um die TiO_2-Nanopartikel zu reduzieren, zeigt, dass viele Nebenreaktionen beteiligt sind und die Phasenzusammensetzung dadurch schwer kontrollierbar ist.[58] Daher sind die in modernen Arbeiten am

[51] Vgl. Andersson u. Magnéli [1956] und Andersson u. a. [1957].
[52] Vgl. He u. a. [1996], bzw. Gusev u. a. [2003] und Harada u. a. [2010].
[53] Vgl. Kitada u. a. [2012] und Wang u. a. [2013].
[54] Vgl. Mercier u. Lakkis [1973] und Since u. a. [1977].
[55] Vgl. Abbate u. a. [1995].
[56] Vgl. Melzer u. Rüscher [1996], Seiwert u. Gruehn [1984] und Watanabe u. a. [2007a].
[57] Vgl. Hauf u. a. [1999].
[58] Vgl. Tominaka u. a. [2011].

meisten verbreiteten Methoden die Verwendung von H_2 in einer Gasphasenreduktion und der Einsatz von Polymeren oder reinen Kohlenstoffen in carbothermalen Reduktionen.

Reduktionsansätze mit H_2 Erste Publikationen zur Reduktion von TiO_2 mit H_2 zeigten nur sehr geringe Reduktionsraten. Selbst nach Reduktionszeiten von 3,5 Tagen bei 1025 °C wurde lediglich eine Zusammensetzung von $TiO_{1,94}$ erreicht.[59] Die phasenreine Synthese von Ti_4O_7 war auf diese Weise nicht umsetzbar. Erst mit der Zunahme der der Gasreinheit durch die Einführung besserer Filter- und Trennmethoden in den 1970er Jahren konnten auch die Reduktionsprozesse verbessert werden.[60] Dadurch ist es in späteren Arbeiten möglich gewesen, zumindest höhere Anteile an Ti_4O_7 in den hergestellten Stoffgemengen zu erhalten.

Durch das Wegfallen eines weiteren Aufarbeitungsschrittes bei der Gasphasenreduktion ist diese in neueren Arbeiten eine sehr verbreitete Reduktionsmethode. Jedoch finden sich teils deutliche Widersprüche in der Literatur bezüglich der genauen Bedingungen. Zum Teil resultiert dies auch aus unzureichender Angabegenauigkeit der exakten Bedingungen. Die Tabellen 2.1 und 2.2 fassen die Angaben einiger Arbeiten zusammen.

Bei der direkten Verwendung von TiO_2-Strukturen hat sich eine Reduktionstemperatur von 1050 °C etabliert. Allerdings variieren sowohl die Reduktionsdauern, als auch die verwendeten Gaszusammensetzungen stark. Ohne eine Angabe der eingesetzten Massen lassen sich die Literaturangaben daher nicht direkt vergleichen. Auch fehlen oft genauere Spezifikationen zu dem eingesetzten TiO_2. Insbesondere die verwendete Modifikation und die Partikelgröße wären aufgrund der zur Reduktion zur Verfügung stehenden Oberfläche essenzielle Informationen.

Zusätzlich gibt es Publikationen mit TiO_2-Vorläufern als Edukt. Hier hat sich noch keine einheitliche Reduktionstemperatur durchsetzen können, zumal zu erwarten ist, dass nach der Umwandlung der Verbindungen zu TiO_2 unterschiedliche Morphologien und Kritallinitäten vorliegen. Da auf eine ausführliche Charakterisierung der Materialien in der Zwischenstufe des gebildeten TiO_2 vor der Reduktion verzichtet wurde, können die Angaben noch weniger verglichen werden, als es bereits bei mit von TiO_2 startenden Reduktionsansätzen der Fall ist.

[59] Vgl. Bursill u. a. [1969].
[60] Vgl. Mercier u. Lakkis [1973].

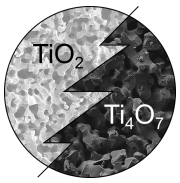


Tabelle 2.1.: In der Literatur aufgeführte H_2-Reduktionsbedingungen für TiO_2.

Startmaterial	**Temperatur (Heizrate)**	**Dauer**	**Gas**	**Quelle**
TiO_2, Pulver	1050 °C (5 K/min)	7 h	60 sccm, 30 % H_2 in N_2	Geng u. Chen [2016]
TiO_2, Nanosphere-Pulver, m=0,5 g	1050 °C (8 K/min)	2 h	100 sccm H_2	Lee u. a. [2018]
TiO_2, Pulver, m=30 g	1050 °C	3 h	1000 sccm NH_3[a]	Tang u. a. [2012b]
TiO_2, Pulver	900 °C	3 h	H_2-Atmosphäre[b]	Choe u. a. [2018]
TiO_2, Nanotubearray	850 °C (5 K/min)	30 min	108 sccm, 16,7 % H_2 in N_2	Geng u. a. [2015][c]
TiO_2, P25-Pulver	1050 °C (5 K/min)	7 h	108 sccm, 16,7 % H_2 in N_2	
TiO_2, Rutil-Pressling	1050 °C	4 h	H_2-Atmosphäre[b]	You u. a. [2016][d]
TiO_2, Nanotube-Pulver,m = 2g	1050 °C	4 h	reine H_2-Atmosphäre	Yao u. a. [2012]
TiO_2, Anatas-NP-Pulver	950 °C	4 h	200 sccm H_2	Li u. a. [2010][e]
TiO_2, Anatas-NP-Pressling	1150 °C	2 h	200 sccm H_2[f]	
TiO_2, Nanotube-Pulver	1050 °C	4 h	H_2-Atmosphäre[b]	Tao u. a. [2014]
TiO_2, Rutil-Pulver	1050 °C	50 min	H_2-Atmosphäre[b]	Chen u. a. [2002]

[a] vorab in NH_3-Zersetzungsofen geleitet, um H_2 zu erzeugen
[b] Angabe ohne Erläuterung
[c] XRD-Daten als Nachweis der Phasenreinheit der P25-Probe fehlen.
[d] Essentielle Menge TiO_2 war noch nachweisbar.
[e] XRD-Daten als Nachweis der Phasenreinheit des Presslings fehlen.
[f] keine separate Angabe zu diesem Ansatz vorhanden

Tabelle 2.2.: In der Literatur aufgeführte H_2-Reduktionsbedingungen mit TiO_2-Vorläufern.

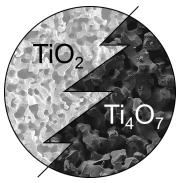
Startmaterial	Temperatur (Heizrate)	Dauer	Gas	Quelle
$Ti(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$, Pulver	900 °C (5 K/min)	5 h	H_2[a]	Davydov [2014]
$H_2Ti_3O_7$, NP-Pulver	950 °C (5 K/min)	6 h	200 sccm H_2	Zhang u. a. [2017][b]
$H_2Ti_3O_7$, Nanorod-Pulver	950 °C (5 K/min)	6 h	200 sccm H_2	
$H_2Ti_3O_7$, Nanowire-Pulver	1050 °C	1-4 h[c]	H_2-Atmosphäre[d]	Han u. Zhang [2008]
Ti-EDTA-Komplex, Suspension	1050 °C	k. A.	H_2-Atmosphäre[d]	Siracusano u. a. [2013]

[a] aus Reaktion von Zn mit H_2SO_4
[b] Geringe Mengen Ti_5O_9 sind in der Nanorod-Probe noch nachweisbar.
[c] Zeit für phasenreines Produkt nicht ersichtlich
[d] Angabe ohne Erläuterung

Insbesondere das häufige Fehlen der Massenangabe gestaltet die Reproduktion all dieser H_2-basierten Reduktionen schwierig. Auch sind genaue Angaben zu dem Ofensystem in Bezug zur eingesetzten Flussrate essentielle Informationen, die jedoch in keiner Publikation erwähnt werden. Dies macht carbothermale Reduktionsansätze in der Literatur oft vergleichbarer.

Carbothermale Reduktionsmethoden In den experimentell einfachsten Ansätzen wird TiO_2, oft in der Form von kommerziell erhältlichen Nanopartikeln, mit unter dem Begriff *carbon black* bekannten Industrieruß, welcher einen sehr hohen Anteil von Kohlenstoff aufweist, vermischt und thermisch in einer sauerstofffreien Atmosphähre umgesetzt.[61] Der Kohlenstoff entzieht dem TiO_2 den zur Verbrennung benötigten Sauerstoff und entsprechend des eingesetzten Stoffverhältnisses wird das Suboxid erhalten. Dieser Prozess kann jedoch auch genutzt werden, um eine Templatierung des Suboxids vorzunehmen. Babic *et al.* infiltrierzen einen Titankomplex

[61] Vgl. Adamaki u. a. [2014a], Adamaki u. a. [2014b] und Zhu u. a. [2013].



in ein Kohlenstoff Cryogel, in welchem erst durch Calcinieren an Luft TiO_2 gebildet wird und anschließend die Reduktion durch Verbrennen des Cryogels in inerter Atmosphäre erfolgt.[62] Die Auswertung der XRD-Daten hat jedoch ergeben, dass durch die Kontaktfläche zwischen TiO_2 und Kohlenstoff eine gewisse Limitierung der Strukturdicken vorliegt und kein einheitlich reduziertes Produkt entsteht, sondern noch TiO_2 nachgewiesen werden konnte. Neuere Arbeiten verbinden die Reduktion durch Kohlenstoff zusätzlich mit der Anwesenheit von inerten Salzen wie NaCl, wobei der dadurch postulierte Vorteil noch nicht eindeutig belegt werden konnte.[63]

Neben diesen Reduktionsmitteln mit sehr hohem C-Anteil können auch Polymere mit funktionellen Gruppen und dadurch höheren Anteilen an Fremdatomen wie Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff verwendet werden. In der Literatur sind viele gängige Polymere wie Polyethylenglykol (kurz: PEG) bzw. Polyethylenoxid (kurz: PEO) bei längeren Ketten oder Polyvinylalkohol (kurz: PVA) als geeignete Kandidaten bekannt.[64] Allerdings ist in keiner dieser Arbeiten phasenreines Ti_4O_7 als Produkt erhalten worden. Das Ergebnis variiert zwischen Substanzgemischen, in denen mehrere der Suboxide enthalten sind, bis hin zu geringen Verunreinigungen des Ti_4O_4 mit Ti_5O_9. Insbesondere in der Arbeit von Toyoda *et al.* werden die Einflüsse der verschiedenen Mischungsverhältnisse zwischen TiO_2 und in diesem Fall PVA, sowie der Umsetzugstemperatur ausführlich auf das erhaltene Produkt beschrieben.

Analog zur Verwendung von Kohlenstoff-Cryogelen als Templat können auch die Polymere eine strukturgebende Funktion besitzen. In den Arbeiten von Hasegawa *et al.* wird einer TiO_2-Monolithsynthese, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, neben dem zur Ausbildung der Monolithstruktur eingesetzten PEO zusätzlich Ethylendiamin zugesetzt.[65] In der anschließenden Calcinierung wurde dann ein Hyridmaterial erhalten, in dem abhängig von der gewählten Temperatur unterschiedliche Ti–O-Verbindungen mit amorphen Polymerresten vorlagen. Auf diese Weise war es möglich, Ti_4O_7-Kohlenstoff-Monolithe mit Makroporen und gleichzeitiger Dotierung mit Kohlenstoff und Stickstoff zu erzielen, was mittels Raman- und XPS-Spektren nachgewiesen wurde. Der unterschiedliche Einfluss von stickstoff- und sauerstoffhaltigen Polymeren wird in der Arbeit von Portehault *et*

[62] Vgl. Babic u. a. [2009].
[63] Vgl. Wang u. a. [2017].
[64] Vgl. Tsumura u. a. [2004], Regonini u. a. [2011], Regonini u. a. [2012] und Ye u. a. [2015a].
[65] Vgl. Hasegawa u. a. [2013] und Hasegawa u. a. [2015].

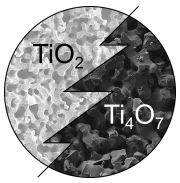
al. ausführlich diskutiert, wobei die Polymere nicht vollständig entfernt wurden, um auch in diesem Fall ein Ti_4O_7-C-Hybridmaterial zu erhalten.[66]

Neben diesen porösen Strukturen wurde auch die Ausbildung von Nanofasern oder Nanopartikeln berichtet. Über das Elektrospinnen können Fasern mit Durchmessern von unter einem Mikrometer erhalten werden. Neben einer Ti-Quelle, welche sowohl aus bereits geformten TiO_2-Nanopartikeln als auch aus Präkursoren wie Alkoxiden oder Salzen bestehen kann, wird eine Polymerlösung benötigt, um eine zur Ausbildung einer durchgängigen Faser benötigten, hohen Viskosität zu gewährleisten. In der Literatur wurden neben PEG auch Polyvinylpyrrolidon (kurz: PVP) und Polyacrylnitril (kurz: PAN) erfolgreich getestet.[67] Für die Synthese der Nanopartikel wurde Ethylenamin verwendet, welches im Laufe der Reaktion kondensiert und so ein Polymernetzwerk formt.[68] Durch Anpassen der Präkursor-Verhältnisse, welche leider nicht exakt angegeben sind, wurden Nanopartikel mit 50-100 nm Durchmesser, einer Oberfläche von 180 m^2/g und einem Kohlenstoffrestgehalt von weniger als 2 % erhalten. Die Phasenreinheit der Ti_4O_7-Partikel wurde in dieser Arbeit aufgrund der geringen Kristallitgrößen von 10-20 nm mittels Rietveld-Verfeinerungen der XRD-Daten überprüft.

Ebenfalls sehr hohe Oberflächen können durch die Verwendung von Kunstharzen erzielt werden.[69] Wei *et al.* erhielten eine Oberfläche von fast 200 m^2/g für ihre mesoporösen Ti_4O_7-Kugeln.[70] Auch die Kombination von einem Polymertemplat mit unreaktiven Substanzen wie Silica (SiO_2), welche in einem Aufarbeitungsschritt nach der Umsetzung entfernt werden, kann durchgeführt werden.[71]

Das Hauptproblem dieser Syntheseansätze liegt an dem nur schwer zu kontrollierendem Dotierverhalten der Polymere. Während in vielen Publikationen der Restgehalt an Kohlenstoff und das Vorliegen von Fremdatomen wie Stickstoff und Schwefel nicht untersucht wird, gehen einige Arbeiten explizit auf die dadurch erhaltenen, positiven Eigenschaften ein. Insbesondere Kohlenstoffreste werden oft als positiv dargestellt, da diese die elektrischen Leiteigenschaften verbessern sollen.[72] Fraglich ist jedoch, ob dies in Anbetracht der intrinsisch bereits vergleichbaren oder sogar

[66] Vgl. Portehault u. a. [2011].
[67] Vgl. Maneeratana u. a. [2014] und Guo u. a. [2019].
[68] Vgl. Kundu u. a. [2015].
[69] Vgl. Mei u. a. [2017].
[70] Vgl. Wei u. a. [2017].
[71] Vgl. Chen u. a. [2018].
[72] Vgl. Portehault u. a. [2011].



höheren Leitfähigkeit von Ti_4O_7 (vgl. Abb. 2.10) nötig ist bzw. die Materialeigenschaften nicht doch sogar verschlechtert. Die Dotierung mit Stickstoff hingegen soll den Bildungsprozess der Scherstrukturen durch eine Verzerrung der in TiO_2 vorliegenden O–Ti–O-Bindungen erleichtern, wodurch die Suboxide bereits bei geringeren Calcinierungstemperaturen erhalten werden sollen.[73] In wie fern das Vorliegen des Stickstoffs jedoch die elektrischen Eigenschaften beeinflusst, wurde nicht diskutiert, jedoch wird gezeigt, dass die erhaltenen Monolithe höhere Leitwerte besitzen als wenn sie aus reinem Kohlenstoff beständen. Das Einbringen von Schwefel wiederum verbessert die Performance einer Ti_4O_7-S-Kathode in Li-S-Batterien, was zeigt, dass der Einfluss der Dotierung immer in direktem Bezug zur angestrebten Anwendung diskutiert werden muss.[74]

Anzumerken ist, dass um Nebephasen vollkommen ausschließen zu können, keine der aufgezeigten Synthese-Methoden geeignet ist. Um ein perfekt definiertes Ti–O–Verhältnis zu erhalten, wäre es nötig, den Sauerstoffpartialdruck über der Probe entsprechend konstant einzustellen und in einem langen Gleichgewichtsprozess die Probe durch Erhitzen an diesen anzupassen. Das Material würde dadurch in die gewünschte Phase gezwungen werden, ohne die Möglichkeit zu haben, Nebenphasen auszubilden. Da dies jedoch experimentell sehr aufwändig wäre, nur geringe Mengen hergestellt werden könnten, das Erreichen des Gleichgewichts zwischen dem Sauerstoff in der Probe und in der Gasphase, welches immer wieder wiederholt werden müsste, bis die gewünschte Stöchiometrie erreicht wird, sehr lange dauern würde und die Phasenreinheit des Produkts immer noch durch den experimentellen Aufbau, insbesondere durch die Bestimmung des Sauerstoffgehalts bestimmt werden würde, ist eine solche Synthese für anwendungsbezogene Materialien wie Ti_4O_7 nicht praktikabel.

Anspruchsvolle Phasenanalytik

Obwohl viele Publikationen zur Synthese von Ti_4O_7 bekannt sind, ist die Analytik der erhaltenen Phasen sehr anspruchsvoll. Wie bereits gezeigt wurde, ist die Phasenreinheit jedoch ein essentieller Punkt, um in elektrochemischen Anwendungen eine hohe Leistung erzielen zu können. Daher ist eine gründliche Aufarbeitung der Analytikdaten maßgeblich für die Entwicklung neuer Ti_4O_7-basierter Technologien.

[73] Vgl. Hasegawa u. a. [2013].
[74] Vgl. Tao u. a. [2014].

Neben den methodenspezifischen Nachweisgrenzen, welche meist im unteren Prozentbereich liegen, lassen sich die strukturell verwandten und in ihren Eigenschaften sehr ähnlichen Phasen in gängigen Phasenanalysetechniken wie XRD und Raman-Spektroskopie kaum unterscheiden. Auch empfindlichere Methoden wie XPS oder ToF-SIMS zur Bestimmung des Ti–O-Verhältnisses eigenen sich nur bedingt, da sie sehr oberflächenempfindlich sind und für verschiedene Titanoxide bekannt ist, dass sie in Luftatmosphäre andere Oberflächenzusammensetzungen zeigen.[75] Durch das Koppeln dieser Methoden mit einem Sputter-Prozess unter inerten Bedingungen könnten jedoch Tiefeninformationen erhalten werden. Aufwendigere Methoden zur Untersuchung der genauen Zusammensetzung wie z.B. EXAFS-Messungen an einer Synchrotronquelle könnten ebenfalls Informationen zum Ti–O-Verhältnis liefern. Bisher gibt es jedoch keine Veröffentlichungen mit solchen Messungen. Die Aufklärung der Zusammensetzung hilft zudem nur bedingt bei der Phasenanalyse, da insbesondere der Sauerstoffgehalt durch Kontaminationen sehr leicht verfälscht werden kann, und demnach die hohe Empfindlichkeit der Methoden eine ebenso genaue Probenpräparation bedingt, was meist bereits an der Reinheit des Ti-Präkursors und den gewählten Laborbedingungen scheitert. Beide Punkte können zwar einfach verbessert werden, im Hinblick auf die gewünschten Anwendungen wird der damit verbundene, enorme wirtschaftliche Mehraufwand jedoch nicht gerechtfertigt.

In der Literatur wird daher vor allem die Auswertung der XRD-Daten verwendet, um die Phasenzusammensetzung zu bestimmen. In Abbildung 2.11 sind die Referenzkarten (s. Tab. A.7 für die PDF-Nummern) der verschiedenen Suboxide dargestellt. Es zeigt sich, dass lediglich zwei separiert liegende Reflexe[76] eine hinreichende Verschiebung zeigen, um eine Unterscheidung den verschiedenen Suboxiden treffen zu können. Dies macht geringe Schrittweiten bei den Messungen und eine hohe Datenqualität zu Grundvoraussetzungen.

Durch die Superposition der einzelnen Signale der verschiedenen Phasen tritt eine geringe Verunreinigung jedoch lediglich als Schulter oder asymmetrische Form des Reflexes auf. Besonders bei kleinen Kristalliten führt dies zu einem Problem, da durch die Verbreiterung der Reflexe keine fundierte Aussage mehr getroffen werden kann. In der Literatur wird somit von einem phasenreinem Produkt gesprochen, wenn alle Reflexe der identifizierten Phase zugeordnet werden können, also keine

[75] Vgl. . Shm u. Lazarus [1979] und Shvab u. a. [2017].

[76] Die Bennenung bezieht sich auf die in der Referenzkarte von Ti$_4$O$_7$ angegebenen Ebenen. Insbesondere die Phasen mit hohen n-Werte weichen in ihren Bennennungen ab.

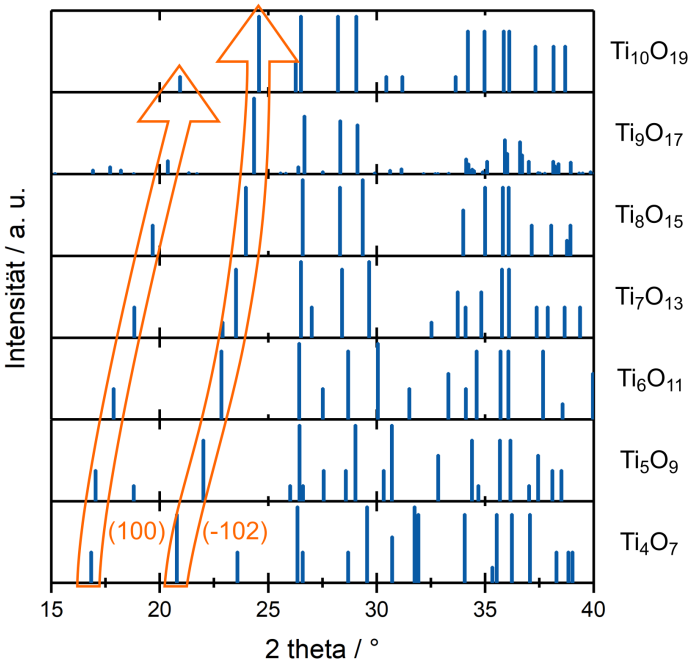


Abbildung 2.11.: Reflexpositionen der verschiedenen Ti_nO_{2n-1} Suboxide laut der Referenzen.

Fremdreflexe zu erkennen sind, und gleichzeitig alle erwarteten Reflexe zu erkennen sind, wobei letzteres Argument nicht in allen Publikationen beachtet wird.[77] Je nach verwendetem Gerät und Probenvorbereitung bedeutet dies jedoch, dass Fremdphasen mit einem Massenanteil von unter 3 $\%_m$ auch im Idealfall nicht erfasst werden können.

Da in der Intensität sehr geringe Schultern und Reflexverbreiterungen nur in einer detaillierten Analyse erfasst werden können, wird in dieser Arbeit das Verfahren der Rietveld-Verfeinerung (s. Abschnitt 4.1.1) verwendet. Bei mit bloßem Auge zu erkennende Verunreinigungen wurde so der Anteil der Nebenphase im Gemisch bestimmt. Um auch bei augenscheinlich sauberen Proben geringe Nebenphasenanteile ausschließen zu können, wurden auch diese Proben mit den entsprechend in Frage kommenden Verunreinigungen als Option angepasst.

[77] Vgl. Maragatha u. a. [2016] und Maragatha u. a. [2017].

Problemstellen in der Literatur

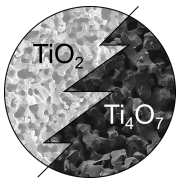
Trotz der hohen Anzahl an Publikationen eignen sich nur eine sehr begrenzte Zahl zur Reproduktion oder als Ausganspunkt für Weiterentwicklungen. Ein sehr großes Problem sind neben den bereits angesprochenen, fehlenden Informationen in der experimentellen Vorgehensweise eine unzureichende Aufarbeitung der Analytikdaten. Zwar werden in allen den bisher genannten Publikationen in gewissen Mengen Ti_4O_7 hergestellt, jedoch kann in den meisten Fällen nicht von einem phasenreinem Produkt ausgegangen werden.

Dies kann unter anderem daran liegen, dass die Einflüsse der in der Reaktion vorliegenden Substanzen nicht eindeutig identifiziert werden. In der Arbeit von Takeuchi *et al.* [78] wird die Reduktion des TiO_2 in Anwesenheit von Polyvinylpyrrolidon, einer Kohlenstoffmatrix und metallischem Titan in Ar-Atmosphäre durchgeführt. Alle vier Komponenten können als Reduktionsmittel dienen und es wird nicht eindeutig geklärt, was diese Rolle übernimmt. In der Arbeit von Duma *et al.* [79] wird im Experimentalteil kein Reduktionsmittel genannt, jedoch im Anschluss nicht nur die Synthese von Ti_4O_7 auf einer TiO_2-Oberfläche, sondern auch die Synthese von phasenreinem Ti_4O_7 beschrieben. Aufgrund der schlechten Bildqualität der XRD-Daten lassen sich diese Schlussfolgerungen nicht überprüfen.

Selbst bei guter Bildqualität und ausreichender Qualität der Messdaten lässt sich teilweise keine fundierte Aussage zu der Phasenzusammensetzung treffen, da die XRD-Daten entweder ohne Referenz gezeigt werden[80] oder die Daten unzureichend skaliert sind.[81]

In vielen Arbeiten hingegen werden die vorliegenden Nebenphasen klar benannt, jedoch wird deren Einfluss auf die Eigenschaften der Probe selten diskutiert.[82] Dass dies insbesondere bei elektrischen Messung zu erheblichen Fehlern führen kann, zeigt der direkte Vergleich der Materialeigenschaften (vgl. Abb. 2.10). Auch wenn teils sehr gute Ergebnisse erhalten werden, sollte phasenreines Ti_4O_7 eine weitere Optimierung erlauben.

[78] Vgl. Takeuchi u. a. [2017].
[79] Vgl. Duma u. a. [2018].
[80] Vgl. Maragatha u. a. [2017].
[81] Vgl. Guo u. a. [2019].
[82] Vgl. Tao u. a. [2014], Lacnjevac u. a. [2013] und Ye u. a. [2015b].



3. Theoretische Grundkonzepte der Synthesen

3.1. TiO_2-Monolithsynthese

3.1.1. Titan-Komplexe

In der verwendeten Monolithsynthese werden Titan-Komplexe zur Verringerung der Hydrolysegeschwindigkeit in der Sol-Gel-Reaktion verwendet. Ti^{4+} besitzt eine d^0-Elektronenkonfiguration, was für eine Bevorzugung der tetraedrischen Koordination spricht. Dies ist bei Verbindungen mit stark polarisierten Bindungen wie z. B. in $TiCl_4$ auch der Fall. Für Titan-Alkoxide wie $Ti(OPr)_4$ wird hingegen die Bildung von Oligomeren zur Erhöhung der Ligandenzahl beobachtet.[83] Durch den induktiven +I-Effekt der Alkylkette wird die Bindung zwischen Titan und Sauerstoff weniger stark polarisiert. Die für die Monolithsynthese relevanten Komplexe zeigen somit genauso wie Ti^{3+}-Komplexe ein oktaedrisches Ligandenfeld.

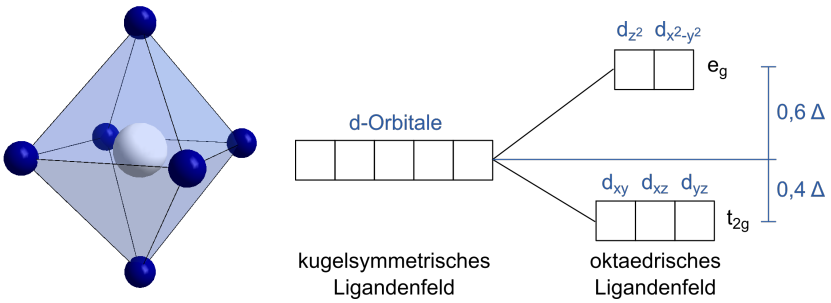
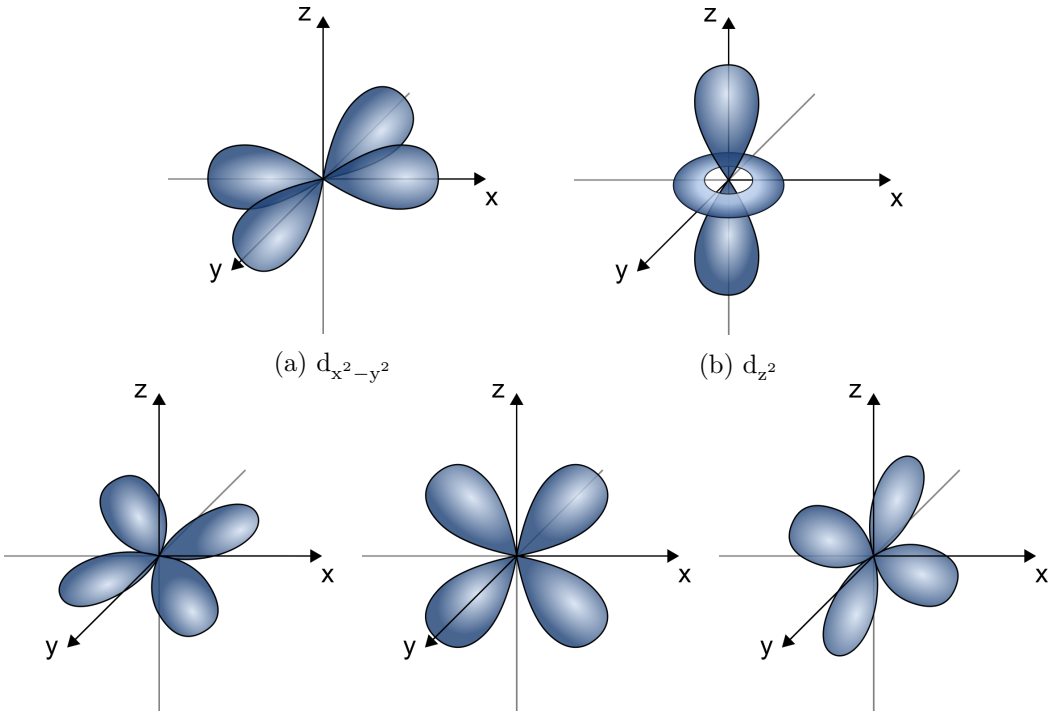


Abbildung 3.1.: Oktaedrische Koordinationsspäre (a) und korrespondierende Ligandenfeldaufspaltung (b).

In einem Oktaeder wird das Zentralatom wie in Abbildung 3.1a dargestellt von sechs Liganden umgeben. Im Ligandenfeld spalten sich dadurch die ansonsten entartet vorliegenden d-Orbitale in die e_g- und t_{2g}-Orbitale auf. Dies resultiert im Allgemeinen

[83] Vgl. Bradley u. Holloway [1968].

aus der elektrostatischen Abstoßung der d-Elektronen und des freien Elektronenpaars des Liganden. Die e_g-Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} werden energetisch angehoben, da diese direkt auf die Liganden zeigen und somit eine starke Abstoßung erfahren. Die zwischen den Achsen liegenden Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yx} werden zur Energieerhaltung abgesenkt. Die entsprechenden Orbitale sind in Abbildung 3.2 dargestellt.



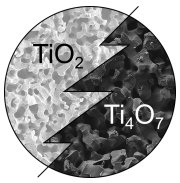
(a) $d_{x^2-y^2}$ (b) d_{z^2}

(c) d_{xy} (d) d_{xz} (e) d_{yz}

Abbildung 3.2.: Darstellung der auf den Achsen liegenden e_g- (oben) und dazwischen liegenden t_{2g}-Obitale (unten).

$Ti(OPr)_4$ zeigt einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 2,95.[84] Ohne weitere Liganden liegt somit $Ti_3(OPr)_{12}$ vor, welches aus drei flächsenverknüpften Oktaedern aufgebaut ist. Insgesamt sechs Sauerstoffe dienen somit als Brückenkopf. Durch die Verwendung von PrOH in der Reaktion ist zu erwarten, dass die Koordinationsphäre durch diese vervollständigt wird und somit keine Brückenliganden mehr vorliegen. Daher ist in dieser Arbeit bis auf in wenigen Ausnahmen immer ein monomerer Komplex dargestellt.

[84] Vgl. Bradley u. Holloway [1968].



Durch die Zugabe von Chelatliganden wie dem in der Reaktion eingesetzten EAA soll die Reaktivität des Titan-Komplexes in der Sol-Gel-Reaktion herabgesenkt werden. Während $Ti(OPr)_4$ bei Kontakt mit Wasser sofort TiO_2 bildet, soll die Hydrolysegeschwindigkeit soweit verringert werden, dass der langsame Prozess der spinodalen Entmischung zur Bildung der Monolithstruktur ablaufen kann. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Chelat-Bindung im Gegensatz zu der Bindung zu den Alkoxiden durch Wasser nicht hydrolysiert werden kann. Das Titan-Zentrum wird somit gleichzeitig elektronisch durch die Sauerstoffe stabilisiert und sterisch durch den Ligandrest abgeschirmt. In der Literatur sind bereits Komplexe aus $Ti(OEt)_4$ und dem zu EAA strukturell verwandten Acetylacetonat untersucht worden.[85] In dieser Arbeit zeigte sich, dass der untersuchte $[Ti(OEt)_3acac]$-Komplex als Monomer mit lediglich 5 Liganden eine bipyramidale Struktur besitzt und zur Vervollständigung des Oktaeders Dimere mit Ethoxiden als Brückenliganden bildet. Außerdem wurde gezeigt, dass Alkoxid-Reste sehr leicht austauschbar sind.

In dieser Arbeit wurden neben dem sterisch anspruchsvollerem EAA Nitrat-Anionen als zusätzlicher Ligand eingesetzt. Obwohl ein ähnliches Verhalten zu erwarten ist, wurden umfängliche Analysen durchgeführt, um die Struktur und Zusammensetzung der gebildeten Komplexe zu untersuchen und dadurch ein besseres Verständnis für die auf molekularer Ebene ablaufenden Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten des Sols verstehen zu können (siehe Kap. 3.1.1). Erst dadurch war es möglich, weitere Anpassungen der Porenstruktur sowohl auf Ebene der Makroporen als auch der Mesoporen zu erzielen.

3.1.2. Sol-Gel-Chemie

Die Sol-Gel-Chemie ist eine weit verbreitete Methode zur Darstellung von nichtoxidischen, anorganischen oder hybriden Materialien. Sie beruht im Wesentlichen auf der Hydrolyse eines geeigneten Präkursors und der Kondensation der entstehenden Spezies. Da beide Reaktionen durch viele Parameter wie Konzentration, pH-Wert oder Temperatur beeinflusst werden können, eignet sich dieser Ansatz besonders gut zur Herstellung von Nanomaterialien. In Abbildung 3.3 ist der grundsätzliche Prozess dargestellt.

[85] Vgl. Leaustic u. a. [1989].

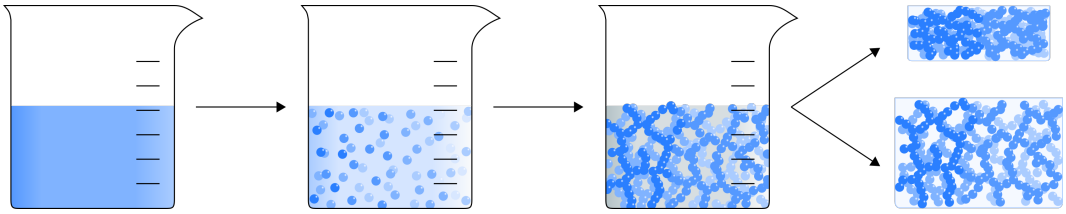
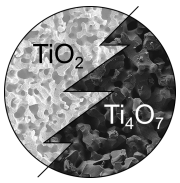


Abbildung 3.3.: Schematischer Ablauf des Sol-Gel-Prozesses.

Ausgehend von einer homogenen Lösung der Präkusoren bilden sich durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen kolloidale Teilchen. Aus diesem Sol wird durch weitere Kondensationen ein durchgängiges Netzwerk, das sogenannte Gel, aufgebaut. Je nach Trocknungsmethode kann dieses in ein Xerogel oder ein Aerogel überführt werden. Durch einfaches Abdampfen des Lösemittels fällt ein Teil der porösen Struktur zusammen und ein Xerogel wird erhalten (s. Abb. 3.3, Darstellung rechts oben). Soll hingegen der gesamte Porenraum erhalten bleiben und somit ein Aerogel gebildet werden, muss eine überkritische Trocknung durchgeführt werden.

Als Präkusoren eignen sich eine Vielzahl von Verbindungen, wobei Halogenide und Alkoxide die gängigsten sind. Wie auch in dieser Arbeit können neben dem Lösemittel und einem Hydrolysestarter, meist Wasser, noch weitere Reagenzien zugeführt werden. Durch die Zugabe von strukturdirigierenden Substanzen wie Tensiden und Polymeren kann die Morphologie der erhaltenen Substanz beeinflusst werden. So werden Polymere häufig zur Einführung einer Porosität und zur Erhöhung der Oberfläche verwendet. Auf diese Weise können auch Hybridmaterialien hergestellt werden oder Dotierungen erzielt werden.

In dieser Arbeit werden die zuvor beschriebenen Titan-Komplexe als Präkusor und Wasser für die Hydrolyse verwendet. Mit Hilfe der verschiedenen Liganden kann die Hydrolyse-Geschwindigkeit sehr genau eingestellt werden. Durch das Abspalten von PrOH entstehen Ti–OH-Bindungen, welche ohne weitere Kontrollen unter Abspaltung von Wasser oder Propanol sehr schnell kondensieren. Die ablaufenden Reaktionen sind in Abbildung 3.4 vereinfacht für Ti(OPr)$_4$ anhand einer Bindung dargestellt. Dieser Prozess würde weiter ablaufen, bis alle Bindungen umgesetzt sind und TiO$_2$ vorliegt.



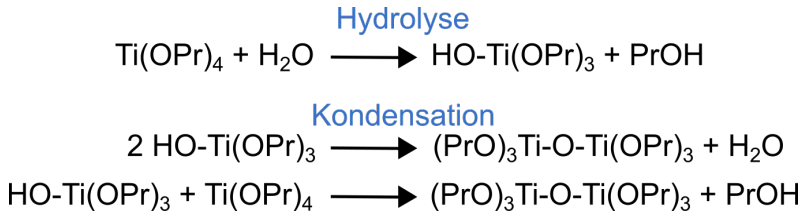


Abbildung 3.4.: Die grundliegenden Reaktionen des Sol-Gel-Prozesses am Beispiel von Ti(OPr)$_4$: Durch die Hydrolyse mit Wasser werden Ti–OH-Bindungen erhalten, welche in den folgenden Kondensations-Reaktionen zur Bildung von Ti–O–Ti-Bindungen führen.

3.1.3. Spinodale Entmischung

Die spinodale Entmischung beschreibt das Aufteilen eines homogenen Systems in zwei oder mehrere Phasen. Im Gegensatz zur klassischen Entmischung ist die Separation nicht durch Keimbildung und -wachstum bestimmt, sondern tritt gleichmäßig im gesamten System auf. Dadurch können sehr feine, homogene Strukturen erreicht werden, wie es im Fall der Monolithstrukturen gewünscht ist.

Grundvoraussetzung ist das Vorliegen einer Mischungslücke im betrachteten System, wie in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Grenze der Mischungslücke wird dabei durch die Binodale oder Coexistenzkurve gebildet. Überschreitet das System diese Linie, beginnt die Phasenseparation.

Betrachtet man die freie Energie G bei der Temperatur T_1, die unterhalb des kritischen Punkts liegt, so lässt sich der Bereich der spinodalen Entmischung erkennen. Liegt eine Zusammensetzung im Bereich der Spinodalen, so zeigt eine Tangentenkonstruktion, dass bereits minimale Fluktuationen zu einer Verringerung der freien Energie führen. Im Bereich der Bimodalen hingegen würde sich die Energie erstmals erhöhen, sodass eine thermodynamische Barriere für die Entmischung vorliegt. Graphisch zeigt sich dieser Unterschied an der Krümmung der Kurven: im Bereich der Spinodalen ist die zweite Ableitung der freien Energie negativ, bei der Binodalen positiv.

Mangels thermodynamischer Barriere findet die Nukleation bei der spinodalen Entmischung ungehindert und homogen im gesamten System gleichzeitig statt. Dies wird in der Monolithsynthese zur Erzeugung der Makroporenstruktur genutzt. Statt die Phasenseparation vollständig ablaufen zu lassen, wird durch Voranschreiten der

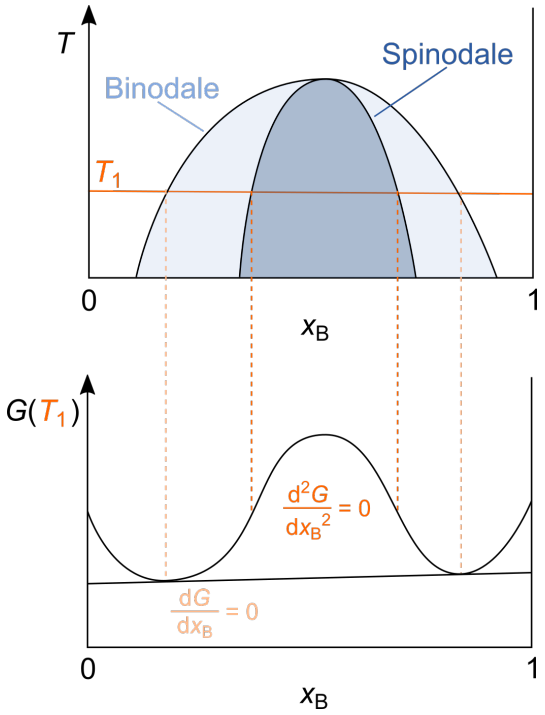


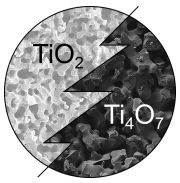
Abbildung 3.5.: Phasendiagramm mit Mischungslücke (oben), sowie der Verlauf der freie Enthalpie bei der Temperatur T_1.

parallel stattfindenden Sol-Gel-Reaktionen zu einem gewissen Zeitpunkt der Sol-Gel-Übergangspunkt erreicht und die Separation durch Bildung des Feststoffes gestoppt.

3.2. Reduktionsprozess von TiO_2 zu Ti_4O_7

In dieser Arbeit wurde Wasserstoff als Reduktionsmittel verwendet. Somit wurde eine klassische Gasphasenreduktion bei hohen Temperaturen ausgewählt. Ziel war es, Ti_2 selektiv zu Ti_4O_7 zu reduzieren. Durch die verwandten Suboxide mit sehr ähnlicher Zusammensetzung mussten die Reaktionsbedingungen sehr genau eingestellt werden, um die Bildung von Nebenphasen zu vermeiden.

Formal lief die in Abbildung 3.6 dargestellte Reaktion statt.



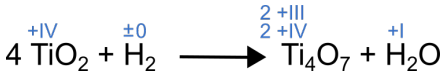
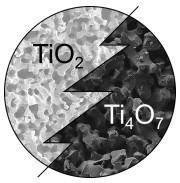


Abbildung 3.6.: Reaktionsgleichung der Reduktion von TiO_2 zu Ti_4O_7 mit H_2 als Reduktionsmittel.

Damit einher geht eine Umstrukturierung der Kristallstruktur, in der die charakteristischen Scherebenen gebildet werden. In der Literatur finden sich wenige Untersuchungen des genauen Ablaufs.

Daher war ein Ziel dieser Arbeit, den Reduktionsprozess ausführlich durch systematische Studien verschiedener Einflussgrößen zu untersuchen. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 6.2.3 im Zusammenhang mit theoretischen Berechnungen zum Bildungsmechanismus der Scherstruktur und im Vergleich zu Literaturdaten diskutiert.



4. Spezifische Aspekte der Analysemethoden

4.1. Phasenanalyse

4.1.1. Röntgendiffraktion XRD

Die Röntgendiffraktion (engl.: X-ray diffraction, kurz: XRD) dient der Analyse von kristallinen Strukturen mit Hilfe von Beugungsphänomenen von Röntgenstrahlen an sogenannten Netzebenen. Diese Methode geht auf die 1912 von Max von Laue durchgeführten Experimente und die theoretischen Arbeiten von William Lawrence und William Henry Bragg zur Auswertung und Interpretation der erhaltenen Daten zurück.[86] Da diese sehr weit verbreitete Methode in jeder chemischen Grundausbildung behandelt wird, soll im Rahmen dieser Arbeit lediglich auf spezifische Feinheiten näher eingegangen werden. Für einen allgemeinen Überblick zur Methode wird auf gängige Literatur verwiesen.[87]

Phasenanalyse mittels Rietveld-Verfeinerungen

Die von Hugo M. Rietveld 1966 erstmals vorgestellte und in den folgenden Jahren weiter entwickelte Methode der ganzheitlichen Anpassung von XRD-Daten ist heute ein gängiges Verfahren zur genauen Phasenanalyse.[88] Dabei wird ausgehend von den kristallographischen Daten der untersuchten Substanz ein Diffraktogramm berechnet, welches mit den tatsächlichen Messwerten verglichen wird. Durch Anpassen der hinterlegten Strukturparameter wird die minimale Abweichungen zwischen den beiden Datensätzen gesucht. Dadurch ist es möglich, genaue Informationen zu Kristallitgrößen, Phasenzusammensetzungen, Besetzungswahrscheinlichkeiten und internen Verspannungen im Kristall zu erhalten. Jedoch muss beachtet werden, dass

[86] Vgl. Bragg u. Bragg [1913].
[87] Vgl. z. B. Spieß u. a. [2009]
[88] Vgl. Rietveld [2010], Spieß u. a. [2009], Rietveld [1969] und Rietveld [1967].

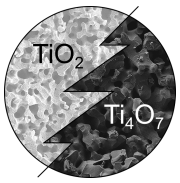
diese rein mathematische Herangehensweise immer nochmals auf die chemische und physikalische Plausibilität überprüft werden muss.

Rietveld-Verfeinerungen wurden in dieser Arbeit durchgeführt, um die Kristallitgrößen bestimmen zu können, da die Scherrer-Gleichung (s. Gl. A.1) nur für kleine Kristallite ($d_{\mathrm{cryst}} < 100$ nm) zuverlässige Ergebnisse liefert. Zusätzlich ist mit dieser Methode die Möglichkeit gegeben, die Probenzusammensetzungen bei Vorgabe der enthaltenen Phasen zu bestimmen. Durch die geringen Unterschiede der Signale der verschiedenen Suboxide ist eine Rietveld-Verfeinerung zudem von Nöten, um auch geringe Mengen an Nebenphasen ausschließen zu können. Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass die grundsätzliche Nachweisgrenze bei XRD-Messungen bei etwa 3 $\%_m$ liegt.

Es wird darauf hingewiesen, dass nach Optimierung eines Parameters in der Verfeinerung generell alle bis dahin bereits optimierten Parameter erneut angepasst werden müssen. Die sich dadurch ergebenden Schleifen wurden wiederholt, bis das Minimum der Abweichung gemessen an dem Korrelationparameter χ^2 erreicht wurde. Um alle erhaltenen Daten vergleichen zu können und statistische Fehler zu vermeiden, wurden die Parameter der Anpassungen für alle Proben zwingend in der gleichen Reihenfolge optimiert. Insbesondere die Reihenfolge der Parameter zur Anpassung der Reflexform haben eine erheblichen Einfluss auf das Ergebnis. Bei Testversuchen wurde eine Standardabweichung zwischen in verschiedenen Reihenfolgen angepassten Datensätzen der gleichen Messdatei bei gleichen Parametern für die Atompositionen und der Einheitszelle von 40 % erhalten. Für die Reflexform wurde eine pseudo-Voigt-Form nach Thompson, Cox und Hastings[89] (s. Gl. 4.1) angenommen. Sie beschreibt den Reflex als eine Überlagerung einer Gaußschen Normalverteilung, deren Anteil durch Defekte und Verspannungen im Kristall, aber auch durch instrumentelle Fehler hervorgerufen wird, und einer Lorentzfunktion (s. Gl. 4.1), wobei sich die Halbwertsbreite anhand von Gleichung 4.2 und der Gewichtungsfaktor durch Gleichung 4.3 bestimmen lassen. Die Berechnung des Gewichtungsfaktors über die Halbwertebreite wird damit begründet, dass diese physikalisch sinnvollen Größen und Effekten zugesprochen werden kann und damit besser nachvollziehbar ist. Der Hintergrund wurde mit Hilfe einer Polynomfunktion des 6. Grades angepasst.

$$f_{pseudoVoigt} = (1 - \eta) \cdot \Gamma_G + \eta \cdot \Gamma_L \tag{4.1}$$

[89] Vgl. Thompson u. a. [1987].



wobei für die Halbwertsbreite Γ gilt:

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2,69269 \cdot \Gamma_G^4 \cdot \Gamma_L + 2,42843 \cdot \Gamma_G^3 \cdot \Gamma_L^2 + 4,47163 \cdot \Gamma_G^2 \cdot \Gamma_L^3 + 0,07842 \cdot \Gamma_G \cdot \Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0,2} \tag{4.2}$$

und der Gewichtungsfaktor η berechnet wird über:

$$\eta = 1,36603 \cdot \frac{\Gamma_L}{\Gamma} - 0,47719 \cdot (\frac{\Gamma_L}{\Gamma})^2 + 0,11116 \cdot (\frac{\Gamma_L}{\Gamma})^3 \tag{4.3}$$

mit	$f_{pseudoVoigt}$	=	Beschreibung einer Kurvenform mit pseudo-Voigt-Verlauf
	η	=	Gewichtungsfaktor
	Γ	=	Halbwertsbreite
	Γ_G	=	Halbwertsbreite des Gauss-Anteils
	Γ_L	=	Halbwertsbreite des Lorenz-Anteils

Im Folgenden wird die eingesetzte Anpassungsroutine beschrieben, die ausgewählt wurde, da sie bei den Testversuchen die besten Anpassungswerte erzielte.

Als erstes wurde immer der Hintergrund, der Nullwert des Geräts und die Skalierung der Messdaten freigegeben. Nach deren Optimierung wurden die Parameter der Einheitszelle angepasst. Da alle Suboxide eine trikline Kristallstruktur besitzen, in der alle Basisvektoren unterschiedliche Größen besitzen und alle Winkel ungleich 90° oder 120° sind, wurden alle Werte angepasst. Anschließend wurden die Atompositionen in Zusammenspiel mit den Einheitszellenparametern optimiert. Da diese durch die fehlende Symmetrie viele Parameter beinhaltet, wurden erst alle Positionen abwechselnd mit der Einheitszelle verfeinert und anschließend eine Schleife zur Korrektur der bereits optimierten Atompositionen durchgeführt. Mehrmaliges Anpassen des gleichen Datensatzes zeigte, dass an dieser Stelle nicht immer die gleichen Werte für die minimale Abweichung gefunden wurden. Dadurch ergeben sich leichte Variationen der später erhaltenen Werte für die Kristallitgröße und Spannung innerhalb des Systems. Tests über fünfmaliges Anpassen eines Datensatzes ergaben

für die Kristallitgröße eine Standardabweichung von 10 % und für den Spannungsparameter eine Standardabweichung von 18 %. Die Besetzung der Atompositionen wurde nicht angepasst, da diese ausschließlich zu Minimalabweichungen (Besetzung $0,99 < B < 1,01$) oder physikalisch nicht sinnvollen Werten (Besetzung $B > 1,3$) führte. Zur Anpassung der Reflexform wurde zuerst der Parameter Y freigegeben, der die Halbwertsbreite der Reflexe über den Gauß-Anteil des Reflexes maßgeblich beeinflusst und dadurch starken Einfluss auf die bestimmte Kristallitgröße hat. Im Anschluss wurde der Lorentz-Anteil der Reflexform mittels des Parameters V angepasst. Nach Optimierung dieser beiden Parameter wurden die Parameter U, welcher den Anteil der durch Verspannung hervor gerufenen Reflexverbreiterung anpasst, und X überprüft, wobei diese meist nur sehr kleine Werte aufwiesen und die Anpassung nur unwesentlich verbessert wurde.

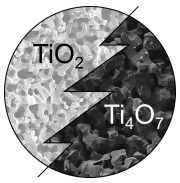
Im Fall von mehreren Phasen in der Probe wurden zuerst Hintergrund und Nullwert angepasst und anschließend die Skalierung aller Phasen. Im Anschluss wurde die prominenteste Phase angepasst wie beschrieben. Alle weiteren Phasen wurden dann analog behandelt. Im Fall von als phasenrein beschriebenen Proben wurde eine zusätzliche Anpassung mit nur der enthaltenen Phase als Option durchgeführt, da grundsätzlich bessere Anpassungsergebnisse erhalten wurden, wenn nur eine Phase in der Probe als Option vorgegeben wurde.

4.2. Porenanalyse

4.2.1. Quecksilberporosimetrie MIP

Die Quecksilberporosimetrie (engl.: mercury intrusion porosimetry, kurz: MIP) ist eine gängige Charakterisierungsmethode poröser Stoffe. Sie beruht auf der Annahme, dass Quecksilber die Probenoberfläche nicht benetzt und somit Druck ausgeübt werden muss, um die als Zylinder angenommenen Poren zu füllen. Über die Washburn-Gleichung kann der gemessene Druck in Relation zum Porendurchmesser gesetzt werden. Da es sich um eine Standardmethode handelt, soll an dieser Stelle nicht weiter auf die theoretischen Grund- und Messprinzipien eingegangen werden.[90]

[90] Siehe für weitere Informationen z. B. Webb u. a. [1997].



Durch die für sehr kleine Poren benötigten, sehr hohen Drücke findet oft eine Deformation der Probe statt, sodass Messungen im Bereich der Mesoporen oft mit hohen Fehlern verbunden sind oder Mesoporen prinzipiell nicht erfasst werden. Im Fall der in dieser Arbeit hergestellten Proben ist jedoch eine hinreichende mechanische Stabilität geboten, dass auch eine vollständige Erfassung der Mesoporen möglich war, wie der Vergleich mit Physisorptionsdaten beweist.

Dies führt jedoch zu einem Problem bezüglich der Bestimmung des Makroporendurchmessers. Die zur Auswertung der Rohdaten verwendete Gerätesoftware gibt unter Annahme von zylindrischen und Schlitzporen drei Porendurchmesser an: den durchschnittlichen, sowie den modalen Porendurchmesser und den Median. Diese stimmen jedoch oft nicht mit den tatsächlich vorliegenden Makroporen überein.

Der durchschnittliche Porendurchmesser wird je nach Makroporendurchmesser zwischen 15 nm und 30 nm angegeben. In diesem Bereich existieren in der Probe jedoch keinerlei Poren. Der Median ist definiert als der Porendurchmesser, bei dem die Hälfte des Gesamtporenvolumens erreicht wird. Da zum Gesamtporenvolumen die Mesoporen auch beitragen, unterschätzt dieser Wert grundsätzlich den tatsächlichen Makroporendurchmesser. Die Angabe des modalen Werts, also dem Messpunkt mit dem höchsten Porenvolumenbeitrag, stimmt meist sehr gut mit den in elektronenmikroskopischen Bildern beobachteten Poren überein. Für einige Proben jedoch liegt dieser Wert im Bereich der Mesoporen, weshalb dann keine Informationen zu den Makroporen erhalten werden und nicht alle Proben somit beschrieben werden können.

Alle drei Standardangaben können daher nicht als Maß für den Makroporendurchmesser der in dieser Arbeit untersuchten Proben verwendet werden. Daher wurde eine eigene, für alle Proben konsistente Methode angewandt.

Bestimmung des Makroporendurchmessers d_{macro}

Zur Bestimmung des Makroporendurchmessers d_{macro} wurden alle Porenradien berücksichtigt, deren Durchmesser im Bereich der Makroporen liegt (d >50 nm) und deren relativer Anteil am Porenvolumen über 1 % liegt. Das zweite Kriterium wurde eingeführt, um Messartefakte zu vernachlässigen. Die gemittelten Porendurchmesser d_n werden dann mit den entsprechenden Anteil x_n am Gesamtvolumen multipliziert

und die Summe der Produkte durch den Anteil der berücksichtigten Durchmesser am Gesamtvolumen geteilt (vgl. Gl. 4.4).

$$d_{macro} = \frac{\sum_{n=1}^{N} d_n \cdot x_n}{\sum_{n=1}^{N} x_n} \tag{4.4}$$

mit	d_{macro}	=	Makroporendurchmesser des Monolithen
	d_n	=	Porendurchmesser
	x_n	=	Anteil am Gesamtporenvolumen von Porendurchmesser d_n

Durch die für die Monolithe typische asymmetrische Verteilung der Porendurchmesser mit einem flachen Auslaufverhalten hin zu kleineren Makroporendurchmesser ergibt sich durch diese Methode immer ein etwas kleinerer Makroporenradius als der Modalwert der Verteilung. Mit dieser Methode werden die kleineren Durchmesser genauso stark gewichtet wie die größeren im Gegensatz zum Beispiel zur Definition des Makroporendurchmessers über den Wendepunkt des Porenvolumenanstiegs, da der Porenradius in das Porenvolumen quadratisch eingeht und demnach größere Poren stärker gewichtet werden. Zur Veranschaulichung sind die drei Werte in Abbildung 4.1 nochmal im Kontrast zu den mittels der Software bestimmten Angaben für eine typischen Makroporenverteilung in einem TiO$_2$-Monolithen dargestellt.

4.2.2. Physisorption

Physisorptionsmethoden werden im Allgemeinen zur Untersuchung von Meso- und Mikroporen, sowie zur Bestimmung und Charakterisierung der Probenoberfläche verwendet. Als Standardmessungen haben sich durch die einfache Temperatureinstellung mittels flüssigen Stickstoffs N$_2$-Isothermen etabliert, wobei die Empfehlung der IUPAC-Experten mittlerweile die Verwendung von Argon oder CO$_2$ im Fall der Mikroporen vorsieht.[91] In dieser Arbeit wurden sowohl Argon, als auch N$_2$ als Adsorbtiv verwendet und die erhaltenen Daten verglichen (s. Abb. 5.15).

[91] Vgl. Maaz u. a. [2015] und Webb u. a. [1997].

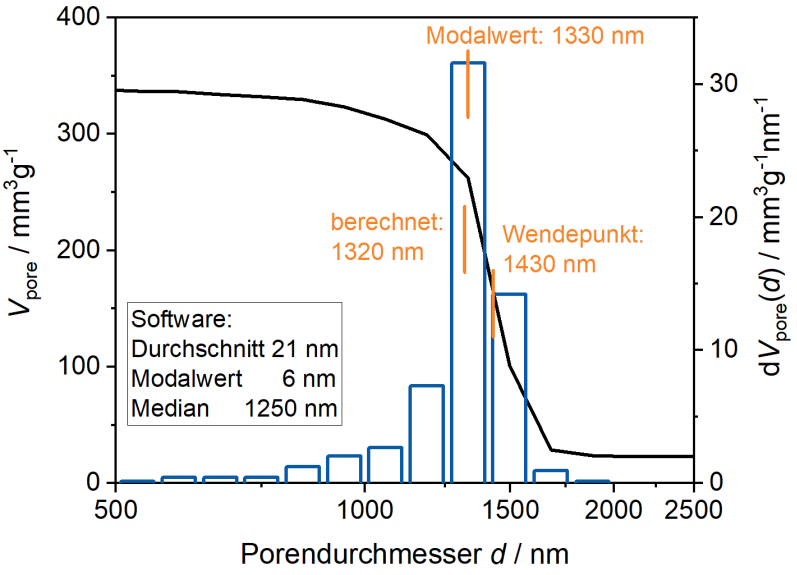


Abbildung 4.1.: Typische Makroporenverteilung und die mittels verschiedener Methoden ermittelten Angaben zum Porendurchmesser.

Zur Bestimmung der Oberfläche wurde die BET-Methode verwendet. Dabei wurde darauf geachtet, dass für alle Proben der die Gas-Oberflächen-Wechselwirkung beschreibende C-Wert im zur Anwendbarkeit dieser Methode benötigten Bereich von $5 < C < 100$ liegt. Bis auf wenige Einzelfällen, welche an entsprechender Stelle separat diskutiert werden, war dies immer gegeben.

Die Menge des adsorbierten Gases, angegeben unter Standardbedingungen (0 °C und 760 torr), wird für verschiedene Relativdrücke gemessen, welche wiederum über die Kelvin-Gleichung (vgl. Gl. 4.5) in Porenradien umgerechnet werden können. Anhand der Isothermen- und Hystereseform können bereits erste Rückschlüsse über die vorliegende Poren und deren Form getroffen werden.[92] Da Proben meist nicht einen definierten Porendurchmesser besitzen, sondern eine Verteilung vorliegt, werden auf DFT-Berechnungen beruhende Modellisothermen zur Auswertung der Messdaten verwendet. Dabei erfolgt eine Anpassung der Messdaten als Summe der jeweils Einzelbeiträge der in einer Datenbank hinterlegten Modellisothermen. Aus den Gewichtungsfaktoren wird eine Porenverteilung ermittelt.

[92] Vgl. Maaz u. a. [2015].

$$\ln \frac{p_{krit}}{p_0} = -(\frac{2\gamma\nu\cos\theta}{RTr_m}) \tag{4.5}$$

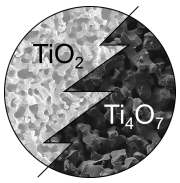
mit	p_{krit}	=	kritischer Kondensationsdruck
	p_0	=	Sättigungsdampfdruck
	γ	=	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
	ν	=	molare Volumen der Flüssigkeit
	θ	=	Kontaktwinkel (für N_2: $\theta = 0°$)
	R	=	allgemeine Gaskonstante
	T	=	Temperatur
	r_m	=	Mittlerer Radius der Flüssigkeit

Grundbedingung dieser Auswertemethodik ist, dass die Modellisothermen zur untersuchten Probe und den gewählten Messbedingungen passen. Da in der verwendeten Gerätesoftware keine Modellisothermen für die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen hinterlegt sind, wurden die Datensätze von SiO_2 verwendet. Durch die strukturelle Ähnlichkeit der Oberfläche beider Stoffe ist eine hinreichende Genauigkeit der Modellisothermen gegeben, was durch die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Physisorptionsauswertung mit den Daten der Quecksilberporosimetrie beweist. Der Einfluss der Einbeziehung des Adsorptions- oder Desorptionszweiges wird in dieser Arbeit behandelt (s. Abb. 5.15).

4.2.3. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (kurz: REM) wurde als bildgebendes Analyseverfahren zur Darstellung der Porosität verwendet. Sie beruht auf der Wechselwirkung eines mittels Magnetlinsen fokussierten Elektronenstrahls mit dem zu untersuchenden Material. Je nach Detektorart und -position können verschiedene Informationen zur Topographie, Homogenität, Zusammensetzung und kristallographische Orientierung der Probe erhalten werden. Da in dieser Arbeit lediglich Standardmessungen zur Erfassung der Topographie gemacht wurden, wird nicht weiter auf diese Methode eingegangen, sondern auf entsprechende Literatur verwiesen.[93] Die erhaltenen

[93] Vgl. McMullen [1995].



Daten dienten zur Bestimmung der Wandstärke, sowie zur Charakterisierung der erhaltenen Poren- und Wandgeometrie.

Bestimmung der Wandstärke

Zur Bestimmung der Wandstärke wurden die REM-Bilder mittels der Software *ImageJ* ausgewertet. Es wurde darauf geachtet, dass immer ein ausreichend scharfer Kontrast zwischen der Porenwand und dem Hintergrund vorlag, weshalb entweder Querschnitte oder vor einer Pore liegende Stege vermessen wurden. Da die zylinderförmigen Wände nicht immer orthogonal geschnitten dargestellt waren, wurden die sich dadurch ergebenen ovalen Querschnitte jeweils an der schmalsten Stelle vermessen. Dadurch ergibt sich der für alle Proben systematische Fehler, dass der ermittelte, mittlere Wanddurchmesser tendenziell kleiner als der tatsächliche ist. Im Hinblick auf die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit, auf die die Wandstärke als Leitungsquerschnitt direkte Auswirkung hat, muss dies daher beim Vergleich mit anderen Materialien und Morphologien berücksichtigt werden.

Vortests ergaben, dass die Auswahl des Bildes dabei keinen signifikanten Einfluss auf den erhaltenen Mittelwert hat, wohingegen die Verwendung eines fein eingestellten Eingabegeräts essenziell ist. Die Anzahl der gewählten Messpunkte hat auf den erhaltenen Mittelwert einen unerwartet geringen Einfluss (vgl. Tab. 4.1). Jedoch verbessert sich die Darstellung der Wandstärkenverteilung erheblich, wie in Abbildung 4.2 gezeigt ist.[94]

Tabelle 4.1.: Ermittelten Standardabweichungen.

Messpunkte	σ / %
20	8,5 %
50	5,7 %
100	5,7 %

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens wurden Proben mehrfach, mit mehreren Tagen Abstand vermessen. Dabei zeigte sich keine Verbesserung der Standardabweichung mehr bei Erhöhung der Messpunktzahl über 50 hinaus (vgl. Tab. 4.1), weshalb diese zur Bestimmung der Wandstärke in dieser Arbeit verwendet wurde.

[94] An dieser Stelle sei betont, dass es sich trotz der ähnlichen Darstellung nicht um einen Fehlerbalken des Mittelwerts handelt.

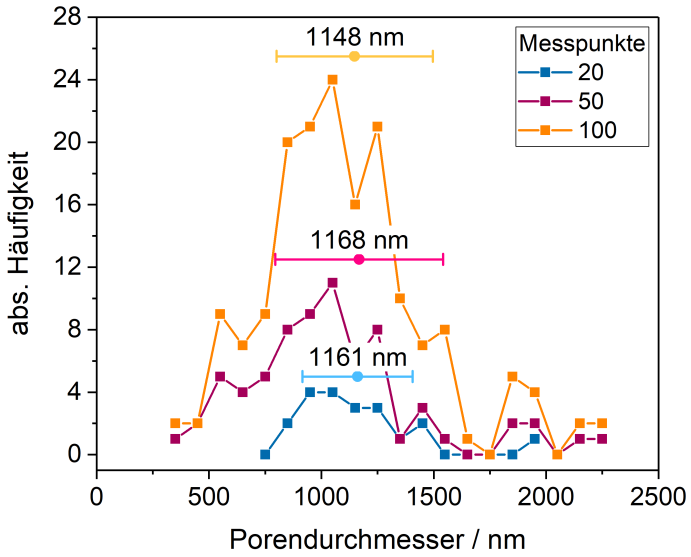


Abbildung 4.2.: Darstellung der ermittelten Wandstärke d_{wall}, sowie die Verteilungskurven in Abhängigkeit der gewählten Messpunktanzahl.

Für eine Überprüfung der erhaltenen Werte wären weitere Analysen nötig. Dafür würden sich z. B. mit Sputter-Methoden gekoppelte Analysen wie ein FIB-REM (engl.: focussed ion beam, z. dt.: fokussierter Ionenstrahl eignen.)[95]

4.3. Elektrochemische Messungen

4.3.1. Widerstandsmessungen

Bei der Beurteilung der elektrischen Widerstände poröser Proben muss insbesondere die Vergleichbarkeit der Materialien beachtet werden. Wie in Abbildung 4.3 anhand von vereinfachten Beispielen gezeigt ist, unterscheidet sich die Leiterstruktur je nach Wandstärke und Porosität der Proben. Der gezeigte Ausschnitt soll dabei repräsentativ und in allen Fällen gleich groß sein, um die jeweils gleichen Außenmaße der in dieser Arbeit untersuchten Proben wiederzugeben. Abhängig von der Porosität und Durchmesser der Porenwände ergeben sich unterschiedliche Widerstände bei ansonsten gleichen Materialeigenschaften.

[95] Vgl. Stoeckel u. a. [2014], Stoeckel u. a. [2015] und Karwacki u. a. [2011].

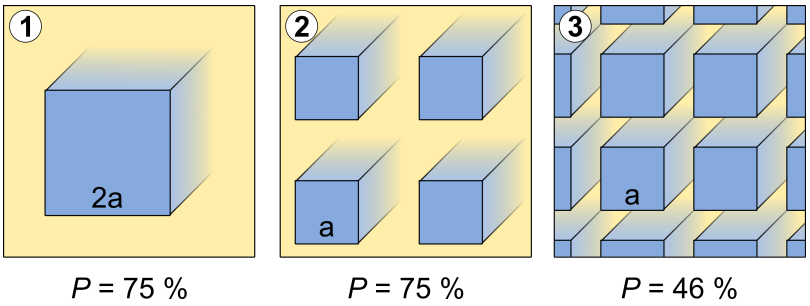


Abbildung 4.3.: Abhängig von der Porosität P und dem Leiterquerschnitt ergeben sich verschiedene Widerstände.

Der Widerstand R_1 im ersten Fall des einzelnen, quadratischen Leiters mit einer Kantenlänge von $2a$ ergibt sich direkt aus dem spezifischen Widerstand ρ des Materials und der Länge l.

$$R_1 = \rho\frac{l}{4a^2} \tag{4.6}$$

Für den Fall mehrerer Leiter ergibt sich durch die Parallelschaltung der Gesamtwiderstand R_{ges} als Kehrwert aus der Summe der Kehrwerte der einzelnen Widerstände R_n. Im gezeigten Fall von jeweils gleichen Leitern kann die Formel vereinfacht werden, wodurch sich der Gesamtwiderstand als Quotient aus dem Einzelwiderstand R und der Leiteranzahl N ergibt. Dies bedeutet, dass die Widerstände R_2 und R_3 der weiteren Beispiele sich voneinander unterscheiden durch die unterschiedlichen Porositäten.

$$\frac{1}{R_{ges}} = \sum_{n=1}^{N}\frac{1}{R_n} = \frac{N}{R} = N\frac{a^2}{\rho l} \tag{4.7}$$

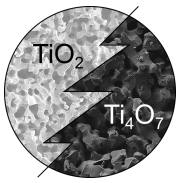
$$R_2 = \frac{R}{4} = \rho\frac{l}{4a^2} = R_1 \tag{4.8}$$

$$R_3 = \frac{R}{9} = \rho\frac{l}{9a^2} = \frac{4}{9}R_1 = \frac{4}{9}R_2 \tag{4.9}$$

Übertragen auf die Monolithstrukturen bedeutet dies, dass jeweils nur Proben miteinander verglichen werden dürfen, die auch vergleichbare Porositäten besitzen. Zu erwarten wäre ein sehr geringer Einfluss der Wandstärke, was wiederum die Optimierung der Elektroden-Elektrolyt-Grenzschicht ermöglichen würde, da die Ober-

fläche und das Durchflussverhalten maßgeblich von der Porenstruktur abhängen. Zusätzlich kann die bestimmte Leitfähigkeit aufgrund der Abhängigkeit von der Porosität näherungsweise in die Leitfähigkeit eines unporösen Materials umgerechnet und dadurch mit Literaturwerten verglichen werden.

Beim Vergleich der Monolithe mit den NP- und NF-basierten Proben muss dies ebenfalls berücksichtigt werden. Durch das Sintern der Nanomaterialien wurden ebenfalls poröse Strukturen erhalten, welche in den SEM-Bildern den Monolithen durchaus ähneln. Zusätzlich ergab die Analyse mittels Quecksilberporosimetrie einen Makroporendurchmesser in dem Bereich einiger Monolithe. Jedoch besitzen die Pulverproben zusätzlich eine breite Verteilung an Makroporen im Bereich über 10 μm und dadurch eine teilweise deutlich höhere Porosität. Beim Vergleich der Materialien ist somit rein morphologisch begründet eine bessere Leitfähigkeit bei den Monolithen zu erwarten. Zusätzlich weisen diese lediglich Korngrenzen an den einzelnen Kristalliten in dem kontinuierlichen Porenwänden auf und nicht noch zusätzliche Korngrenzen zwischen einzelnen Partikeln. Zur Verdeutlichung der Unterschiede wird daher in dieser Arbeit zwischen intrapartikulären und interpartikulären Korngrenzen unterschieden.



5. Hierarchisch poröse TiO_2-Monolithe als Ausgangsmaterial

Die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Synthese wurden in Abschnitt 3.1 erläutert. Im Folgenden wird die Standard-Synthese laut Literatur beschrieben, sowie die erhaltenen Monolithe ausführlich charakterisiert. Anschließend wird vertieft auf die Grundlagen und Interaktionen der einzelnen Sol-Komponenten eingegangen, um die daraus folgenden Variationen der Syntheseparameter besser verstehen zu können. Insbesondere die von den jeweiligen Parametern beeinflussten Prozesse in der Synthese sind von Bedeutung, um den Synthesemechanismus und die erhaltenen Veränderungen der Porenstruktur verstehen zu können. Dabei wurde unterschieden zwischen den Parametern zur Veränderung der Makroporen und dem Anpassen der Mesoporen.

Eine breite, frei einstellbare Porenstruktur ist essentiell für die Optimierung des im weiteren Verlauf angestrebten Elektrodenmaterials. Die Makroporen bestimmen dabei die Zugänglichkeit der durch die Mesoporen bestimmten Oberfläche. Dadurch können zum Beispiel transport- bzw. diffusionsgesteuerte Prozesse unanhängig von den an der Oberfläche stattfindenden Reaktionen untersucht werden. Außerdem variiert mit der Makroporengröße synthesebedingt auch die Wanddicke, was wiederum die Eigenschaften als elektrischen Leiter beeinflusst.

Ziel ist es somit, formstabile TiO_2-Monolithe mit frei einstellbarem Mesoporendurchmesser und einem möglichst großen Einstellbereich des Makroporendurchmessers zu erhalten.

5.1. Standard-Synthese

Als *Standard-Synthese* wurde die von Hasegawa *et al.* publizierte Synthesevorschrift mit 800 mg PEO auf 10 mL $Ti(OPr)_4$ gewählt.[96] Vorarbeiten von J. F. Beleites haben diese bereits aufgegriffen und die Abläufe in Hinsicht auf formstabile Monolithe optimiert.[97]

5.1.1. Herstellung

Abbildung 5.1 zeigt schematisch die Vorgehensweise bei der Synthese der TiO_2-Monolithe mit Fotographien der einzelnen Arbeitsschritte.

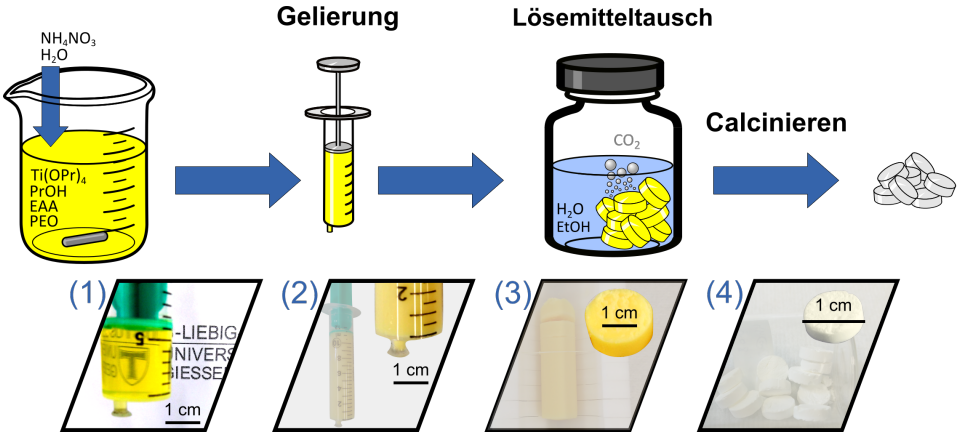


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der Monolith-Synthese mit Fotos der einzelnen Schritte.

In einem Becherglas wurden unter Rühren 5 mL Propan-1-ol (kurz: PrOH) mit 5 mL Ethylacetoacetat (kurz: EAA) vermischt. Anschließend wurden 10 mL $Ti(OPr)_4$ hinzugegeben, wodurch sich der gelbe Komplex [Ti EAA $(OPr)_3$] bildet. Diese Reihenfolge wurde gewählt, um vorzeitiges Ausfallen von TiO_2 bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit durch die Komplexierung zu verhindern. Nach dem Lösen von 800 mg Polyethylenoxid (kurz:

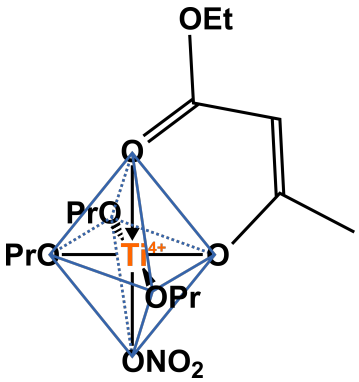
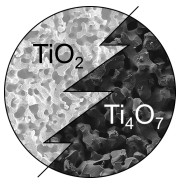


Abbildung 5.2.: Struktur des Komplexes.

[96] Vgl. Hasegawa u. a. [2010]
[97] Vgl. Beleites [2015]



PEO, M = 10kg/mol) wurden unter starken Rühren 2 mL der Ammoniumnitrat-Lösung (c = 1 mol/L) hinzugegeben. Dabei intensiviert sich nochmals die Farbe der Lösung durch die dann vollständige Koordinationsphäre in $[Ti\ EAA\ NO_3\ (OPr)_3]^-$ (s. Abb. 5.2). Das molare Verhältnis der Komponenten beträgt 1 $Ti(OPr)_4$: 1,09 EAA : 1,83 PrOH : 0,05 NO_3^-.

Die Reaktionslösung wurde in eine vorab versiegelte Spritze überführt und verschlossen (vgl. Foto 1 in Abb. 5.1). Die Gelierung wurde für 24 h in einem auf 40 °C temperierten Wasserbad durchgeführt. In diesem ersten Gelierungsschritt bildet sich noch kein vollständig kondensiertes Netzwerk aus (s. Abb. 5.3), sodass keine makroskopische Schrumpfung des Monolithen erfolgt (vgl. Foto 2 in Abb. 5.1). Daher wird der zuvor versiegelte Auslass der Spritze geöffnet und der Monolith mit Hilfe von einem geringen Druckluftstrom ($p < 1$ bar) aus der Form gedrückt. Der dann folgende Lösemitteltausch (kurz: LMT) dient dem Abbau des Liganden EAA (s. Abb. 5.4), der bei einer Temperatur von 60 °C in Anwesenheit von Wasser Ethanol abspaltet und zu Aceton und Kohlendioxid zerfällt. Das frei werdende CO_2 ist die Hauptursache für ein Zerstören der Monolithform in diesem Schritt. Daher wird der Lösemitteltausch in langsamen Schritten von einem Ethanol-Wasser-Gemisch mit 96 $\%_V$ Ethanol zu reinem Wasser durchgeführt. Zusätzlich wurde der Monolith in Schreiben geteilt, um Rissbildung zu vermeiden (vgl. Foto 3 in Abb. 5.1). Um Splittern der Scheibenränder zu vermeiden, zeigte sich das Zerteilen des Monolithen mit kommerzieller Zahnseide und einer angefertigten Maßschiene als effektivsten.

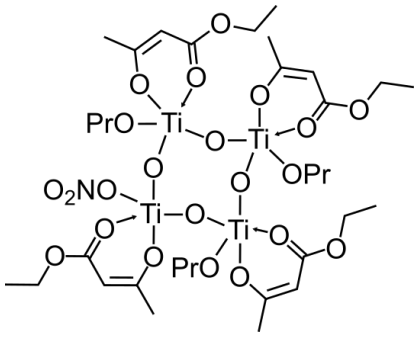


Abbildung 5.3.: Teilweise kondensiertes Netzwerk.

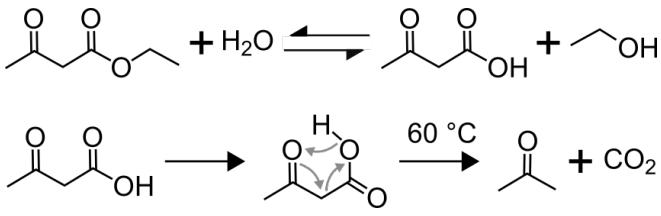
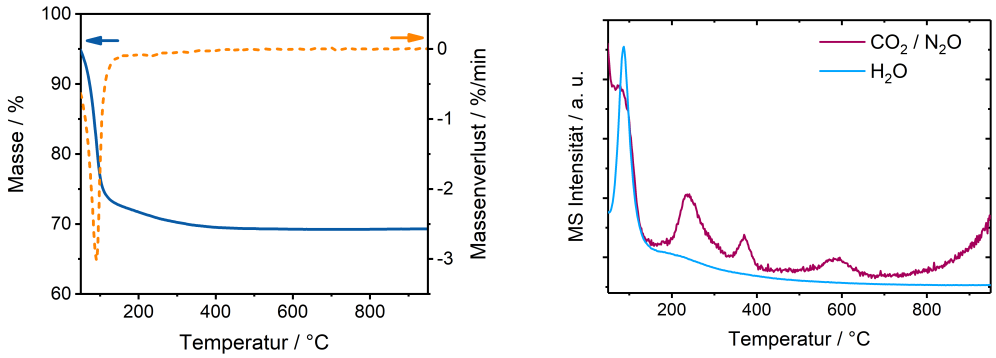


Abbildung 5.4.: Abbaureaktionen von EAA.

Durch den Abbau des Liganden wird die sterische Hinderung verringert und noch nicht kondensierte Gruppen können nun auch reagieren. Dadurch schrumpft der

Monolith in diesem Schritt auf 50 % seines ursprünglichen Volumens, was sich im weiteren Syntheseverlauf nicht mehr signifikant ändert.

Auch wenn der LMT primär dem Abbau des Liganden dient, um die Kondensation zu vervollständigen, wird bereits ein erheblicher Anteil des PEO und des Ammoniumnitrates in diesem Schritt aus der Struktur gewaschen. Die hohe Löslichkeit des Nitrats[98] in Wasser und der geringe Schmelzpunkt des Polymers [99] begünstigen diesen Prozess. Es konnte gezeigt werden (s. Abb. A.28), dass das Ausdehnen des LMT in einen Waschprozess mit Wasser bei 60 °C für 3 Tage jedoch den Restgehalt an organischen Substanzen nicht verringern konnte (s. A.28). Da insbesondere Kohlenstoffreste jedoch die nach der Reduktion zu Ti_4O_7 angestrebten elektrochemischen Eigenschaften beeinflussen können, wurde eine Calcinierung für 4 h bei 350 °C durchgeführt, um letzte Ligand- und Polymerreste vollständig zu entfernen (vgl. Foto 4 in Abb. 5.1). Zusätzlich wird gleichzeitig das amorphe Ti-O-Netzwerk in eine Anataskristallstruktur überführt.

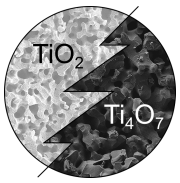


(a) (b)

Abbildung 5.5.: Analyse des Calcinierungsprozesses. (a) TGA-Daten eines uncalcinierten Monolithen. (b) MS-Signale von H_2O und CO_2 bzw. N_2O während der Calcinierung.

Die TGA-Messung in Abbildung 5.5 zeigt einen Masseverlust bei 90 °C, der dem adsorbierten Wasser zugeordnet werden kann und 22,8 % der Gesamtmasse ausmacht. Dies stimmt mit den Signalen der MS überein. Zusätzlich findet sich auch eine hohe Intensität des CO_2-Signals, was jedoch auf Ar-Reste in der Gasleitung zu Beginn der Messung zurück zu führen ist. Die Masse des Monolithen sinkt bis 350 °C um

[98] Vgl. MSD [2015]
[99] Vgl. MSD [2012]



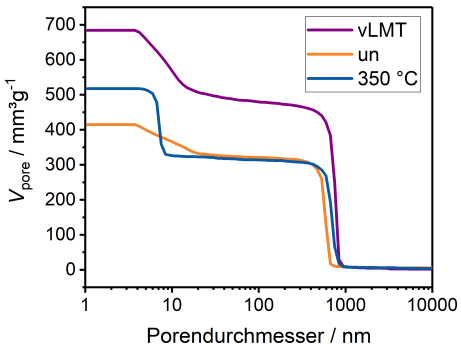
weitere 3,6 %[100]. Dies entspricht dem Abbau des verbliebenen Ammoniumnitrats (N_2O-Signal bei 240 °C) und PEO (CO_2-Signal bei 370 °C). Dies stimmt mit der Zersetzungstemperatur von Ammoniumnitrat ab 170 °C und der Verbrennungstemperatur von PEO von 350 °C überein.

5.1.2. Entwicklung der Porenstruktur während der Synthese

Um in weiteren Schritten Einfluss auf die erhaltenen Porenstruktur nehmen zu können, wurde deren Entwicklung während der Synthese untersucht. Dafür wurden Proben zwischen den jeweiligen Schritten der Synthese entnommen und mittels MIP, N_2-Physisorptionsmessungen und SEM-Bildern charakterisiert. Die Proben, welche nicht den LMT durchliefen (*vLMT*), sowie die uncalcinierten Proben (*un*) wurden zur Probenvorbereitung mindestens über Nacht bei 40 °C getrocknet, um Flüssigkeitsreste aus den Poren zu entfernen. Anschließend wurden sie ebenso wie die calcinierten Proben (350 °C) in Gläsern bei Raumtemperatur bis zur Messung gelagert. Abbildung 5.6 zeigt die Messergebnisse.

Die MIP-Daten zeigen für die untersuchte Probe einen Makroporendurchmesser von 700 nm vor dem LMT. Dieser verringert sich jedoch auf 540 nm nach dem LMT, wobei zu beachten ist, dass der Monolith insgesamt durch den LMT in seinem Durchmesser d_{Mono} um 50 % schrumpft. Nach dem Calcinieren findet sich wieder fast der ursprüngliche Wert in Form von 650 nm großen Makroporen und der Monolith schrumpft nur noch geringfügig weiter. In der Literatur[101] wurde eine Verkleinerung von 53 % beschrieben nach dem Trocknen, was sehr gut mit den hier erhaltenen Ergebnisse übereinstimmt. Auf den SEM-Bildern in Abbildung A.30 sind diese Unterschiede mit bloßem Auge nicht zu erkennen, jedoch ergibt eine Ausmessung der Wandstärken auch hier Veränderungen. Die Porenwände weiten sich durch den LMT geringfügig auf, ziehen sich nach dem Calcinieren jedoch zusammen. Dies kann mit dem Ausbilden der Kristallstruktur erklärt werden, da in der amorphen Form die TiO_6-Oktaeder nicht optimal ausgerichtet und daher nicht vollständig verknüpft sind. Die Vergrößerung der Makroporen durch die Calcination kann fast ausschließlich auf das Zusammenziehen der Porenwände zurück geführt werden.

[100] Dies entspricht 5,0 % der Gesamtmasse des Monolithen nach Abzug der adsorbierten Wassermenge.
[101] Vgl. Hasegawa u. a. [2010].

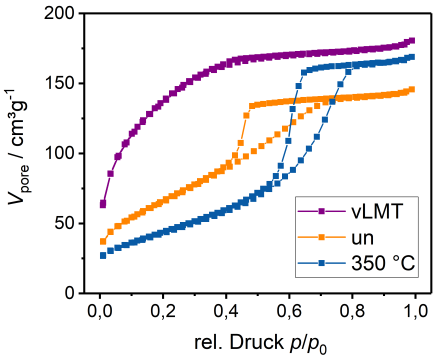


(a)

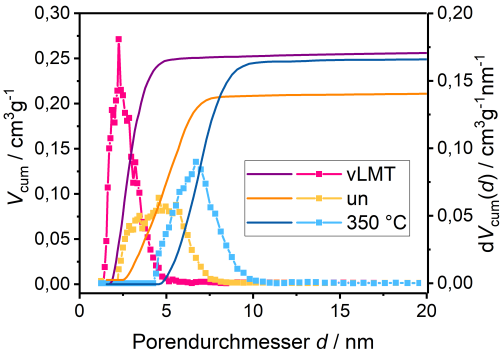
	$d_{\mathbf{macro}}$	$d_{\mathbf{wall}}$	$d_{\mathbf{Mono}}$
vLMT	700 nm	515 nm	100 %
un	540 nm	540 nm	52 %[a]
350 °C	650 nm	505 nm	49 %

(b)

[a] Literaturwert: 53 %



(c)



(d)

Abbildung 5.6.: Untersuchung der Porenentwicklung anhand der Proben vor dem LMT (*vLMT*), nach dem Trocknen (*un*) und der calcinierten Proben (*350 °C*). (a) MIP-Daten zeigen die Veränderung von d_{macro}. (b) Tabelle mit den bestimmten Durchmessern der jeweiligen Strukturen. (c) Die N_2-Isothermenform variiert und die Hystheresen verschieben sich. (d) Die Auswertung der N_2-Isothermen anhand der Adsorption zeigt die sukzessive Vergrößerung von d_{meso}.

Da die uncalcinierten Proben noch vergleichsweise weich sind, sind die Messungen der Mesoporen mittel MIP sehr ungenau, da nicht zwangsweise gegeben ist, dass die Struktur den benötigten, sehr hohen Drücke standhält ohne sich zu verformen. Daher wurden separat N_2Physisorptionsexperimente durchgeführt. Die uncalcinierte und calcinierte Proben zeigen klassische Isothermen vom Typ IV(a) mit H2(a) Hystheresen. Diese zeigen sich für eine Vielzahl von mesoporösen Proben ohne geordnete Porenstruktur.[102] Die Probe vor dem Lösemitteltausch hingegen besitzt eine

[102] Vgl. Meinusch u. a. [2017], Meinusch u. a. [2010] und Konishi u. a. [2008].

Isotherme vom Typ I(b) mit dem charakteristischen Ausbilden eines Plateaus, welche für Mesoporen mit kleineren Durchmessern als 2,5 nm typisch ist. Durch die zusätzlichen Makroporen steigt die Isotherme bei Annäherung an $p/p_0 = 1$ nochmals leicht an, wie es Isothermen vom Typ II auch zeigen. Es wird keine Hysterese gebildet, da die vorliegenden Mesoporen zu klein sind. Die Auswertung der Isothermen bestätigt sehr kleine Mesoporen im Bereich von 2 nm für die Probe vor dem LMT. Nach dem LMT hingegen zeigt sich eine breite Verteilung von d_{meso} zwischen 2 nm und 7 nm. Erst nach dem Calcinieren zeigt sich wieder eine enge Verteilung mit einem Maximum bei 7 nm.

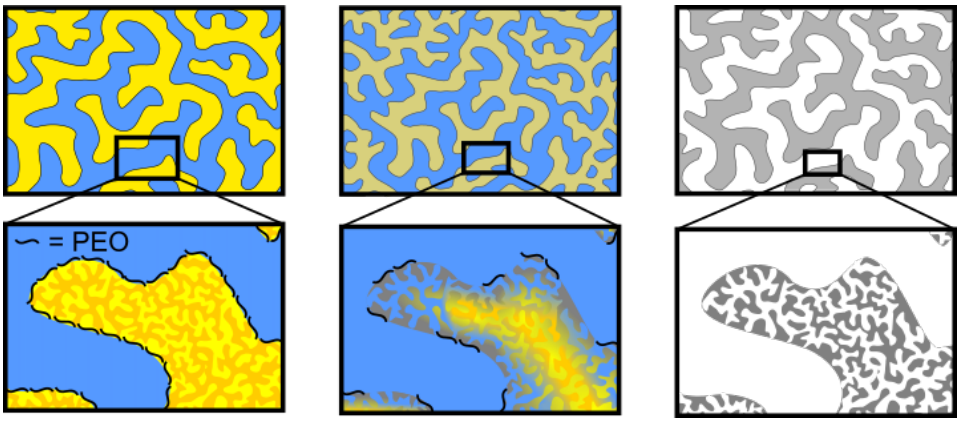


Abbildung 5.7.: Schematische Darstellung der Marko- (oben) und Mesoporenentwicklung (unten) während der Synthese.

Ausgehend von diesen Ergebnissen findet die Porenentwicklung wie in Abbildung 5.7 schematisch dargestellt statt. Bereits nach dem ersten Gelierungsschritt liegen sowohl die Makroporen- als auch die Mesoporenstruktur vor. Das Polymer PEO lagert sich dabei hauptsächlich an der Phasengrenze zwischen der LM-reichen Phase (in blau) und der Ti-haltigen Phase (in gelb) an. Die Porenwände bestehen aus den teilweise kondensierten Ti-Komplexen, wobei die organischen Liganden und Polymerreste (in orange) zwischen den Nanokristalliten sitzen (vgl. Abb. 5.8). Dadurch wird ein sehr kleiner Mesoporendurchmesser gemessen. Während des LMT werden diese Mesoporen durch den Abbau des Liganden bzw. dem Auswaschen der Reste freigelegt, sodass bereits leere Mesoporen neben noch belegten vorliegen, was die breite Verteilung der Durchmesser zur Folge hat. Gleichzeitig verringert sich d_{macro}, da durch die dann stattfindende abschließende Gelierung der Komplexe zu amorphen TiO_2 (in grau) der Monolith insgesamt schrumpft. Nach dem Calcinieren sind alle

Mesoporen von Resten befreit, sodass sich wieder eine enge Verteilung ergibt. Durch das Kristallisieren in der Anatas-Struktur verdichten sich zusätzlich die Porenwände. Dies führt gleichzeitig zur Aufweitung der Makroporen.

Um Einfluss auf die Porenstruktur nehmen zu können, muss daher bereits im ersten Schritt angesetzt werden z. B. durch Veränderung der Sol-Zusammensetzung oder der Gelierungsbedingungen. Die erhaltenen Porenstrukturen und deren Ursachen werden in den Abschnitten 5.3 und 5.4 ausführlich behandelt.

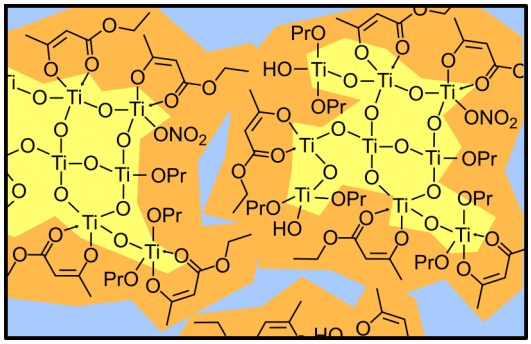


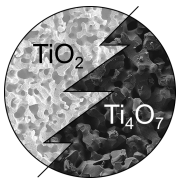
Abbildung 5.8.: Aufbau der Ti-reichen Phase aus mit Liganden umgegebenen Nanokristallen.

5.1.3. Charakterisierung des Standard-Monolithen

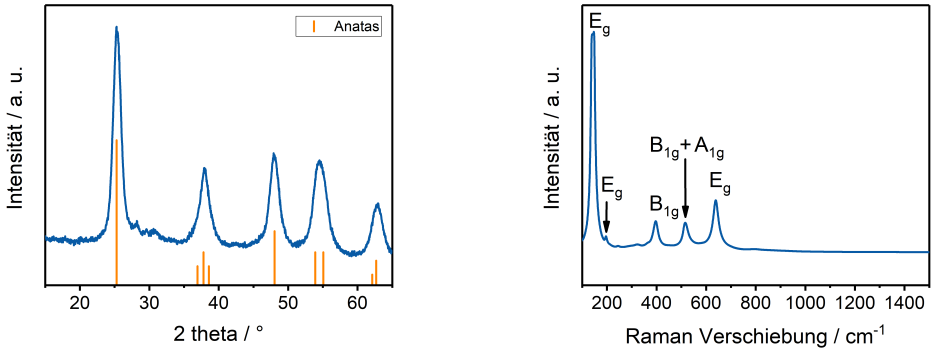
Abbildung 5.9 zeigt Fotographien der erhaltenen Monolithe. Neben den charakteristischen Scheiben oder Stäbchen konnten auch komplexere Strukturen durch Variation der Gelierungsform erhalten werden. Dafür bieten sich kommerzielle Backformen mit Silicon-Beschichtung an. Um vorzeitiges Austrocknen der Monolithe während des Gelierens in den verwendeten Silikonformen zu verhindern, wurden diese mit Parafilm umwickelt und in einem geschlossenen Gefäß im Ofen geliert.



Abbildung 5.9.: Fotos verschiedener Monolithformen.



Die erhaltenen Monolithe wurden in Bezug auf ihre Zusammensetzung und Porenstruktur ausführlich charakterisiert. Zuerst wurden XRD- und Raman-Messungen zur Untersuchung der Zusammensetzung und Kristallstruktur verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.10 gezeigt.



(a) (b)

Abbildung 5.10.: Untersuchung der Phasenzusammensetzung mittels XRD (a) und Raman (b).

Sowohl die XRD-Messung, also auch das Raman-Spektrum sprechen für das Vorliegen von Anatas, was mit der Literatur übereinstimmt. Die starke Verbreiterung der Reflexe ist charakteristisch für kleine Kristallitgrößen. Der mittels Rietveld-Verfeinerung (s. Abb. A.11) bestimmte Durchmesser d_{cryst} betrgt 10,3 ± 3,4 nm nach der Calcinierung bei 350 °C und stimmt mit dem mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (s. Gl. A.1) anhand des Reflexes (101) bei 25,28 ° bestimmten Durchmessers von 6,3 nm im Rahmen der Methoden gut überein. Die Ramanbanden sind trotz der geringen Kristallitgröße bereits gut ausgeprägt und zeigen die für Anatas[103] erwartete Lage. Die Abwesenheit von zusätzlichen Banden (vgl. Abb. A.12), insbesondere im Bereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1600 cm^{-1}, in dem die Banden von C–C-Bindungen auftreten[104], spricht für eine vollständige Verbrennung der Polymer- und Ligandenreste.

Die entstandenen Makroporen wurden mittels MIP vermessen (s. Abb. 5.11) und in Abbildung 5.12 mit Hilfe von SEM-Aufnahmen dargestellt.

[103] Vgl. Grujic-Brojcin u. a. [2005], Ohsaka u. a. [1978], He u. a. [2014] und Nolan u. a. [2009].
[104] Vgl. Zhu u. a. [2010]

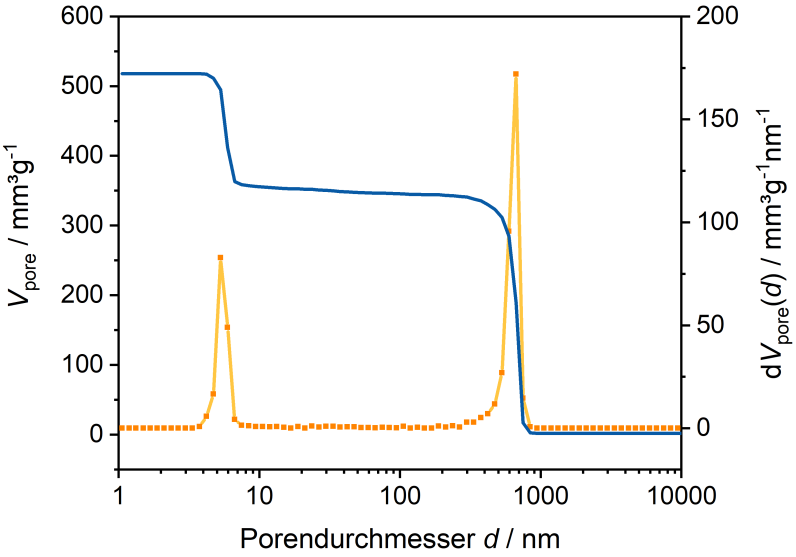
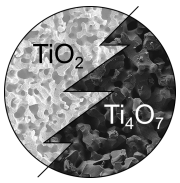


Abbildung 5.11.: MIP-Daten des Standard-Monolithen.

Die MIP-Daten zeigen eine scharfe Verteilung des Makroporendurchmessers bei 620 nm, wobei das Makroporenvolumen 340 mm^3/g beträgt. Zusätzlich konnten auch die Mesoporen in der Messung erfasst werden, wobei für diese ein Durchmesser von 5 nm erhalten wurde. Das Gesamtporenvolumen V_{pore} beträgt 520 mm^3/g.

In der Literatur[105] wurden deutlich größere Poren von etwa 4 μm erhalten. Diese Abweichung wurde auch bereits von J. Beleites[106] beobachtet, dessen Ergebnisse jedoch wiederum sehr gut mit den hier erhaltenen Makroporendurchmessern übereinstimmen. Da bereits gezeigt werden konnte, dass die Makroporen während der ersten Gelierung gebildet werden, müssen die Unterschiede aus den bis dahin erfolgten Syntheseschritten resultieren. Bei der Sol-Zusammensetzung und der Gelierungstemperatur wurden keine Variationen vorgenommen. Leider finden sich keine Angaben zum gewählten Reaktionsgefäß, sodass davon auszugehen ist, dass dort die Veränderung der Porenstruktur begründet liegen muss. Untersuchungen von J. Beleites ergaben keinen Einfluss der gewählten Spritzengröße als Gelierungsgefäß.[107] Es konnte in dieser Arbeit jedoch gezeigt werden, dass der Druck einen signifikaten Einfluss auf den Makroporendurchmesser besitzt (s. Abb A.31). Dafür wurde ein

[105] Vgl. Hasegawa u. a. [2010].
[106] Vgl. Beleites [2015].
[107] Vgl. Beleites [2015].



Sol in zwei Ansätze aufgeteilt, wobei einer wie bei allen Synthesen verschlossen und einer mit durchlöchertem Parafilm abgedeckt gelierte. Der mit Parafilm bedeckte Monolith besaß einen um den Faktor 1,24 größeren Makroporendurchmesser. Auch wenn dadurch gezeigt werden konnte, dass der Druck während der Gelierung Einfluss auf die Porenbildung nimmt, reicht dies allein nicht aus, um die Unterschiede zur Literatur zweifelsfrei erklären zu können. Da Hasegawa *et al.* jedoch keine weiteren Angaben in ihren Veröffentlichungen zu den genauen Geräten machen, kann dies leider nicht weiter überprüft werden.

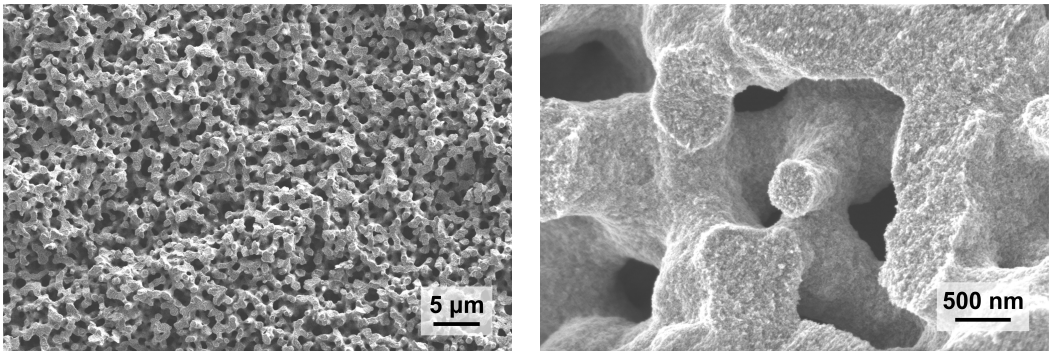


Abbildung 5.12.: SEM-Bilder der typischen Skelettstruktur der Makroporen mit durch die Mesoporen bedingter rauer Oberfläche.

Die SEM-Bilder bestätigen die erhaltenen MIP-Daten. Es wurde eine homogene Makroporenstruktur über große Längen erhalten. Diese sind wie für die Synthese typisch ungeordnet und besitzen ein Skelet-artiges Wandgerüst mit einer mittleren Dicke d_{wall} von 540 nm. Die hohe Rauigkeit der Porenwände bei höherer Vergrößerung lassen bereits auf das Vorhandensein der Mesoporen schließen.

Um diese weiter zu untersuchen, wurden Physisorptionsisothermen aufgenommen. Zur Untersuchung der Form und Vernetzung der Mesoporen, wurden Hystherese-Messungen mit Argon durchgeführt. Argon besitzt gegenüber N_2 den Vorteil, dass es als Edelgas atomar vorliegt und kein Quadrupolmoment besitzt.[108] Bei 87 K, der Temperatur von flüssigem Argon, ist es somit unempfindlicher gegenüber der Struktur und chemischer Eigenschaften des Adsorbenten und die Querschnittsfläche des Ar-Atoms ist wohl definiert, wohingegen das N_2-Molekül sich auf verschiedene Arten

[108] Vgl. Maaz u. a. [2015]

an die Oberfläche anlagern kann. Bei der Bestimmung der Oberfläche und der Mikroporen ist daher eine Ar-Messung als genauer zu betrachten als die entsprechende N_2-Messung.

Für die Hystherese-Messungen wurden die Poren bis zu einem vorgegebenen Druck, sprich nicht vollständig, befüllt und direkt wieder entleert. Um die Vergleichbarkeit zu mit Hilfe von IL-templatierten Monolithen (s. Abschnitt 5.4) zu gewährleisten, wurde dafür ein bei 550 °C calcinierter Monolith ausgewählt, weshalb im Vergleich kleinere Porenvolumina gemessen wurden. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

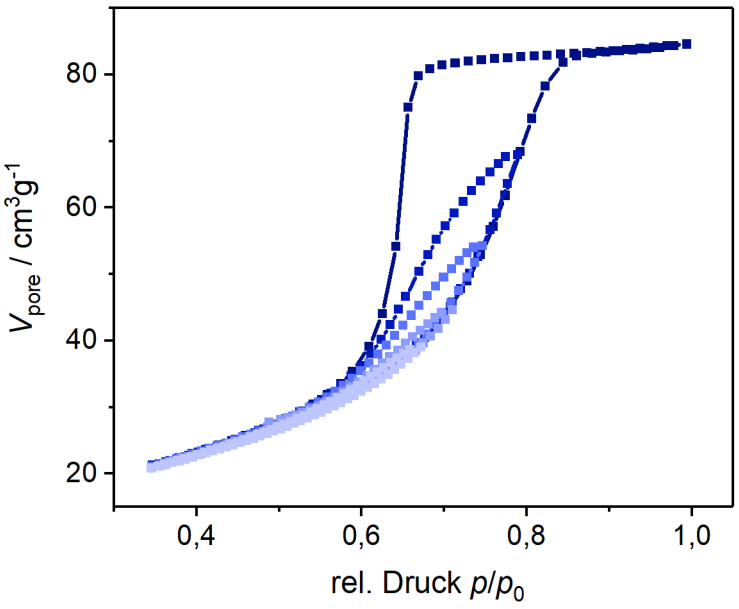
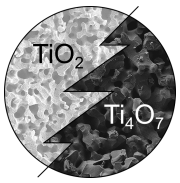


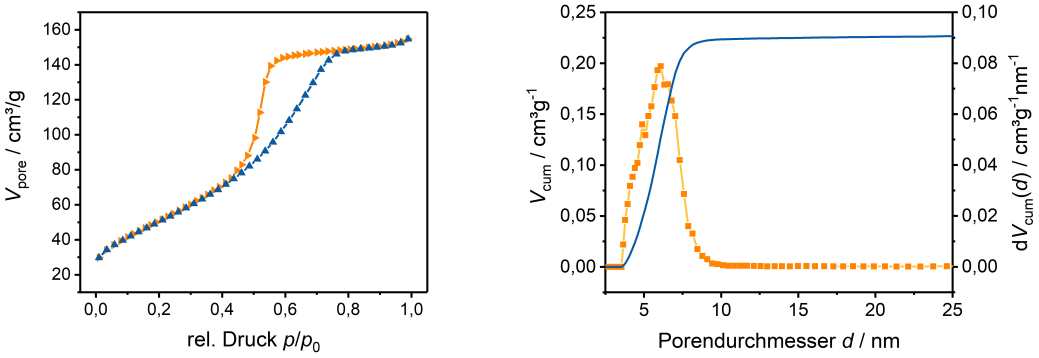
Abbildung 5.13.: Hystheresescan der Isothermen.

Die Absorptionszweige der einzelnen Messungen zeigen nur sehr geringe Abweichungen, was für die hohe Qualität der Messung spricht. Nach jeder Desorption wurde demnach der gleiche Zustand wieder erreicht und keine strukturellen Änderungen induziert. Während die Messung mit vollständiger Porenbefüllung (in dunkel blau) eine Hystherese vom Typ H2(a) mit dem charakteristischen, senkrechten Abfall des absorbierten Volumens erhalten wird, zeigen die weiteren Kurven einen H2(b)-Verlauf.



Dies spricht für ein vollständig vernetztes Porennetzwerk, welches sich durch uneinheitliche Porengrößen auszeichnet. Der Desorptiondruck der Poren wird durch benachbarte Poren mit kleineren Durchmessern beeinflusst, was zum sogenannten *pore blocking effect*, also dem Blockieren der Entleerung von Poren führt. Gemessen wird somit nicht der tatsächliche Porendurchmesser, sondern die Engstelle. Um daraus resultierende Fehler bei der Porengrößenbestimmung zu vermeiden, wurde die Auswertung anhand des Adsorptionszweiges durchgeführt.

In dieser Arbeit wurden die Standardcharakterisierungen der Mesoporen mittels N_2-Physisorption durchgeführt, da diese apparativ einfacher und somit schneller ist. In Abbildung 5.14 sind die N_2-Isothermen sowie die aus dem Absorptionszweig mittels NLDFT-Modellen erhaltene Porenverteilung dargestellt.



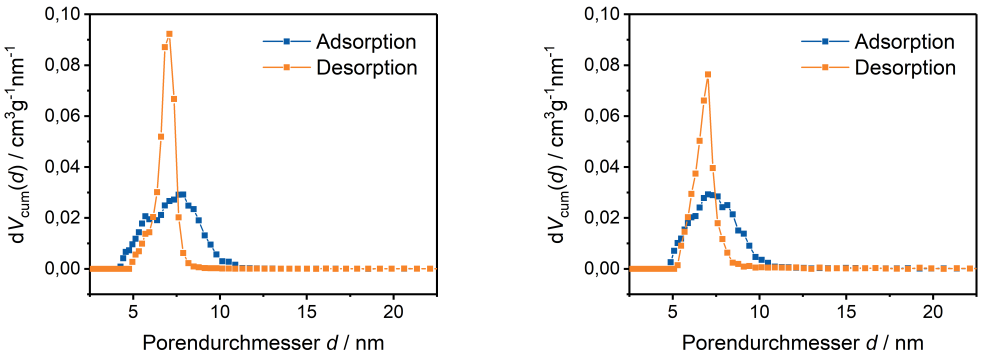
(a) (b)

Abbildung 5.14.: Untersuchung der Mesoporestruktur: (a) N_2-Isotherme und (b) Mesoporenverteilung anhand von NLDFT-Auswertungen.

Auch die N_2-Isotherme entspricht einer Typ IV(A) Isotherme mit einer H2(a) Hysterese. Dies spricht für eine einheitliche Porenhalsgröße. Die Auswertung ergibt einen Mesoporendurchmesser von 6 nm, was gut mit den MIP-Daten übereinstimmt. Die Poren verteilen sich auf einen engen Bereich zwischen 4 nm bis 9 nm. In der Literatur wurden die Proben bei verschiedenen Temperaturen, jedoch nicht bei 350 °C calciniert. Jedoch ist eine Abschätzung durch Mitteln der Werte für die Calcinierung bei 300 °C und 400 °C möglich[109]. Demnach wurden deutlich kleinere Mesoporen

[109] Man beachte, dass die in der Literatur mittels Physisorption untersucht Probe einen Polymeranteil von 700 mg statt den hier verwendeten 800 mg besaß. Wie in Abschnitt 5.3 jedoch ausführlich dargelegt, hat die Sol-Zusammensetzung und damit auch der Polymeranteil keinen Einfluss auf die Bildung der Mesoporen, weshalb der Vergleich zulässig ist.

von 3 nm erhalten und ein Volumen von 200 mm^3/g. Da kein Templat verwendet wurde, lässt die geringe Größe der Mesoporen in der Literatur darauf schließen, dass diese noch nicht vollständig von den Syntheserückständen befreit waren. Das Mesoporenvolumen der hier hergestellten Monolithe V_{cum} beträgt 230 mm^3/g und stimmt damit besser mit der Literatur überein. Außerdem zeigt dies, dass in den MIP-Daten, die ein Mesoporevolumen von 180 mm^3/g ergeben, nicht alle Mesoporen voll erfasst wurden. Die BET-Oberfläche beträgt 190 mm^2/g und ist damit deutlich größer als der Literaturwert von 140 mm^2/g. Auch dies spricht für eine unvollständige Freilegung der Mesoporen in der Literatur.



(a) Ar-Physisorption

(b) N$_2$-Physisorption

Abbildung 5.15.: Vergleich der ermittelten Porverteilungen für die verschiedenen Adsorbate und analysierten Isothermenzweige.

Ein Vergleich der erhaltenen Daten mit den Ergebnissen der Ar-Messungen (s. Abb. 5.15) zeigt, dass die Standardcharakterisierung mittels N$_2$-Physisorption valide ist. Sowohl der erhaltene Mesoporendurchmesser, als auch die Verteilung dieser stimmen überein. Bei den ermittelten BET-Oberflächen wurde eine Abweichung von weniger als 5 % erhalten, was im Bereich des Messfehlers liegt. Das N$_2$-Molekül adsorbierte demnach entsprechend den zu Grunde liegenden Theorien. Für beide Adsorbate liegen typische C-Werte zwischen 50 und 65, was für eine ausreichend starke Gas-Feststoff-Wechselwirkung ($C > 5$) ohne präferierte Adsorptionsstellen ($C < 100$) spricht. Beide Punkte sind grundliegende Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der BET-Auswertemethode.

Die Auswertung der Desorptionskurven ergibt einen ähnlichen Modalwert als Mesoporendurchmesser wie in der Adsorptionsanalyse. In den Verteilungskurven ist

jedoch deutlich zu erkennen, dass die größeren Mesoporen nicht erfasst werden und die Verteilung dadurch enger wirkt. Eine Tintenfass-Form der in der Desorption nicht erfassten Mesoporen wäre eine mögliche Erklärung. Jedoch muss aufgrund des Bildungsmechanismus von einer einheitlichen Porenform für alle Mesoporen ausgegangen werden, was zu einer generellen Verschiebung der Porengrößenverteilung zu kleineren Werten führen würde. Da dies nicht der Fall ist und die Vernetzung bereits festgestellt wurde, müssen Mesoporen mit 7 nm Durchmesser, die deutliche Mehrheit der Poren bilden, somit die für die Entleerung der größeren Poren limitierende Engstelle sein. Um die Porenverteilung korrekt darzustellen, muss daher der Adsorptionszweig zur Analyse verwendet werden.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Calcinierungstemperatur auf die Kristall- und Porenstruktur untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die bei 40 °C eingezeichnete Probe entspricht der bei dieser Temperatur getrockneten, jedoch nicht weiter calcinierten Probe.

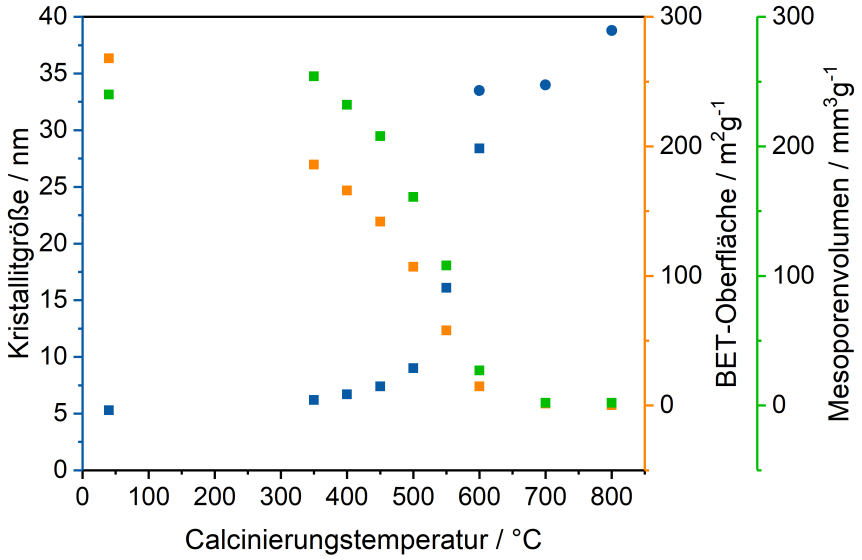


Abbildung 5.16.: Veränderung der Kristall- und Porenstruktur mit Erhöhung der Calcinierungstemperatur.

Die Struktur der Makroporen ändert sich zu den bereits in Abschnitt 5.1.2 diskutierten Veränderungen durch das Calcinieren nicht weiter, weshalb diese hier nicht

dargestellt wurden. Auch der Durchmesser der Mesoporen bleibt nach dem Freilegen dieser weitestgehend unverändert.

Die Kristallitgröße hingegen nimmt mit steigender Calcinierungstemperatur deutlich zu. Die uncalcinierte Probe, sowie die unter 500 °C calcinierten Proben weisen Kristllitgrößen unter 10 nm auf. Erst danach setzt deutliches Wachstum ein, sodass bei 550 °C Anataskristalle (■) von 16 nm erhalten werden. Bei noch höheren Temperaturen setzt bereits zu Umwandlung zu Rutil (•) ein und die Kristallitgröße steigt deutlich auf bis zu 39 nm an. Gleichzeitig mit dem Einsetzen der Umkristallisation sinken sowohl die BET-Oberfläche , als auch das Mesoporenvolumen. Durch den Phasenübergang von Anatas zu Rutil werden demnach die Mesoporen durch Sintereffekte entfernt, sodass die Rutil-Proben als fast ausschließlich makroporös betrachtet werden können. Die Oberfläche sinkt deutlich schneller, da das Porenvolumen durch die Calcinierung erst ansteigt, was wieder die Notwendigkeit der Freilegung der Mesoporen untermauert.

Die Veränderung der Porenoberfläche wurde mittels Wassersorptionsexperimente (s. Abb. 5.17) weiter untersucht.

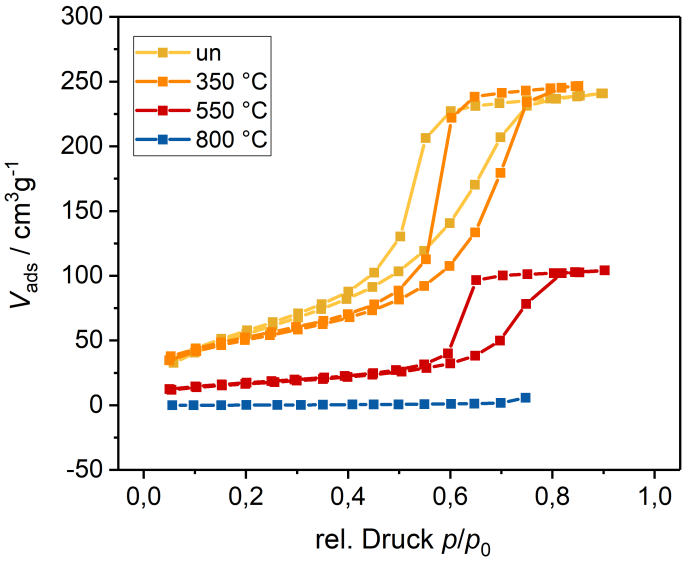
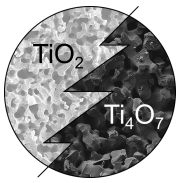


Abbildung 5.17.: Wassersorptionsmessungen der bei verschiedenen Temperaturen calcinierten Monolithe.



Eine qualitative Auswertung[110] der Isothermen ist aufgrund der großen Unterschiede zwischen den Proben sowohl in Bezug auf die Zusammensetzung, als auch auf die bereits mittels N_2-Physisorption erhaltenen Informationen zur Mesoporenstruktur nicht sinnvoll. Stattdessen wurde eine qualitative Auswertung analog zu der von D. Stöckel *et al.* [111] verwendeten Methode durchgeführt.

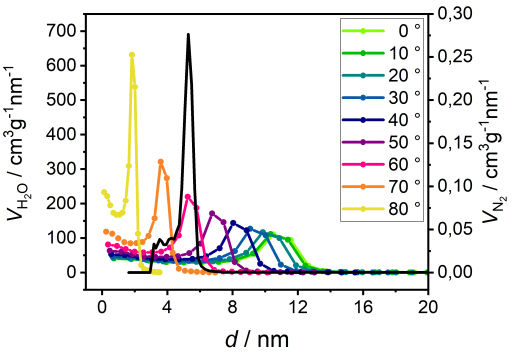
Dafür wurden die Kelvin-Gleichung (s. Gl. 4.5) zur Umrechnung der entsprechenden Drücke des Desorptionszweiges in die korrespondierenden Mesoporendurchmesser verwendet. Unter Vernachlässigung der Adsorptivschichtdicke $t = 0$ nm mangels Referenzmessung zur Bestimmung dieser wurden durch Einsetzen der stoffspezifischen Daten des Wassers unter Messbedingungen[112] Isothermen für verschiedene Kontaktwinkel α berechnet. Durch Differenzieren der Kurven wurden Porenverteilungen erhalten, die wiederum mit den korrespondierenden Verteilungen aus den N_2-Messungen verglichen wurden. Der angenommene Kontaktwinkel, für den die größte Übereinstimmung der Kurven erhalten wird, wird dann als Maß zur Beschreibung der Oberflächenhydrophilie herangezogen. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass keinerlei Informationen zum Adsorbens in die Auswertung einfließen und somit chemisch unterschiedliche Proben miteinander verglichen werden können.

Abbildung 5.18 zeigt die für verschiedene Kontaktwinkel berechneten Porenverteilungen sowie die aus der N_2-Isothermen bestimmte Porenverteilung und die für die Proben bestimmten Kontaktwinkel.

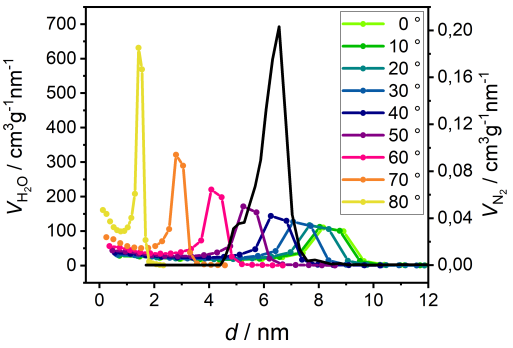
Es zeigen sich deutliche Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften. Der uncalcinierte Monolith besitzt mit einem Kontaktwinkel von 62° eine vergleichsweise hydrophobe, jedoch immer noch benetzende Oberfläche. Dies ist vor allem auf die noch enthaltenen Polymerreste zurückzuführen, die sich im bei der spinodalen Entmischung insbesondere an der Phasengrenzfläche anlagern und somit die Porenwände bedecken. Nach dem Calcinieren bei 350 °C sind diese Reste entfernt und es wird die durch Hydroxidgruppen bestimmte[113] und daher polare Oberfläche des TiO_2 freigelegt. In der Literatur finden sich Werte für den Kontaktwinkel von Wasser auf TiO_2-Schichten, die bei 300 °C hergestellt wurden, mit unterschiedlichen Rauigkeiten zwischen 16° und 63°, wobei rauere Oberflächen kleinere Werte ergaben.[114]

[110] Vgl. Thommes u. a. [2012] und Maaz u. a. [2016].
[111] Vgl. Stöckel u. a. [2015].
[112] $T = 293,15$ K, $\gamma = 72,75$ mN/m, $V_{mol} = 18,051$ cm^3/mol.
[113] Vgl. Crocker u. a. [1996]
[114] Vgl. Feng u. a. [1998].

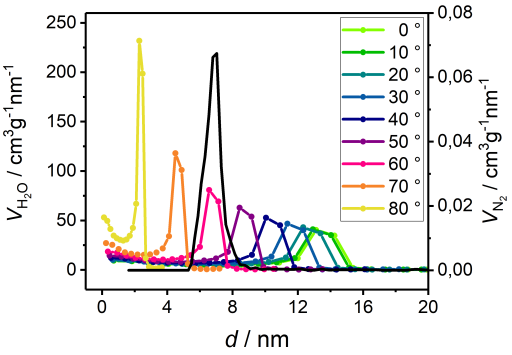
Da die Rauigkeit der Porenoberfläche nicht bestimmt werden kann, ist ein direkter Vergleich problematisch.



(a) uncalciniert



(b) 350 °C



(c) 550 °C

	α
un	62°
350 °C	42°
550 °C	60°

(d)

Abbildung 5.18.: Untersuchung der Oberflächenveränderungen durch unterschiedliche Calcinierungstemperaturen mittels quantitative Auswertung der Wassersorptionsisothermen.

Wird die Calcinierungstemperatur auf 550 °C erhöht, nimmt auch der Kontaktwinkel deutlich zu. Arbeiten zu porösen Silica-Materialien haben gezeigte, dass die Porengröße einen Einfluss auf die Oberflächenpolarität bzw. die Bildung von OH-Gruppen an Oberfläche besitzen kann[115]. Da beide calcinierten Monolithe die gleiche Mesoporengröße aufweisen, sind die Unterschiede allein auf die Temperaturbehandlung zurück zu führen. Wie in Schema 5.19 am Beispiel von benachbarten Titanol-Gruppen (Ti–OH) dargestellt, kondensieren die

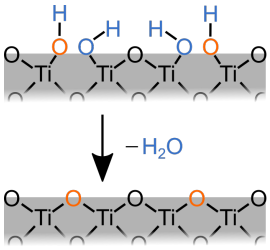
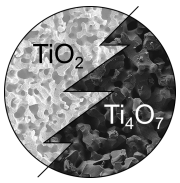


Abbildung 5.19. Titanol-Kondensation.

[115] Vgl. Anedda u. a. [2003].



Hydroxidgruppen zu Titanoxan-Bindungen (Ti–O–Ti), welche weniger polar sind. Dieses Phänomen ist für mehrere Metalloxide bekannt[116] und wird zum Beispiel zur gezielten Oberflächenmanipulation mit anderen funktionellen Gruppen genutzt[117].

Da im Fall der bei 800 °C calcinierten Probe keine vollständige Isotherme aufgenommen werden konnte, konnte diese Probe leider nicht nach der vorgestellten Methode ausgewertet werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese eine noch hydrophobere Oberfläche besitzt als die bei 550 °C Probe, da die Kondensation der Oberflächengruppen noch weiter voranschreiten konnte. Dafür spricht, dass bei weiterer Erhöhung des Relativdrucks Wasser bereits an den Glasgefäßwänden kondensierten, weshalb die Messung abgebrochen werden musste. Somit ist die Probe deutlich hydrophober als die Glaswand und gleichzeitig auch hydrophober als die bei 550 °C, bei der dieses Phänomen bei der Messung nicht auftrat. Hinzu kommt, dass die Probe durch die deutlich geringe Oberfläche insgesamt weniger Wasser aufnehmen kann, was die Messung erschwert.

5.1.4. Reproduzierbarkeit der Porenstruktur

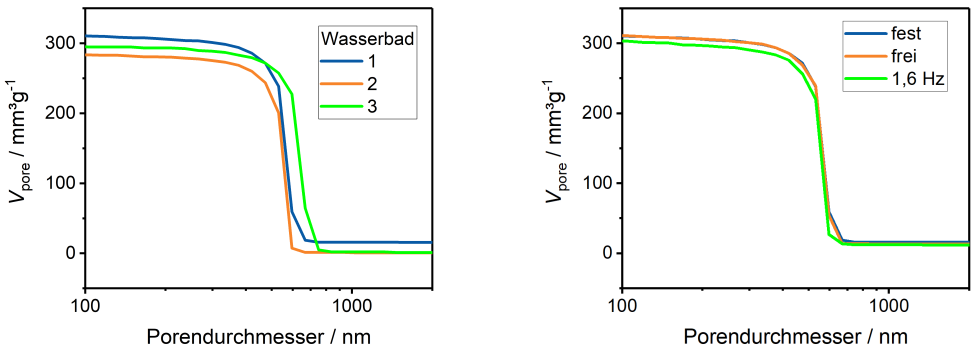
Um in späteren Anwendungen eine gleichbleibende Qualität und um die Vergleichbarkeit von Messungen verschiedener Ansätze gewährleisten zu können, wurde sehr viel Wert auf die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Strukturen gelegt. Dafür wurden Inhomogenitäten innerhalb eines Monolithen, zwischen Monolithen, die aus dem gleichen Sol hergestellt wurden, und zwischen verschiedenen Sol-Ansätzen in Betracht gezogen. Auch der Einfluss von terminlich bedingten oder apparativen Unterschieden zwischen den verschiedenen Synthesen wurde untersucht.

Dabei wurde besonderer Wert auf die erhaltene Porenstruktur gelegt, da XRD- und Raman-Messungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben zeigen (vgl. Abb. A.13 und A.14). Auch die erhaltenen BET-Oberflächen unterschieden sich nur geringfügig, da die Mesoporen in der Standard-Synthese ohne besonderes Templat erhalten werden und daher sehr unanfällig gegenüber der Sol-Zusammensetzung sind (vgl. Abschnitt 5.3). Der Makroporendurchmesser hingegen hängt sehr stark vom verwendeten Sol und den Gelierungsbedingungen ab, sodass

[116] Vgl. Böhm [1971], Pentcheva u. a. [2005] und Liu u. Di Valentin [2018].
[117] Vgl. Minju u. a. [2017] und Siouffi [2003].

im Folgenden ausführlich auf die Reproduzierbarkeit der Makroporenstruktur eingegangen werden wird.

Als erstes wurde der Einfluss des verwendeten Wasserbades, bzw. der Befestigung der Monolithen im Wasserbad untersucht. Arbeiten von Meinusch *et al.* [118] haben gezeigt, dass die Wassertemperatur nicht nur innerhalb eines Bades schwanken kann, sondern auch Unterschiede zwischen verwendeten Geräten bestehen können. Auf das in diesen Arbeiten untersuchte Silica-System führte dies zu Änderungen des Makroporendurchmessers im Bereich von bis zu 100 %. Des Weiteren wurde der Einfluss der LMT untersucht, da dieser Schritt in der Synthese den größten Zeitaufwand beinhaltet und dadurch terminlich bedingt den größten Schwankungen unterlag. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.20 und 5.21 gezeigt.

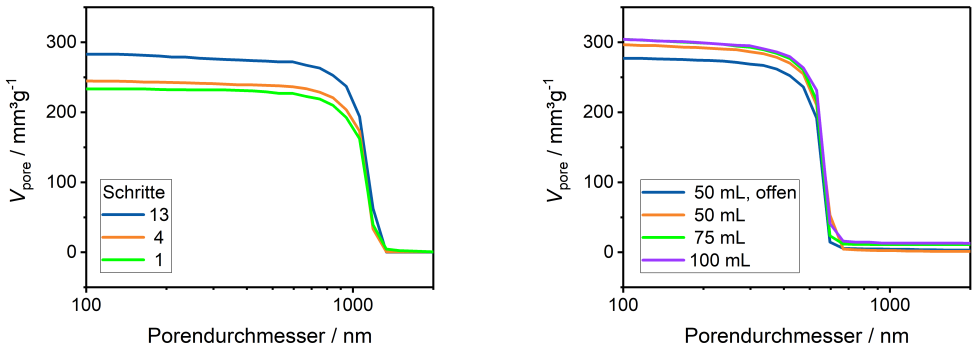


(a) (b)

Abbildung 5.20.: Reproduzierbarkeit des Makroporendurchmessers in Abhängigkeit vom verwendeten Wasserbad (a) und der gewählten Befestigung darin (b).

Für diese Untersuchungen wurde immer dasselbe Sol verwendet. Dieses wurde in baugleiche Spritzen gefüllt und in die gewählten Wasserbäder gehängt. Dabei konnten die Spritzen, sofern nicht anders angegeben, sich in ihren Halterungen leicht bewegen. Zum Vergleich wurde eine Synthese mit festgespannter Spritze und einer mit einer konstanten Rate von 1,6 Hz bewegten Spritze durchgeführt. Die Makroporendurchmesser zeigen keine Änderung je nach gewählter Befestigung, sodass die Bewegung während der Gelierung keinen Einfluss hat. Es zeigt sich jedoch ein geringer Unterschied zwischen den beiden getesteten Wasserbädern.

[118] Vgl. Meinusch u. a. [2017]



(a) (b)

Abbildung 5.21.: Einfluss der Schrittanzahl (a) und der verwendeten Lösemittelmegen (b) im LMT.

Die Variation der Anzahl der im LMT gewählten Schritte zur Erhöhung des Wassergehalts zeigt keinerlei Einfluss auf d_{macro}, was die Theorie der bereits nach der ersten Gelierung vollständig ausgeprägten Makroporenstruktur untermauert. Allerdings kann ein zu schnelles Überführen der Monolithe in Wasser Rissbildung zur Folge haben. Die im LMT verwendete LM-Menge wurde untersucht, im Druckeinflüsse ausschließen zu können. Da sowohl das verwendete EtOH, als auch das im Folge des EAA-Abbaus frei gesetzte Aceton sehr niedrige Siedepunkte haben, ist dies zusammen mit der CO_2-Bildung nicht auszuschließen und könnte den EAA-Abbau durch Verschieben des chemischen Gleichgewichts gemäß des Prinzips von Le Chatelier beeinflussen. Bei dem geöffneten Gefäß wird davon ausgegangen, dass sich kein Druck aufbauen konnte. Je mehr LM in das Gefäß ($V = 120$ mL) gegeben wurde, desto höher muss der Druck während des LMT gewesen sein. Es zeigt sich jedoch keine Veränderung des Makroporendurchmessers.

Als zweites wurden die Inhomogenitäten innerhalb eines Monolithen und zwischen Monolithen aus dem gleichen Sol untersucht. Da für die Messungen immer ganze Scheiben verwendet wurden, kann eine radiale Inhomogenität nicht bestimmt werden. In Abbildung 5.22 sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt.

Es zeigt sich, dass der Makroporendurchmesser sowohl innerhalb eines Monolithen, als auch zwischen zwei Monolithen aus dem gleichen Sol nur sehr gering variiert. Es wurde eine Standardabweichung von 1,5 % ermittelt, was bereits im Bereich des

Gerätefehlers liegt. Dies spricht für eine homogene Wassertemperatur im verwendeten Wasserbad bzw. einem nicht signifikaten Einfluss der Gelierungstemperatur wie es für die Synthese von SiO_2-Monolithe bekannt ist.

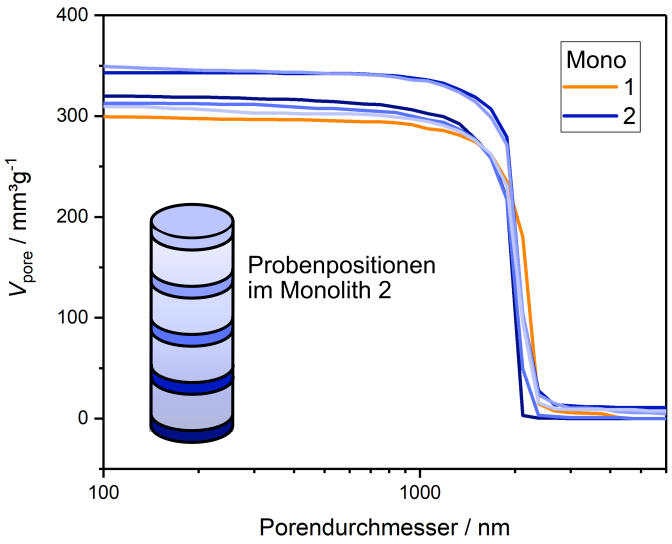
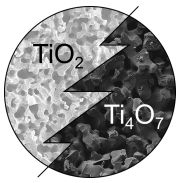


Abbildung 5.22.: MIP-Daten von verschiedenen Positionen in einem Monolithen (in verschiedenen Blautönen) und eines Monolithen aus demselben Sol-Ansatz.

Die beobachteten Unterschiede in den Makroporengrößen zwischen verschiedenen Ansätzen wird somit praktisch ausschließlich vom verwendetem Sol bestimmt. In Abbildung 5.23 sind die erhaltenen d_{makro} der Synthesen mit nominell gleicher Sol-Zusammensetzung aufgetragen.

Insbesondere ohne die Verwendung von Kolbenhubpipetten[119] zur Abmessung der Volumina wiesen die einzelnen Synthesen erhebliche Unterschiede auf. Der Makroporendurchmesser liegt bei einem Mittelwert von 1220 nm mit einer Standardabweichung von 390 nm. Dies entspricht 32 % und genügte nicht den in dieser Arbeit selbst gestellten Anforderungen. Um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen, wurde die Sol-Zusammensetzung genauer eingestellt durch die bessere Abmessung der einzelnen

[119] Diese Pipetten wurden 1957 von dem Mediziner Heinrich Schnitger an der Philipps-Universität Marburg extra für das Abmessen von Volumina im Mikroliterbereich entwickelt und besitzen daher sehr geringe Messfehler. Durch die zu Beginn alleinige Vermarktung durch die Firma Eppendorf, ist dieser Pipettentyp allgemein auch als *Eppendorf-Pipette* bekannt geworden.



Volumina mit den Kolbenhubpipetten. Es zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit mit einem mittleren Makroporendurchmesser von 590 ± 100 nm (entspricht einer Standardabweichung von σ = 17 %).

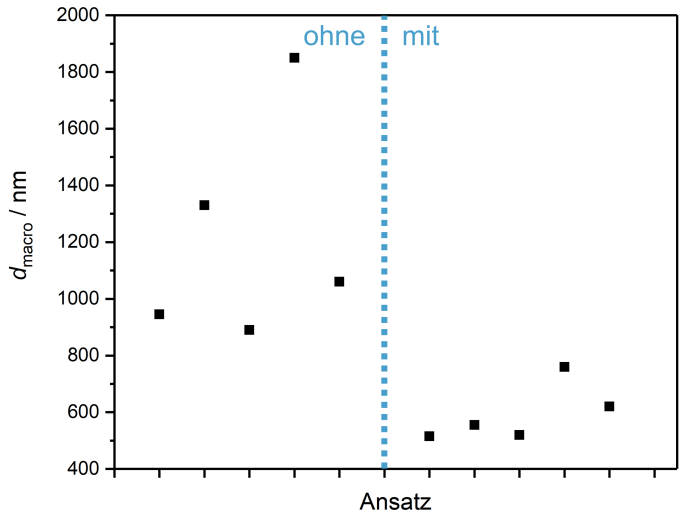


Abbildung 5.23.: Verteildung der erhaltenen Makroporendurchmesser ohne und mit Verwendung von Kolbenhubpipetten.

Diese Abweichung von 17 % wird für den Makroporendurchmesser aller weiteren Synthesen als Fehler angenommen, wenn nicht anders angegeben.

5.1.5. Langzeitstabilität der Porenstruktur

Die Langzeitstabilität ist für viele Anwendungen von Bedeutung. Für in Trennverfahren häufig benutzte Silicamaterialien ist bekannt, dass sie ohne besondere Lagerung ihre Porenstruktur mit der Zeit verändern. Dies liegt an einem Weiterschreiten der Kondensation bei Anwesenheit von selbst Kleinstmengen Wasser in Form von z. B. Luftfeuchtigkeit.

Für diese Untersuchung wurden die im März 2015 synthetisierten und bei 350 °C calcinierten Proben nach drei Jahren nochmals charakterisiert. Die Proben wurden während dieser Zeit in Glasgefäßen mit Schnappverschluss gelagert. Zur Probenentnahme wurden diese in den drei Jahren zwischendurch mehrfach geöffnet und

erneut verschlossen, sodass es unabhängig von Verschleißerscheinungen des Deckels zum Austausch mit der umgebenden Raumluft kam. Ab Oktober 2015 wurden die Proben in auf 21,5 °C klimatisierte Labore aufbewahrt. Die relative Luftfeuchte hingegen schwankte sehr stark (10–50 %, im Sommer auch durchaus höher). Die Ergebnisse der MIP- und Physisorptions-Untersuchungen sind in Abbildung 5.24 im Vergleich gezeigt.

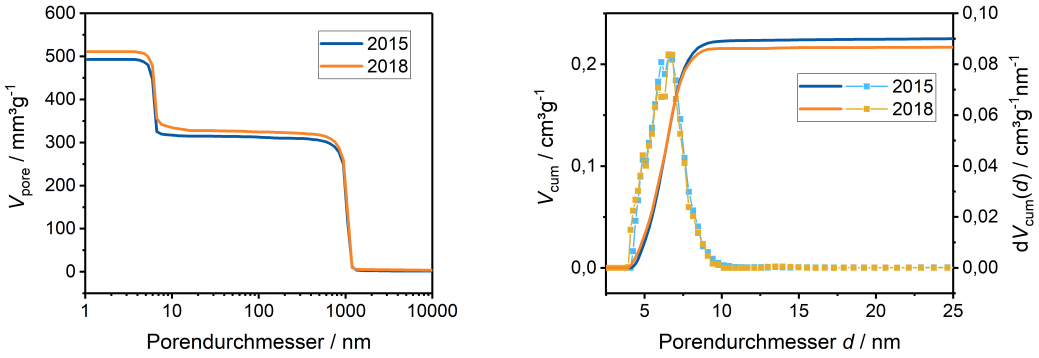
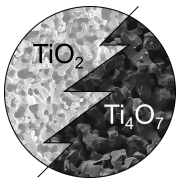


Abbildung 5.24.: Untersuchung der Porenveränderungen nach drei Jahren. (a) MIP Daten zeigen keine Veränderung der Porenstruktur. (b) Physisorptionsmessungen bestätigen keine Verschiebung von d_{meso}.

Die in orange dargestellten Kurven drei Jahre nach der Erstcharakterisierung in blau zeigen keine signifikanten Änderungen. Die MIP-Messungen zeigen, dass d_{macro} bei einem konstanten Wert von 950 nm liegt. Auch d_{meso} mit 6,6 nm ändert sich nicht. Selbst die ermittelte Verteilungskurve der Mesoporen ist fast deckungsgleich. Es wurden geringe Abweichungen in den Porenvolumina in beiden Messmethoden festgestellt. Diese sind mit unter 4 % Abweichung vom 2015-Wert jedoch zu gering, um kleine Inhomogenitäten zwischen den gemessenen Probenstücken oder Gerätefehler aussschließen zu können.

Somit kann die Porenstruktur selbst bei geringen Temperaturen calcinierter, bei verschiedenen Temperaturen und Luftfeuchten gelagerter TiO_2-Monolithe als langzeitstabil angesehen werden.



5.2. Tieferes Verständnis des Synthesemechanismus'

Um die Veränderungen durch die Variation der Standard-Synthese verstehen zu können, wurde der Synthesemechanismus weiter untersucht. Insbesondere die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten, sowie die daraus resultierenden Unterschiede in den Ti-Komplexen sollte aufgeklärt werden, da dies gleichzeitig eine Veränderung der Reaktivität des Edukts in der Sol-Gel-Reaktion bedeutet.

5.2.1. Keto-Enol-Tautomerie des Ethylacetoacetats

EAA ist als Chelatligand von entscheidender Bedeutung für die Stabilisierung der Ti-Spezies. Es dient zum einen der elektronischen Stabilisierung, aber auch zur sterischen Abschirmung des Kations, um den Angriff von Wasser in der Hydrolyse zu erschweren. Dadurch wird die Reaktivität des Edukts soweit verringert, dass die Entmischung und die Sol-Gel-Reaktion gleichzeitig stattfinden können.

Um die Keto-Enol-Tautomerie von EAA besser zu verstehen, wurde dieses mittels NMR-Messungen in verschiedenen Umgebungen analysiert. Insbesondere die Quantifizierung der Tautomere ist wichtig, da lediglich die Enol-Form als Ligand im Komplex vorliegen kann. Dadurch lassen sich Aussagen bezüglich der Komplexzusammensetzung treffen.

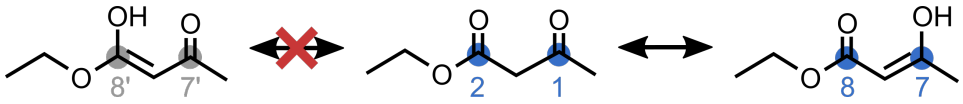


Abbildung 5.25.: Keto-Enol-Tautormerie von EAA.

Abbildung 5.25 zeigt die Strukturformel von EAA und der Keto-Form und der beiden theoretisch möglichen Enol-Formen. Die im Folgenden gezeigten Messungen zeigen, dass die Tautomerie ausschließlich über die freie Carbonyl-Gruppe erfolgt und die Carbonyl-Gruppe der Säure-Gruppe keine Tautomerie zeigt. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, da dies in der Literatur[120], gegensätzlich dargestellt wird. Für die Komplexbildung und vor allem die sterische Ausrichtung des Ethyl-Restes ist dieser Effekt jedoch von entscheidender Bedeutung (s. 3.1.1).

[120] Vgl. Hasegawa u. a. [2009]

Die NMR-Spektren von EAA sind in Abbildung 5.26 und 5.27 gezeigt. Um alle Signale zweifelsfrei Zuordnen zu können, wurde zusätzlich eine HSQC-Messung durchgeführt.

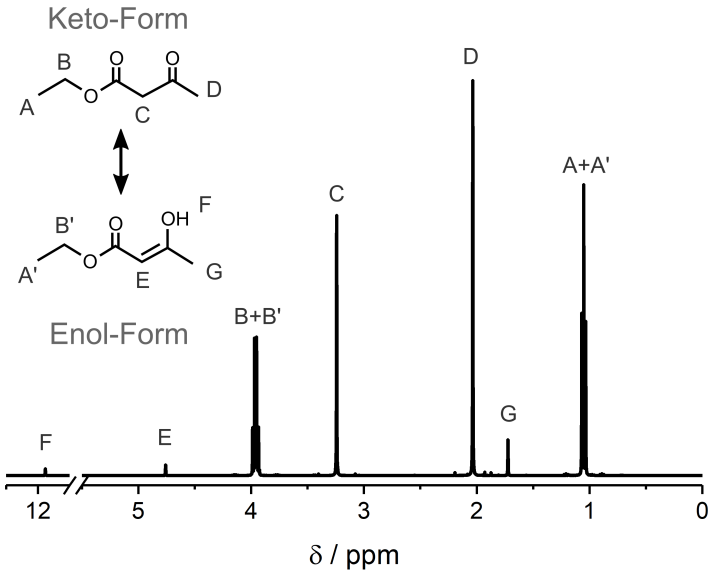


Abbildung 5.26.: ^{1}H-NMR-Spektrum von EAA mit Zuordnung der Signale.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 11,87 (s, *F*), 4,74 (s, *E*), 3,92 (qua, 7,2 Hz, *B+B'*), 3,22 (s, *C*), 2,02 (s, *D*), 1,70 (s, *G*), 1,03 (tri, 7,2 Hz, *A+A'*).

Die Signale entsprechen den Erwartungen. Die Integrale der Signale wurden nicht angegeben, da eine eindeutige Zuordnung der Integralfläche zu einer Substanz nicht für alle Signale möglich ist, durch die Überlagerung der Signale der Ethylwasserstoffe. Diese spüren keinen Einfluss der Keto-Enol-Tautomerie.

Auch die Signale des ^{13}C-NMR entsprechen den Erwartungen für die zwei auftretenden Tautomere.

Um die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Tautomeren zu untermauern, wurde zusätzlich eine HSQC-Messung durchgeführt. Abbildung 5.28 zeigt das erhaltene, zweidimensionale Spektrum.

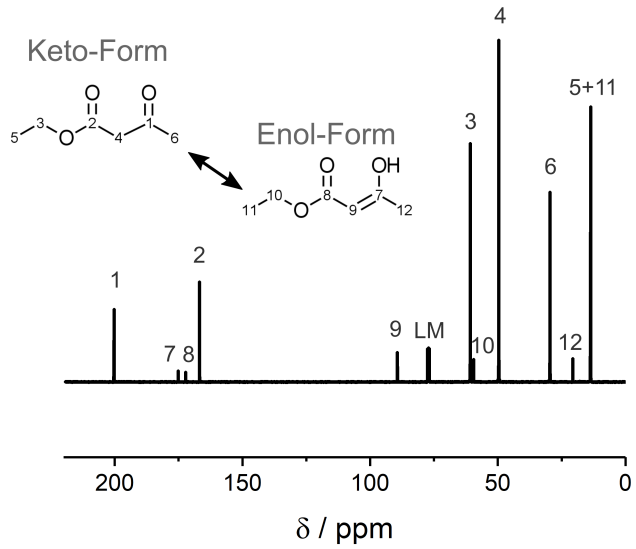


Abbildung 5.27.: ^{13}C-NMR-Spektrum von EAA mit Zuordnung der Signale.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 200,1 (*1*), 175,0 (*7*), 172,1 (*8*), 166,7 (*2*), 89,2 (*9*), 60,7 (*3*), 59,3 (*10*), 49,5 (*4*), 29,4 (*6*), 20,5 (*12*), 13,7 (*11*), 13,5 (*5*).

Es zeigt sich ganz klar die Unterscheidung der Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffen C*4* und C*6* (grün) mit den Wasserstoffen H*C* und H*D* (gelb) in der Keto-From von den Wechselwirkungenen von C*9* und C*12* (blau) mit H*E* und H*G* (rot) der Enol-Form. Die Zuordnung der Signale ist somit konsistent.

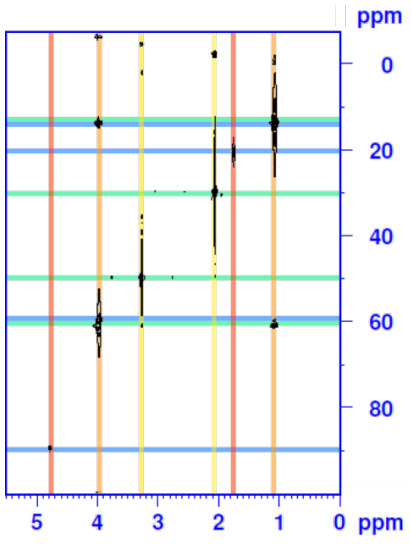


Abbildung 5.28.: HSQC-Spektrum von EAA.

Die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe (1, 2, 7, 8, 7' und 8' nach Abb. 5.25) zeigen dies sehr eindeutig. Der Kohlenstoff der freien Carbonyl-Gruppe (C*1*) ist deutlich stärker entschirmt als der entsprechende Kohlenstoff in der Enol-Form (C*7*), wie die chemische Verschiebung auch belegt. Läge zusätzlich eine Keto-Enol-Tautomerei der Säure-Carbonyl-Gruppe vor, müsste das Si-

gnal von C*7'* bei noch höherer chemischen Verschiebung auftreten, da die benachbarte Alken-Bindung zusätzlich Elektronendichte abzieht. Gleichzeitig müsste das Signal des Kohlenstoffs der Säure-Gruppe C*2*, welches sich in der Enol-Form (C*8*) zu geringfügig höheren Werten verschiebt durch die Nähe der Alken-Bindung, bei einer Tautomerie eine geringere chemische Verschiebung zeigen. Da keine Signale gefunden werden konnten, die den Kohlenstoffe C*7'* und C*8'* zugeordnet werden könnten, wird gefolgert, dass dieses Tautomer nicht stabil ist.

Es ist möglich, den Anteil der Keto-Form über das Verhältnis beider Tautomere im ^{1}H-NMR-Spektrum mit Hilfe von Gleichung 5.1 zu bestimmen.

$$K_{\text{Keto}} = \frac{I_{\text{Keto}}}{I_{\text{Keto}} + I_{\text{Enol}}} \cdot 100\ \% = \frac{I_D}{I_D + I_G} \cdot 100\ \% \tag{5.1}$$

mit	K_{Keto}	=	Anteil der Keto-Form
	I_{Keto}	=	Integral der CH_3-Gruppe in der Keto-Form (D)
	I_{Enol}	=	Integral der CH_3-Gruppe in der Enol-Form (G)

In der Literatur wird diese Methode mit einem Fehler von ± 2 % angegeben[121]. Allerdings zeigt sich innerhalb der Literatur größere Abweichungen zwischen verschiedenen Publikationen[122], wobei anzumerken ist, dass diese in einem großen zeitlichen Abstand publiziert wurden und daher sowohl die verwendeten Messaufbauten, noch die Auswertungsmethoden zur Bestimmung der Integrale nicht vergleichbar sind.

Da die Keto-Enol-Tautomerie sehr stark von äußeren Einflüssen abhängt, wurden verschiedene Probenmischungen untersucht. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass bei Veränderung der Solzusammensetzung keine zusätzlichen Effekte durch Verschieben des Tautomeriegleichgewichts auftreten (vgl. Abb. 5.29). In der Literatur findet sich eine Bevorzugung der Keto-Form in polaren

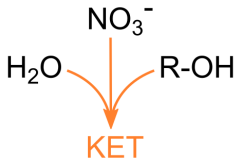
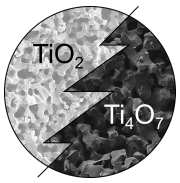


Abbildung 5.29.: Die untersuchten Einflüsse auf die KET.

[121] Vgl. Burdett u. Rogers [1964]
[122] Vgl. Manbeck u. a. [2011]



Lösungen (s. A.3) und bei höheren Temepraturen.[123] In Tabelle 5.1 finden sich die untersuchten Mischungen und der jeweils bestimmte Keto-Form-Anteil.

Die ermittelten Werte stimmen mit den Erwartungen überein. Der in $CDCl_3$ bestimmte Wert entspricht im Rahmen des Fehlers dem Literaturwert von 92 %.[124] Da die Monolithsynthese in PrOH durchgeführt wird, wurde der Einfluss der Zusätze mit dem diesem an meisten ähnelnden, deuteriertem Lösemittel durchgeführt: deuteriertem Methanol. Methanol ist polarer als PrOH, welches jedoch polarer als $CDCl_3$ ist, wodurch die Keto-Anteile in der Raktionslösung im Bereich zwischen diesen Messwerten liegen.

Tabelle 5.1.: Keto-Anteil für verschiedene LM-Zusammensetzungen.

LM	**Zusatz**	$K_{\mathbf{Keto}}$
$CDCl_3$	—	91 %
CD_3OD	—	94 %
CD_3OD	H_2O (0,2 mL)	94 %
CD_3OD	H_2O (0,4 mL)	95 %
CD_3OD	H_2O (0,6 mL)	96 %
CD_3OD	H_2O (0,8 mL)	96 %
CD_3OD	NH_4NO_3	92 %

Bei der Zugabe von Wasser (Angaben bezogen auf 1 mL EAA), sollte sich aufgrund der steigenden Polarität der Keto-Anteil erhöhen. Diesen Trend zeigen auch die berechneten Werte, jedoch sind die Unterschiede in Anbetracht des Methodenfehlers sehr klein. In den korrespondierenden IR-spektren (s. Abb. A.23) kann an der Änderung des Intensitätsverhältnisses zwischen der C=O-Valenzschwingung $\nu_{C=O}$, die sowohl in der Keto- als auch der Enol-Form zu erwarten ist, und der C=C-Valenzschwingungen $\nu_{C=C}$, die lediglich die Enol-Form zeigen sollte, die gleiche Verschiebung des Tautomerie-Gleichgewichts abgelesen werden.

Das Lösen von NH_4NO_3 erniedrigt den Keto-Anteil geringfügig, da ein Teil des Alkohols in dessen Hydrathülle gebunden wird, und daher nicht mehr zur Stabilisierung der Keto-Form zur Verfügung steht.

Die Berechnungen zeigen, dass sich das Tautomerie-Gleichgewicht nur geringfügig ändert und daher davon ausgegangen werden kann, dass bei den Variationen der Solparameter, die weniger drastisch sind als die hier durchgeführten Veränderungen, der Anteil der Enol-Form sich nicht signifikant ändert. Zur Erklärung der veränderten Porenstruktur (s. Abschnitt 5.3) wird daher nur der variierte Parameter bedacht.

[123] Vgl. Burdett u. Rogers [1964].
[124] Vgl. Burdett u. Rogers [1964].

5.2.2. Ti-Komplexe in der Standard-Synthese

Aus der Literatur ist bekannt, dass Ti(OPr)$_4$ Oligomere bildet.[125] Ein oktaedrisches Ligandenfeld ist energetisch günstiger, weshalb sich bei Raumtemperatur Ti$_3$(OPr)$_{12}$-Trimere bilden. Dies entspricht drei flächenverknüpften Oktaedern, wobei die Hälfte der Propoxid-Liganden eine verbrückende Position einnehmen. Der Austausch zwischen den terminalen und den verbrückenden Propoxiden findet jedoch so schnell stattfindet, dass in NMR-Messungen keine Aufspaltung der Signale in die beiden Spezies beobachtet werden kann. Zur übersichtlicheren Darstellung ist daher in den NMR-Spektren (s. Abb. A.19 und A.20) auf die Darstellung als Trimer verzichtet worden. Die Signale entsprechen den erwarteten Literaturangaben. Auch das IR-Spektrum (s. Abb. A.21) zeigt keine Besonderheiten.

Beim Lösen von Ti(OPr)$_4$ in einem protischen Lösemittel ist ein Austausch der zwischen den Propoxid-Liganden und dem Lösemittel zu erwarten. [126] Dies wäre über NMR anhand der H- und C-Signale des dadurch frei werdenden PrOH nachweisbar, allerdings konnten diese Experimente leider nicht durchgeführt werden. Ti(OPr)$_4$ ist ohne weitere Stabilisierung so reaktiv, dass bei der Zugabe von deuteriertem MeOH Kleinstmengen an Wasser oder die Luftfeuchte ausreichten, damit TiO$_2$ entstand und die Lösung nicht mehr messbar war. Die Verwendung von PrOH als Lösemittel ist somit in der Synthese Grundbedingung für eine gleichbleibende Reaktivität aller Ti-Komplexe und kann nicht ohne weiter Anpassung aller anderen Synthesefaktoren durch ein anderes Lösemittel ersetzt werden.

Nach der Zugabe von EAA ist der Ti-Komplex ausreichend stabil, um auch über mehrere Stunden bei Raumtemperatur an Luft nicht zu reagieren. Im IR-Spektrum (s. Abb. 5.30) zeigt sich deutlich die Bildung des Komplexes.

Das Spektrum zeigt die zu erwarteten Valenz- und Deformationsschwingungen der Alkyl-Reste und der Ti–O-Bindungen. Das Auftreten der ν_{OH}-Bande beweist die Substitution von einem OPr-Liganden in dem Komplex durch EAA, sodass PrOH freigesetzt wird. Das Vorhandensein der $\nu_{\mathrm{C–O}}$- und ν_{Ester}-Schwingung zeigt die Intaktheit der Säure-Gruppe im EAA und keine tautomeren Veränderungen. Die vier Schwingungsbanden zwischen 1525 cm^{-1} und 1635 cm^{-1} sind charakteristisch für den gebildeten Komplex.

[125] Vgl. Bradley u. Holloway [1968].
[126] Vgl. Leaustic u. a. [1989]

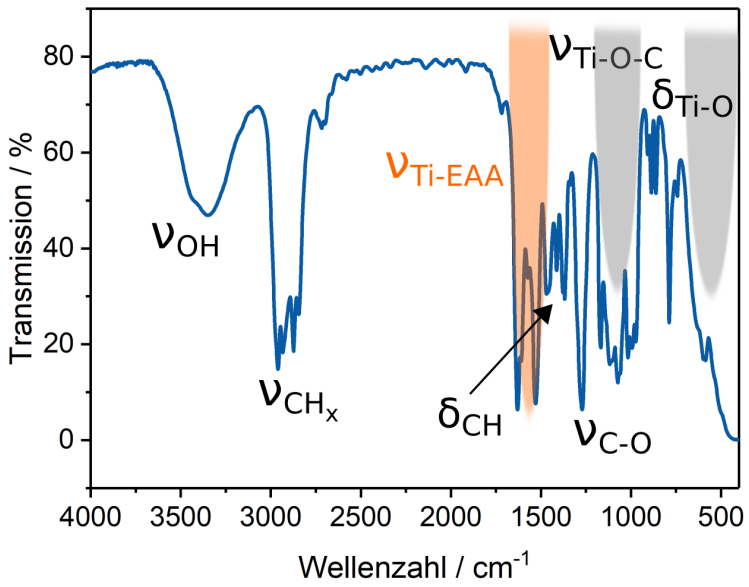


Abbildung 5.30.: IR-Spektrum des geformten Komplexes zwischen $Ti(OPr)_4$ und EAA.

IR-Banden: k = 3348 (ν_{OH}), 2962 ($\nu^{as}{}_{CH_3}$), 2934 ($\nu^{as}{}_{CH_2}$), 2875 ($\nu^{s}{}_{CH_3}$), 2850 ($\nu^{s}{}_{CH_2}$), 1632 – 1529 ($\nu_{Ti–EAA}$), 1457 – 1368 (δ_{CH}), 1272 ($\nu_{C–O}$), 1173 (ν_{Ester}), 1097 – 973 ($\nu_{Ti–O–C}$), 907 – 861 ($\delta^{roc}{}_{CH_2}$), 650 – 400 ($\delta^{oop}{}_{Ti–O}$).

Sie entstehen durch den in Abbildung 5.31 gezeigten, planaren Sechsring und sind typisch für die Enol-Form von β-Ketoestern.[127] Das Fehlen der sehr starken $\nu_{C=O}$-Bande des freien EAA (s. Abb. A.22) legt nahe, dass alle EAA-Moleüle als Ligand in einem Komplex vorliegen.

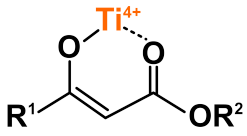


Abbildung 5.31. Sechsring zwischen Ti^{4+} und EAA.

Auch NMR-Untersuchungen beweisen die Funktion von EAA als Ligand. In Abbildung 5.32 ist das ^{1}H-Spektrum des Komplexes gezeigt.

Die Signale lassen sich eindeutig den im Komplex vorliegenden Wasserstoffen zuordnen. Durch die ^{13}C-Satelliten sind auf den ersten Blick zusätzliche Signale mit geringer Intensität sichtbar, bei höherer Vergrößerung sind sie jedoch eindeutig identifizierbar durch die charakteristische Aufspaltung und symmetrische Anordnung.

[127] Vgl. Hesse u. a. [2012].

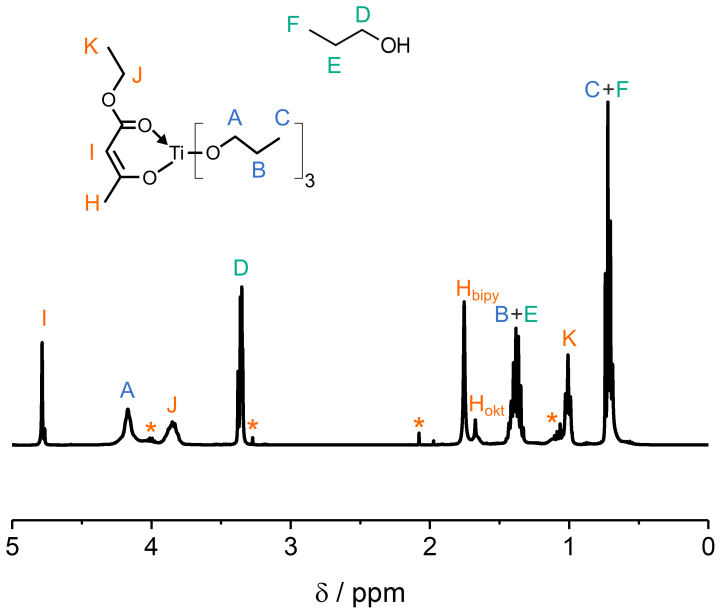
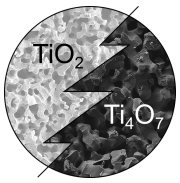


Abbildung 5.32.: ^{1}H-NMR des Ti-EAA-Komplexes mit Zuordnung der Signale. Mit * markierte Signale gehören zur Keto-Form des EAA.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,77 (s, *I*), 4,15 (m, *A*), 3,83 (m, *J*), 3,33 (m, *D*), 1,73 (s, H_{bipy}), 1,65 (s, H_{okt}), 1,36 (m, *B+E*), 0,99 (tri, 6,9 Hz, *K*), 0,69 (qua, 7,4 Hz, *C+F*).

Um das Signal bei 1,65 ppm zuordnen zu können, waren weitere Messungen erforderlich. Im COSY-Spektrum (s. Abb. A.24, in grau dargestellt) zeigt es eine schwache Wechselwirkung mit dem H*A* des Propoxid-Rests. Die breite des Signals lässt zudem eine variierende Bindungsstärke vermuten. Im HSQC-Spektrum (s. Abb. 5.34), zeigt sich eine ^{1}J-Kopplung mit C*11*. Dadurch konnte geschlussfolgert werden, dass es sich bei dem Signal um eine Aufspaltung des H-Signals der zur Enol-Gruppe benachbarten Methyl-Gruppe H*H* handelt. Durch die verschiedenen Konformationen des Komplexes liegen nicht alle Methyl-Wasserstoffe in der gleichen chemischen Umgebung vor. Die Nähe zum Propoxid-Liganden lässt eine Zuordnung zu einem Komplex mit höherer Koordination z.B. mit einer oktaedrischen Struktur vermuten. Der Quantifizierung der Signale nach liegen 19,8 % der Komplexe mit dieser höheren Koordination vor.

Darüber hinaus können weiterhin auch die Signale der Keto-Form, die nicht als Ligand dienen kann, gemessen werden. Die Quantifizierung der EAA-Tautomerie



ergibt einen verbleibenden Keto-Anteil von 1,3 %. Dieser geringer Anteil erklärt das Fehlen der charakteristischen Banden im IR-Spektrum. Somit liegt EAA fast quantitativ in der Enol-Form als Ligand im Komplex vor.

Die Signale des frei gesetzten PrOH beweisen eindeutig die Substitution dessen im Komplex durch EAA. Die Signale entsprechen der gleichen chemischen Verschiebung wie in der Messung als Reinstoff (s. Abb. A.17). Die Signale des Propoxids im Komplex liegen bei ebenfalls bei gleicher chemischer Verschiebung wie in reinem $Ti(OPr)_4$ (s. Abb. A.19). Das sehr breite H*A*-Signal deutet allerdings auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse zum Ti^{4+} hin, was sich mit den unterschiedlichen Koordinationsspären des EAA-Signals deckt.

In Abbildung 5.33 ist das ^{13}C-Spektrum mit der Zuordnung der Signale dargestellt.

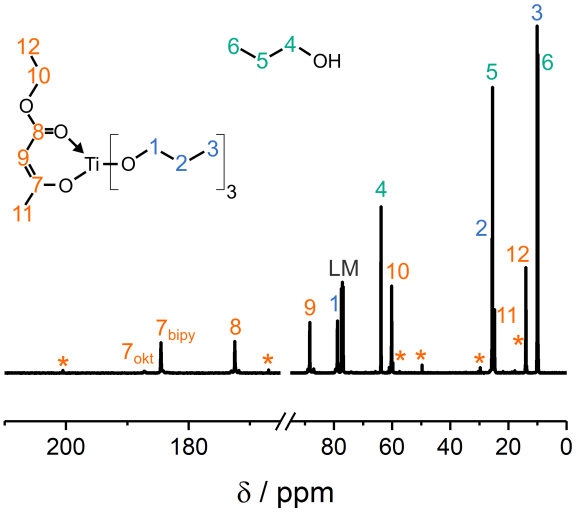


Abbildung 5.33.: ^{13}C-NMR des [Ti EAA $(OPr)_3$]-Komplexes mit Zuordnung der Signale. Mit * markierte Signale gehören zur Keto-Form des EAA.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 187,1 (7_{okt}), 184,4 (7_{bipy}), 172,3 (*8*), 88,2 (*9*), 78,7 (*1*), 63,7 (*4*), 60,1 (*10*), 25,5 (*2*), 25,3 (*5*), 24,6 (*11*), 13,8 (*12*), 10,0 (*3*), 9,7 (*6*).

Auch hier lassen sich die Signale den Kohlenstoffen im Komplex und der zusätzlich in der Lösung vorhandenen Keto-Form des EAA und PrOH zuordnen. Zusätzlich gibt es ein Signal mit geringer Intensität bei 187 ppm, welches nur in Ti-EAA-Mischungen auftritt, in denen kein weiterer Ligand wie Wasser, NO_3^- oder Alkohol im Überschuss angeboten wird.[128] Wie bereits bei der Auswertung des ^{1}H-Spektrums gezeigt, resultiert dies aus der unterschiedlichen Koordinationsstellen des EAA. Die Verschiebung des C7_{okt}-Signals im Vergleich zum C7_{bipy}-Signal zu höheren Werten lässt auf eine schwächere Bindung des Keto-Sauerstoffs zum Ti-Zentrum schließen. Dies wäre in Dimeren mit oktaedrischer Struktur der Fall. Die im Vergleich Monomer geringere Intensität des Signals stimmt mit den Ergebnissen der ^{1}H-NMR überein.

Der Vergleich zwischen den Signalen des Propoxids im Komplex und in Ti(OPr)$_4$ gibt lediglich eine geringe Verschiebung von 2,2 ppm des C*1*-Signals zu höheren Werten. Im Vergleich zum reinen Ti(OPr)$_4$ ist der Kohlenstoff somit stärker entschirmt, was eine stärkere Bindung zum Sauerstoff bedeutet, wie es im Komplex mit einem zusätzlichen Liganden, der Elektronendichte vom Ti^{4+}-Zentrum entzieht, zu erwarten ist.

Anhand der Verschiebung der Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe C*7* und C*8* der Enol-Form lsst sich die Komplex-Bindung gut beschreiben. Die chemische Verschiebung des C*8* ändert sich im Vergleich zur Enol-Form in Lösung (vgl. Abb. 5.27, Signal von C*8*) nicht, während C*7* eine deutlich höhere chemische Verschiebung zeigt. Der Enol-Kohlenstoff spürt den Bindungspartner des Sauerstoffs demnach sehr stark, wohingegen der Kohlenstoff der Säuregruppe nicht beeinflusst wird von dem Koordinationspartner. Dies zeigt die vergleichsweise schwache Bindung der Säuregruppe zum Ti^{4+}.

Zur Überprüfung der Signalzuordnung und Aufklärung des ^{1}H-Signals bei 1,65 ppm wurde ein HSQC-Spektrum (s. Abb. 5.34) aufgenommen. Der Farbcode der Unterlegung entspricht den zur Verdeutlichung in den eindimensionalen NMR-Spektren gewählten Zuordnung (orange: EAA_{Enol}, gelb: EAA_{Keto}, blau: Propoxid, grün: PrOH). Zusätzlich zu den erwarteten Korrelationen zwischen direkten Bindungspartner ($^1J_{CH}$) zeigen sich auch die schwächeren Wechselwirkungen über zwei Bindungen hinweg ($^2J_{CH}$). Dadurch kann die Zuordnung insbesondere der schwächeren Signale untermauert werden.

[128] Vgl. Yamada u. a. [2000].

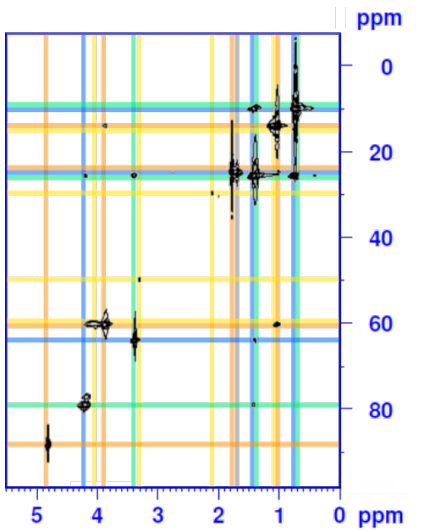


Abbildung 5.34.: HSQC-Spektrum von [Ti EAA $(OPr)_3$].

Die NMR-Spektren zeigen, dass die Keto-Enol-Tautomerie und damit die Bindung zum Ti^{4+} ausschließlich über die freie Keto-Gruppe erfolgt. Die Keto-Gruppe der Säure-Funktion ist deutlich schwächer an das Zentralkation gebunden, woraus sich die in Abbildung 5.35a dargestellte, bipyramidale Struktur mit Verzerrung entlang der vertikalen Achse ergibt. Es konnte in der Literatur[129] gezeigt werden, dass solche fünffach koordinierten Ti-Komplexe stabil sind, wobei der der Säure-Gruppe und damit dem Ethyl-Rest gegenüber liegende Alkoxid-Ligand schwächer gebunden wird.

Allerdings haben die Messungen gezeigt, dass Dimere (s. Abb. 5.35b) gebildet werden, sodass zusätzlich 10 Isomere mit sechsfacher Koordination vorliegen können. Zwar werden im Gegensatz zum EAA-Liganden die Signale der Propoxid-Liganden nicht aufgespalten, allerdings zeigt sich bereits eine deutliche Verbreitung des H*A*-Signals, was im Vergleich zum reinen $Ti(OPr)_4$ auf einen langsameren, jedoch immer noch schnellen Austausch zwischen terminalen (in schwarz) und verbrückenden (in rot) Positionen schließen lässt.

Dargestellt ist das Dimer mit beiden EAA-Liganden in der gegenüber liegenden, axialen Positionen (Koordinationsstelle der Carbonyl-Gruppe) und entgegengesetzter Ausrichtung (Koordinationsstelle der Enolat-Gruppe). Dieses Isomer sollte aufgrund der geringsten sterischen Hinderungen die energetisch günstigste Form sein. Grundätzlich möglich sind jedoch auch die Koordination durch die Carbonyl-Gruppen auf der gleichen Seite der durch die Zentralatome und den verbückenden OPr-Liganden aufgespannten Ebene, sowie die gleiche Ausrichtung der Enolat-Gruppe, sodass sich vier Isomere für rein-axiale EAA-Liganden ergeben. Darüber hinaus ergeben sich zwei Isomere (OEt-Rest gegenüber oder auf der gleich Seite des Komplexes liegend) mit rein äquatorialer Position der beiden EAA und vier Isomere (entsprechend den vier möglichen Positionen des axialen EAA-Liganden) mit einem äquatorialem und einem axialen EAA-Liganden.

[129] Vgl. Leaustic u. a. [1989].

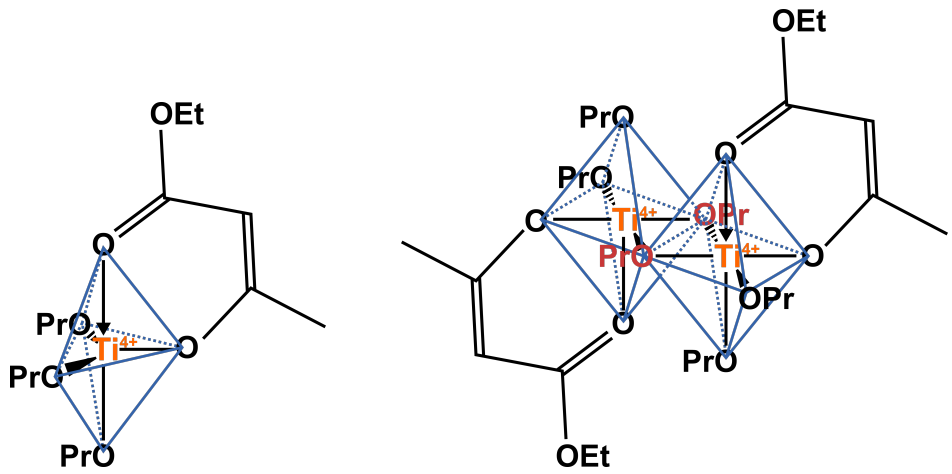


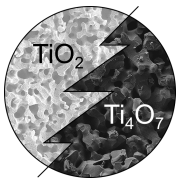
Abbildung 5.35.: Bipyramidale Monomer- (a) und oktaedrische Dimerstruktur (b) von [Ti EAA $(OPr)_3$].

Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt die Zugabe der Nitrat-Lösung zum Starten der Sol-Gel-Reaktion. Das Nitrat-Anion soll dabei durch Vervollständigung der Koordinationssphäre insbesondere die Kondensationsreaktion verlangsamen, sodass die spinodale Entmischung vor Erreichen des Sol-Gel-Übergangs ablaufen kann.[130] Das Nitrat-Anion liegt in der Reaktionslösung im stöchiometrischen Verhältnis zu Ti^{4+} von 1 : 18 vor. Demnach können maximal 5,3 % der Ti^{4+}-Kationen durch dieses komplexiert werden. Dieser geringe Anteil ist zwar bereits ausreichend für den gewüschten Einfluss auf die Synthese, macht die Analytik aufgrund der Nachweisgrenzen jedoch anspruchsvoll.

Zur Überprüfung der Funktionsweise des NO_3^--Kations als Ligand gibt es noch keinen direkten, experimentellen Beweis. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass Titanalkoxide mit lediglich Acetylaceton als Ligand Trimere bilden, was das Bestreben zur Vervollständigung der Koordinationssphäre zeigt.[131] Auch der von Hasegawa *et al.* gezeigte Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der Anionen und der Gelierungsgeschwindigkeit sprechen eindeutig für die Funktion als Ligand.[132]

Ein direkter Nachweis des Ti^{4+}-Kations mittels NMR-Messungen war aufgrund der unsymmetrischen Koordination und dem schnellen Austausch der Liganden nicht er-

[130] Vgl. Hasegawa u. a. [2009] und Hasegawa u. a. [2010].
[131] Vgl. Leaustic u. a. [1989].
[132] Vgl. Hasegawa u. a. [2009].



folgreich. Auch Tieftemperaturmessungen lieferten keine auswertbaren Ergebnisse. Es ließen sich jedoch einige experimentelle Indizien finden, die diese These untermauern.

Die Veränderung des Komplexes lässt sich optisch mittels UVVis-Spektroskopie verfolgen. In Abbildung 5.36 sind die Spektren des farblosen $Ti(OPr)_4$, sowie des mit EAA gebildeten Komplexes gezeigt. Die Verschiebung der Absorptionskante in den Bereich des sichtbaren Lichts führt zur hell gelben Farbe der Komplex-Lösung. Zusätzlich sind die Spektren nach der Zugabe von wässriger NO_3^--Lösung oder reinem Wasser gezeigt, welche beide allein keine Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts zeigen. In beiden Fällen verschiebt sich die Absorptionskante der Komplexlösung weiter zu höheren Wellenzahlen, was die dann intensiv gelbe Farbe der Lösung erklärt.

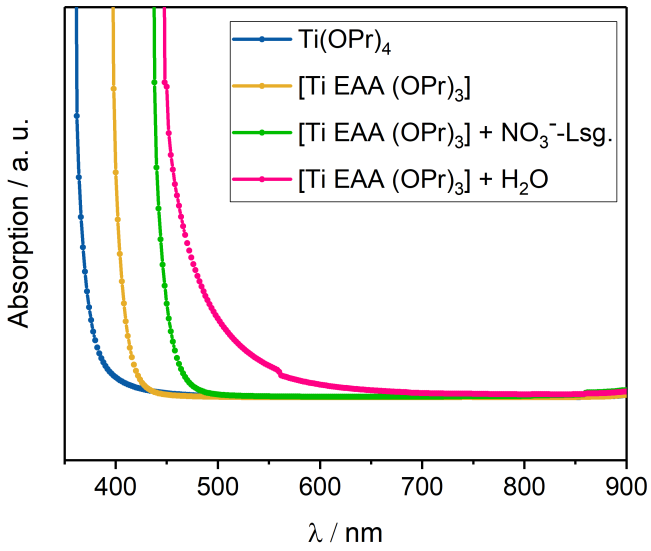


Abbildung 5.36.: UV-Vis-Spektren der verschiedenen Ti-Komplexe.

Auf den in Abbildung 5.37 gezeigten Fotos lassen sich die Unterschiede auch mit bloßem Auge erkennen. Die Intensivierung der gelben Farbe nach Zugabe des NO_3^--Anions lässt auf die Bildung eines sogenannten *Charge-Transfer*-Komplexes schließen. Dabei wird Ladung vom Anion auf das Ti^{4+}-Zentrum übertragen. Gleiches gilt bei der durch die Anwesenheit von Wasser gebildeten OH^--Liganden, allerdings

setzt dadurch gleichzeitig die Kondensationsreaktion ein.[133] Die Funktion der NO_3^--Anionen als Ligand kann daher aus der Absorptionsverschiebung abgeleitet werden. Jedoch ist der Komplex in Anwesenheit von Wasser nur stabil, wenn die Koordinationssphäre bereits durch z. B. NO_3^--Anionen vervollständigt wurde.



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 5.37.: Fotos der Komplex-Lösungen: (a) Ti(OPr)$_4$, (b) [Ti EAA (OPr)$_3$], (c) [Ti EAA (OPr)$_3$] nach der Zugabe der wässrigen NO_3^--Lösung und (d) [Ti EAA (OPr)$_3$] nach der Zugabe von reinem H$_2$O.

Neben den optischen Eigenschaften lassen sich auch strukturelle Änderungen nachweisen. In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren (s. Abb. A.25 und A.26) zeigt sich keine Verschiebung der Signale durch den zusätzlichen Liganden. Allerdings spalten die Signale der Methylgruppe H*H* durch eine deutliche Verbreiterung nicht mehr auf, sodass keine Quantifizierung mehr möglich ist. Dies deckt sich mit den Signalen der ^{13}C-NMR-Messung, in der nur das C*7*-Signal bei höherer chemischen Verschiebung gemessen wurde, welches der höheren Koordinationszahl zugeordnet werden konnte.

Die Keto-Enol-Tautomerie verschiebt sich, sodass 22,5 % des EAA in der Keto-Form und somit nicht als Ligand in der Reaktionslösung vorliegen. Da bereits gezeigt werden konnte, dass dieser Effekt nicht auf die alleinige Zugabe von Wasser oder Ammoniumnitrat-Lösung zu EAA ausgelöst wird, muss folglich diese Veränderung auf die Wechselwirkung mit dem Komplex zurück geführt werden. Dies zeigt sich auch deutlich in den IR-Spektren.

Abbildung 5.38 die IR-Spektren nach der Zugabe der Nitrat-Lösung bzw. nach der Zugabe von reinem Wasser.

[133] Zur Aufnahme der UVVis-Spektren wurde die Lösung daher vorab im Eisbad gekühlt. Trotzdem setzte während der Messung die Kondensation ein, was auch an dem Anstieg der Grundlinie ab ca. 700 nm zu erkennen ist.

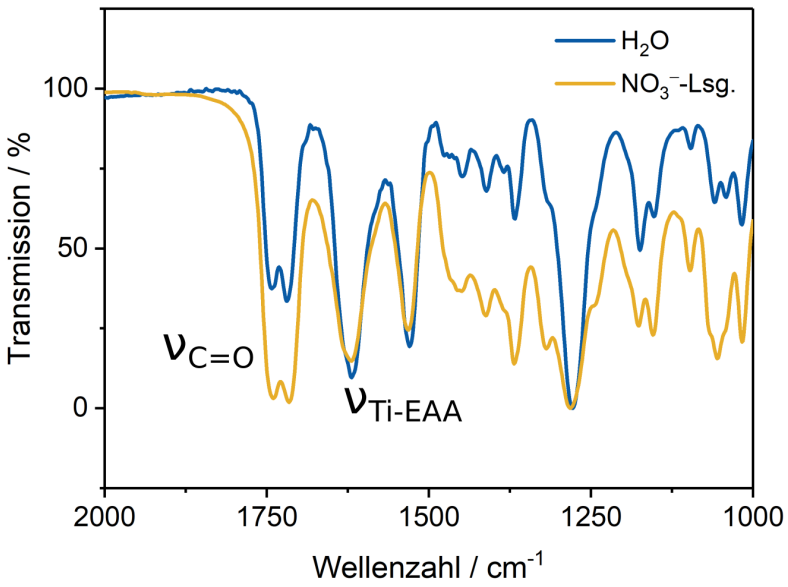


Abbildung 5.38.: IR-Spektren des [Ti EAA $(OPr)_3$]-Komplexes nach der Zugabe von Wasser oder Nitrat-Lösung.

IR-Banden: k = 1743 – 1719 ($\nu_{C=O}$), 1619 – 1530 ($\nu_{Ti–EAA}$), 1449 – 1368 (δ_{CH}), 1279 ($\nu_{C–O}$), 1174 (ν_{Ester}), 1059 – 973 ($\nu_{Ti–O–C}$).

In beiden Fällen tritt die charakteristische $\nu_{C=O}$-Doppelbande des freien EAA in der Keto-Form zusätzlich zu den $\nu_{Ti–EAA}$-Schwingungen des Komplexes auf. Die Intensität der Bande des freien EAA ist nach der Zugabe der Nitrat-Lösung deutlich höher im Vergleich zur Komplex-Bande. Dies bedeutet, dass Wasser zwar einen Teil des EAA aus dem Komplex verdrängt, die zusätzliche Anwesenheit der Nitrat-Anionen diesen Effekt jedoch noch verstärkt.

Diese Beobachtungen decken sich mit den gezeigten Ergebnisse der UV-Vis- und NMR-Spektroskopie. Durch die Zugabe von Wasser wird der [Ti EAA $(OPr)_3$]-Komplex durch die Freisetzung von EAA soweit destabilisiert, dass sofort die Gelierung einsetzt. Wird hingegen eine Nitrat-Lösung hinzugegeben, bleibt der gebildete Komplex bei Raumtemperatur stabil, obwohl mehr EAA freigesetzt wird. Zusammen mit den Hinweisen auf das Vorliegen einer höher koordinierten Verbindung ohne Dimerstruktur bedeutet dies, dass das Nitrat als Ligand fungieren muss (s. Abb. 5.39).

Der für die intensive Gelbfärbung der Lösung verantwortliche Komplex hat somit die Zusammensetzung [Ti EAA ONO$_2$ (OPr)$_3$].

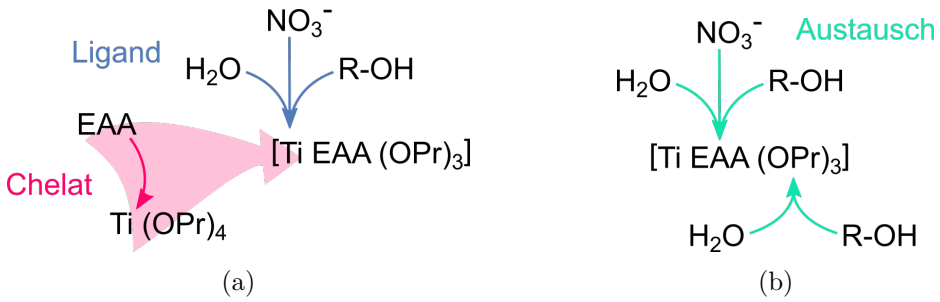


Abbildung 5.39.: Darstellung der als Liganden fungierenden Komponenten (a) und des Austausches zwischen diesen (b).

5.2.3. Einfluss der Komponenten auf den gebildeten Komplex

Zur Beurteilung, ob auch mehr als ein EAA im Komplex als Ligand vorliegen kann, wurden Mischungen mit der doppelten bzw. vierfachen molaren Menge an EAA im Vergleich zur Standard-Synthese angesetzt. Der Ansatz mit der vierfachen Menge diente dabei als Sicherheitsprobe, da aufgrund der oktaedrischen Koordination maximal drei der Chelatliganden vorliegen können und demnach in dieser Probe definitiv freies EAA in der Lösung vorliegen muss. Die verschiedenen Ansätze wurden dann mittels NMR- und IR-Untersuchungen analysiert, um herauszufinden, ab welchem Verhältnis wieder signifikante Mengen der Keto-Form detektiert werden können.

Der Anteil der Keto-Form wurde wie bereits in Abschnitt 5.2.1 gezeigt anhand der ^{1}H-NMR-Daten mittels Gleichung 5.1 berechnet. Daraus kann dann anhand des eingesetzten molaren Verhältnisses berechnet werden, wie viel EAA durchschnittlich pro Komplex gebunden ist. Dabei wurde der Anteil, der entsprechend dem Keto-Anteil als Enol-Form in der Lösung frei vorliegt (vgl. Tab. 5.1), als konstant angenommen. In den IR-Spektren wurde das Auftreten der $\nu_{C=O}$-Schwingung als Indiz für freies EAA gewertet. Die Ergebnisse für die verschiedenen Verhältnisse sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

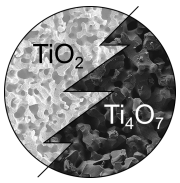


Tabelle 5.2.: Keto-Anteil für verschiedene Ti:EAA-Verhältnisse.

Ti^{4+} : EAA	$K_{\mathbf{Keto}}$	**EAA pro Komplex**	$\nu_{\mathbf{C=O}}$
1 : 1,1	1,3 %	1,08	**x**
1 : 2,2	21 %	1,70	**x**
1 : 4,4	56 %	1,69	✓

Während in den NMR-Spektren bereits bei einem Verhältnis von 1 : 2,2 signifikante Mengen freies EAA detektiert werden kann, reicht die daraus ermittelte Konzentration von 10 %$_{\text{vol}}$ nicht aus, um in den IR-Spektren ein Signal zu zeigen. Bei höheren Konzentrationen zeigt sich jedoch deutlich die $\nu_{\text{C=O}}$-Schwingung der Keto-Form. Die Ergebnisse zeigen, dass bis zu 70 % der Komplexe als [Ti EAA$_2$ (OPr)$_2$] vorliegen, jedoch selbst bei deutlichem Überschuss nicht über dieses Verhältnis hinaus gegangen wird und nach wie vor auch [Ti EAA (OPr)$_3$] vorliegt. Eine vollständige Abschirmung gegen die Hydrolyse kann somit nicht erreicht werden, die sterische Abschirmung und somit die Reaktivität des Komplexes in der Sol-Gel-Reaktion kann jedoch über das Ligand-Verhältnis beeinflusst werden.

Des Weiteren wurde die Konkurrenz zwischen EAA und dem Lösemittel PrOH als Liganden im Komplex untersucht. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde auf die Verwendung von deuteriertem PrOH verzichtet und stattdessen CD_3OD verwendet. Dieses besitzt eine vergleichbare Donorstärke. Die damit einhergehende Veränderung der Lösungspolarität hätte zwar erheblichen Einfluss auf die erhaltene Porenstruktur, sollte für die Komplexzusammensetzung bzw. das Ligandenverhältnis jedoch keinen signifikanten Unterschied machen, da über die Signale des EAA ausgewertet wurde.

Um möglichst klare Signale zu erhalten, wurde die vierfache Menge an EAA im Vergleich zur Standard-Synthese gewählt. Die Ti(OPr)$_4$-EAA-Mischung im molaren Verhähltnis von 1 : 4,4 wurden dann in unterschiedlichen Verhähltnissen mit CD_3OD vermischt und mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie der im Komplex vorliegende EAA-Anteil bestimmt. Zusätzlich war eine Quantifizierung des Koordinationspolyeders anhand des ^{1}H-Signals der zu Enol-Gruppe benachbarten Methylgruppe (vgl. H*H*-Signal in Abb. 5.32) möglich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 wiedergegeben.

Tabelle 5.3.: Veränderung des Komplexes aufgrund der LM-Menge.

$V_{\mathbf{Ti^{4+}+EAA}}$	$V_{\mathbf{CD_3OD}}$	$K_{\mathbf{Keto}}$	**EAA pro Komplex**	**Anteil HH_{okt}**
100 μL	700 μL	82 %	0,42	34 %
700 μL	100 μL	72 %	0,92	23 %

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass eine Konkurrenz zwischen EAA und dem Alkoxid herrscht (s. Abb. 5.39). Bei hohen Menge an LM wird EAA als Ligand verdrängt. Der vergleichsweise hohe Anteil an oktaedrisch koordinierten Komplexen zeigt, dass in diesem Fall nicht nur Alkoxide als Ligand dienen, sondern auch Alkohole an das Ti^{4+} gebunden werden. Bei geringer Alkoholkonzentration liegen fast alle Komplexe mit einem EAA als Chelatligand pro Komplex vor und der bereits für die Reaktionslösung festgestellte Anteil von etwas über 20 % an oktaedrischen Verbindungen wird erreicht.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass der zugegebene Alkohol keineswegs nur als LM dient. Es steht im direkten Austausch mit den Liganden und ist daher auch ein wichtiger Faktor zur Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit der Sol-Gel-Reaktion. Durch diese Untersuchung konnte zudem erklärt werden, warum bei einer Quantifizierung des PrO^-:PrOH-Verhältnisses in der Reaktionslösung anhand der ^{1}H-Signale der direkt zum OH- bzw OTi-Bindung benachbarten CH_2-Gruppe (vgl. H*D* und H*A* in Abb. 5.32) deutliche Unterschiede bei gleichem Ti^{4+}:EAA-Verhältnis für unterschiedliche LM erhalten werden (PrOH-Anteil: 58 % in $CDCl_3$ und 81 % in CD_3OD) und diese somit nicht sinnvoll ist.

Doppelte Rolle von PrOH in der Synthese

Die entscheidende Rolle des LM als Ligand (s. Abb. 5.39) wird besonders deutlich bei der Variation dessen. Für diese Untersuchungen wurde PrOH durch andere Alkohole sowohl in molarem als auch im volumetrischen Verhältnis ersetzt. Bei der Verwendung von Ethanol (kurz: EtOH) oder Propan-2-ol (Isopropanol, kurz: ^{i}PrOH) wurden rein mesoporöse Monolithe erhalten. Bei der Verwendung von Butan-1-ol (kurz: BuOH) vergrößerte sich der Makroporendurchmesser auf 1,2 μm. Ob dabei das Volumen oder die Stoffmenge konstant gehalten wurde, zeigte keinen Einfluss, weshalb die

beobachteten Änderungen der Porenstruktur nicht auf Konzentrationsunterschiede zurückgeführt werden können. Auch unterschiedliche Siedepunkte sollten eine untergeordnete Rolle spielen, da der Druck während der Gelierung nur einen minimalen Einfluss auf die erhaltene Porenstruktur besitzt, und die Unterschiede der Siedetemperaturen der LM, welche wiederum weniger als ein Viertel des Gesamtsolvolumens ausmachen, sich im Bereich von 20 °C und weniger bewegen. EtOH ist polarer als die längerkettigen Alkohole, was zusätzlich einen Einfluss auf die Quelleigenschaften des Polymers ausüben kann und dadurch die Entmischung beeinflussen kann. Da jedoch auch bei der Verwendung von ^{i}PrOH, welches im Vergleich zu PrOH die gleichen Quelleigenschaften hervorrufen sollte, eine rein mesoporöse Struktur erhalten wurde, wird nicht weiter auf diesen Punkt eingegangen.

EtOH besitzt eine vergleichbare Donorstärke wie PrOH, besitzt aufgrund der kürzeren Alkylkette jedoch schlechtere Eigenschaften als sterischer Inhibitor. Es ist somit davon auszugehen, dass PrO^- durch EtO^- ersetzt wird und beide Liganden in etwa gleichen Verhältnissen im Komplex vorliegen, der dadurch mangels sterischer Abschirmung gegen die Hydrolyse reaktiver ist. Die Sol-Gel-Reaktion läuft dadurch so schnell ab, dass das System keine Möglichkeit zur Entmischung gegeben wird, wodurch die rein mesoporöre Struktur erklärt werden kann. Als geringfügig schwächerer Ligand als PrOH sollte auch bei der Verwendung von BuOH ein etwa gleiches Verhältnis von PrO^-- zu BuO^--Liganden vorliegen. Die längere Alkylkette hingegen schirmt das Ti^{4+}-Zentrum stärker ab. Dies zeigt sich in der Vergrößerung der Makroporen, da der Sol-Gel-Übergang im Verhältnis zur spinodalen Entmischung später stattfindet, die Reaktion somit langsamer ist.

^{i}PrOH ist im Gegensatz zu den linear aufgebauten Alkoholen ein stärker Ligand als PrOH, weshalb dieses sogar bevorzugt im Komplex gebunden werden wird. Bei einer tetraedrischen Koordinationssphäre würde die verzweigte Alkylkette sogar eine bessere sterische Abschirmung bieten. Durch die als Mehrheit vorliegende bipyramidale Struktur ist der Komplex mit ^{i}PrOH jedoch reaktiver, da die in Richtung der freien Koordinationsstelle, an der die Hydrolyse erfolgt, stehende Alkyklkette kürzer als bei PrOH ist. Daher erfolgt auch hier der Sol-Gel-Übergang bevor eine Phasenseparation erfolgen konnte und keine makroporöse Struktur wird erhalten.

Um neben den Ligandeneigenschaften und der sterischen Abschirmung noch den Einfluss der Polarität des LM diskutieren zu können, wurden weitere Synthesen mit LM-Mischungen durchgeführt. Dabei wurde die Standard-Synthese verwendet,

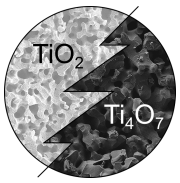
jedoch abweichend nur jeweils 3 mL PrOH verwendet und das LM-Volumen entsprechend mit 2 mL Aceton, Diethylether oder Dimethylsulfoxid (kurz: DMSO) aufgefüllt. Diese drei LM wurden aufgrund ihres aprotischen Verhaltens gewählt, wodurch sie theoretisch nicht in der Lage sein sollten, PrO^--Liganden aus dem Komplex vollständig zu verdrängen. Gleichzeitig besitzen sie zusätzlich die gleiche Donorstärke wie PrOH, wodurch eventuell doch stattfindende Austauschreaktionen bei allen drei Ansätzen die gleiche Fehlertoleranz hervorrufen sollte. Die beobachteten Veränderungen sind somit in diesem Fall nicht auf die Reaktivität des entstehenden Komplexes, sondern auf das veränderte Quellverhalten des Polymers und die Phasentrennung in der spinodalen Entmischung zurück zu führen.

Der Monolith, der unter Zugabe von Aceton, welches die Polarität des Sols nicht verändert, hergestellt wurde, besaß einen Makroporenduchmesser von 800 nm. Dieser im Vergleich zur Standard-Synthese leicht erhöhte Wert zeigt, dass das LM durchaus in Anteilen variiert werden kann. Verringert man die Polarität der flüssigen Phase durch den Zusatz von Diethylether, werden Makroporen von 590 nm erhalten. DMSO hingegen ist deutlich polarer und führt zu rein mesoporösen Strukturen. Gegenüber unpolareren LM ist das System somit eher unempfindlich, wohin gegen eine Erhöhung der Polarität die spinodale Entmischung stark beeinflusst. Wird der Polaritätsunterschied zwischen der flüssigen und festen Phase zu klein, findet keine Phasenseparation statt.

Es konnte somit gezeigt werden, dass PrOH sowohl als Ligand, als auch als Lösemittel für das Polymer und als flüssige Phase in der Entmischung fungiert. PrOH nur als LM zu bezeichnen und zu betrachten, würde seiner Bedeutung und seines Einflusses auf die Synthese nicht gerecht werden, insbesondere wenn Reaktionsparameter verändert werden. Es kann zwar in gewissem Maße durch geeignete Stoffe ausgetauscht werden, der Bereich, in dem noch ein makroporöses System erhalten wird, ist jedoch klein.

5.3. Makroporendesign: Parameter-Einfluss

Um den mittels dieser Synthese zugänglichen Makroporenbereich zu bestimmen, wurden alle Parameter des ersten Gelierungsprozesses untersucht. Dazu zählen die fünf Sol-Komponenten (PrOH, EAA, PEO, H_2O und NO_3^-), die Gelierungstemperatur T_{gel} und die Gelierungsdauer t_{gel}. Diese Parameter wurden soweit variiert, dass



entweder kein hierarchisches Porensystem mehr erhalten wurde, eine instantane oder keine Gelierung stattfand.

Dabei gilt es zu unterscheiden, ob die Parameter die Komplex-Bildung, die mit dem entstandenen Komplex stattfindende Sol-Gel-Reaktion oder die spinodale Entmischung beeinflussen. Daher wurde zusätzlich anhand der über den Reaktionsmechanismus erhaltenen Informationen bestimmt, welcher Prozess zu der veränderten Porenstruktur führt.

5.3.1. Herstellung

Es wurde grundsätzlich vorgegangen wie bei der Standard-Synthese. Zur Vereinfachung sind immer nur die von ihr abweichenden Parameter angegeben. Alle Angaben beziehen sich immer auf den Einsatz von 10 mL $Ti(OPr)_4$.

In Tabelle 5.4 und Abbildung 5.40 sind die untersuchten Parameterbereiche dargestellt, wobei der Wert der Standard-Synthese als 100 % der entsprechenden Komponente festgelegt wurde.

Tabelle 5.4.: Untersuchten Parameterbereiche.

Parameter	**Bereich**
PrOH	0 - 7 mL
EAA	0,25 - 0,84 mL
PEO	0 - 150 mg
H_2O	1 - 3 mL
NO_3^-	1 - 4 mmol
T_{gel}	4 - 80 °C
t_{gel}	4 - 48 h

Die in grau dargestellten Bereiche entsprechen Bedingungen, bei denen kein hierarchisches Porensystem erhalten wurde, sondern ausschließlich Mesoporen in dem Material vorhanden sind.[134] In gelb markierte Bereiche besitzen zwar Makroporen, jedoch ist bei diesen Synthesen die Wandstruktur stark verändert und zeigt nicht die typische Skelettstruktur. Rot hinterlegt sind Bedingungen, bei denen die Synthese nicht wie gewünscht stattfindet. Im Fall von zu geringen Mengen EAA ($V < 0,35$ ml) fällt bei der Zugabe der Nitrat-Lösung sofort TiO_2 aus, sodass erst gar kein Monolith gebildet wird. Für zu geringe Mengen Wasser ($V < 0,18$ ml) hingegen findet gar keine Gelierung statt. Selbiges gilt für Temperaturen unter 25 °C oder eine Gelierungsdauer unter 4 h.

[134] Bei diesen Synthesen trat bereits nach der ersten Gelierung eine makroskopische Schrumpfung des Monolithen aufgrund der Phasenseparation ein.

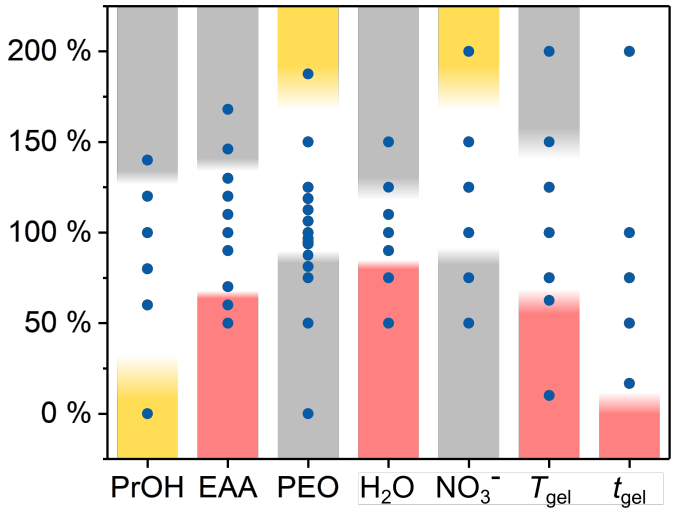
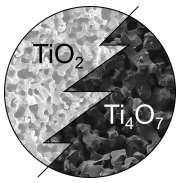


Abbildung 5.40.: Übersicht der untersuchten Parameterbereiche zur Synthese eines hieraschich porösen TiO_2-Monolithen. Punkte: durchgeführte Synthesen, grauer Bereich: kein hierarchisches Porensystem, gelber Bereich: veränderte Wandstruktur, roter Bereich: keine oder instantane Gelierung.

Alle anderen Synthesen werden im Folgenden charakterisiert und die Veränderungen gegenüber der Standard-Synthese diskutiert.

5.3.2. Charakterisierung

XRD- (vgl. Abb. A.13) und Raman-Messungen (vgl. Abb. A.14) zeigen, dass die Kristallstruktur und Zusammensetzung nicht von den veränderten Parametern beeinflusst werden. Auch die Mesoporenstruktur zeigt keine Abweichung von der des Standard-Monolithen (vgl. Abb. A.32). Somit konnte gezeigt werden, dass die Mesoporenbildung vollkommen unabhängig von der der Makroporen abläuft und daher kein struktureller Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht. Dies ist auch in Abbildung 5.41 nochmals dargestellt für die Variation der verschiedenen Parameter.



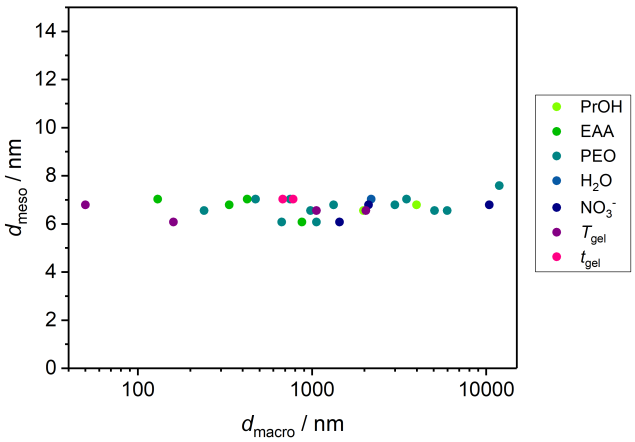


Abbildung 5.41.: Unabhängigkeit des Mesoporendurchmessers von den erhaltenen Makroporendurchmesser für die verschiedenen Parametervariationen.

Die Änderung des Makroporendurchmessers ist in Abbildung 5.42 zusammen gefasst. Die Pfeile geben jeweils die Erhöhung (↑) oder Verringerung (↓) des Parameters an, während die kleinen Kreise eine Verringerung und die großen Kreise eine Vergrößerung des Makroporendurchmessers im Vergleich zur Standard-Synthese bedeuten. Im Folgenden werde die genauen Veränderungen und deren Ursachen für die einzelnen Komponenten bzw. Gelierungsbedingungen aufgeschlüsselt. Die Physisorptions- und MIP-Messungen sind in den Abbildungen A.33a – A.34g dargestellt.

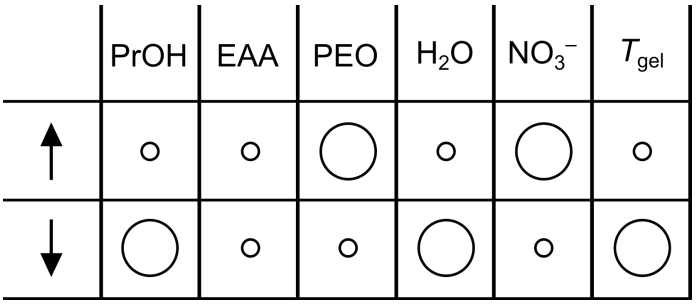


Abbildung 5.42.: Übersicht über die Makroporenveränderung für die Variation der verschiedenen Parametern.

PrOH

Die Variation des PrOH-Anteils im Sol ergab hierarchisch poröse Monolithen für Werte zwischen 0 mL und 6 mL. Dies entspricht einem Makroporenbereich von 130 nm bis 3,5 μm. Darüber hinaus wurden keine Makroporen mehr gebildet. Es muss jedoch angemerkt werden, dass ohne PrOH in der Lösung das Volumen gerade noch ausreicht, um die zugegebene PEO-Menge zu lösen und bereits kurzzeitiges Abkühlen des Sols wieder zum Ausfallen des Polymers führte. Abbildung 5.43 zeigt die erhaltenen Makroporendurchmesser.

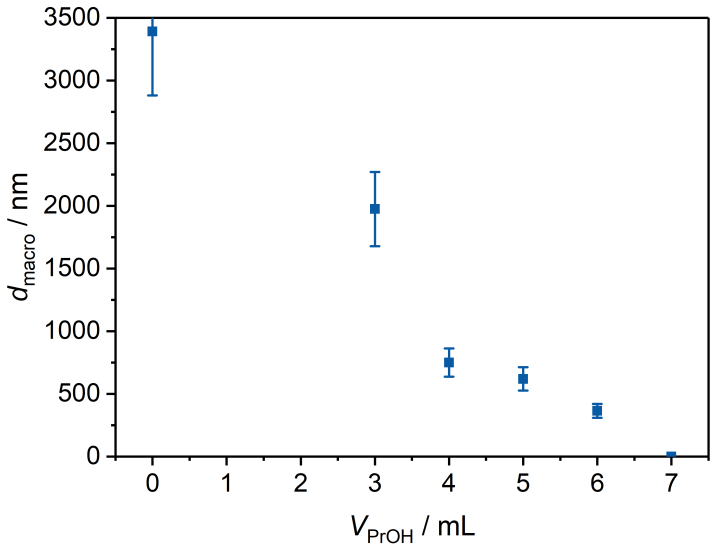
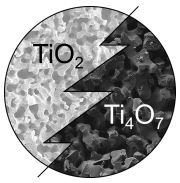


Abbildung 5.43.: Makroporendurchmesser in Abhängigkeit des eingesetzten PrOH-Volumens.

Je weniger PrOH in der Reaktionslösung verwendet wird, desto größer sind die erhaltenen Makroporen. Dies beruht zum einen auf dem Wechselspiel zwischen PrOH und anderen Liganden im Ti-Komplex, und zum anderen an dem Verhalten als Lösemittel für das Polymer.

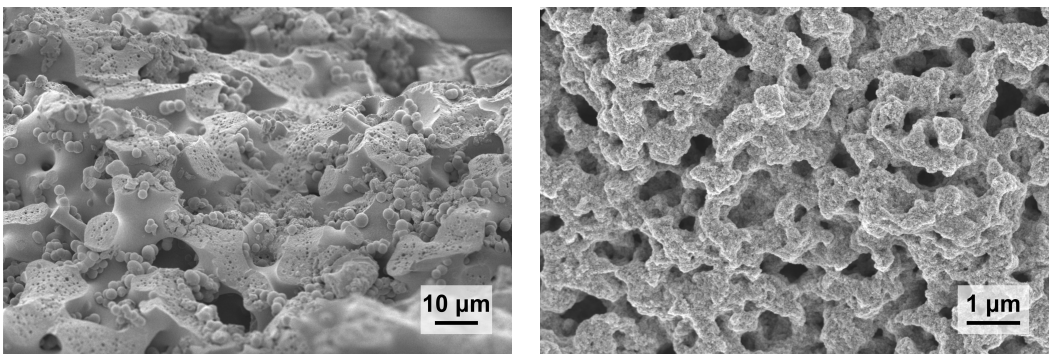
Je weniger PrOH zur Verfügung steht, desto weniger EAA wird aus dem Komplex verdrängt, was zu einer stärkeren sterischen Abschirmung dessen führt und somit die Hydrolyse verlangsamt. Gleichzeitig ist jedoch der Angriff durch Wasser erleichtert, da dieses nicht mit PrOH als Ligand konkurrieren muss. Es wird davon ausgegangen,



dass diese beiden Effekte etwa gleich stark sind und daher gegenseitig negieren. Auch die Erhöhung der Wasserkonzentration im Sol durch das insgesamt geringere Volumen, was zu einer schnelleren Hydrolyse und somit kleiner Makroporen führt, scheint keinen signifikanten Effekt auf die Makroporenbildung zu besitzen, da diese einen gegenläufigen Trend zeigen.

Daher beruht die beobachtete Veränderung der Porenstruktur auf der Beeinflussung der spinodalen Entmischung. Je weniger Lösemittel zur Verfügung steht, desto weniger kann das Polymer solvatisiert werden, was zu einer Verstärkung der Entmischungstendenz führt. Zum Zeitpunkt des Sol-Gel-Übergangs ist die Entmischung daher weit fortgeschritten, was sich an den erhaltenen, großen Poren zeigt. Dadurch lässt sich auch die rein mesoporöse Struktur bei noch höheren PrOH-Volumina erklären. Es setzt keine Phasentrennung ein, da genug Lösemittel vorhanden ist, um die gebildeten, polymerreichen Strukturen solvatisieren zu können und wodurch keine energetische Triebkraft zur weiteren Entmischung vorliegt. Die SEM-Bilder in Abbildung 5.44 unterstützen diese These.

In dem linken Bild ohne PrOH in der Synthese ist deutlich zu erkennen, dass das System bereits sehr nahe an dem Punkt ist, an dem keine kontinuierliche Struktur gebildet wird sondern separate Partikel vorliegen. Auch die Beobachtung des ausfallenden Polymers bei Abkühlen der Reaktionslösung vor dem Gelieren passt dazu. Bei höheren PrOH-Volumina wird die typische Skelettstruktur der Monolithe erhalten.



(a) 0 mL (b) 6 mL

Abbildung 5.44.: SEM-Bilder zweier Monolithe mit unterschiedlichen PrOH-Volumenanteilen in der Synthese.

EAA

Abbildung 5.45 zeigt die erhaltenen Makroporendurchmesser für unterschiedliche EAA-Mengen im Sol. Stabile Monolithe mit Makro- und Mesoporenstruktur wurden für Volumina zwischen 3,5 mL und 6,5 mL erhalten. Der Makroporendurchmesser variierte zwischen 350 nm und 620 nm, was ein vergleichsweise kleiner Bereich ist.

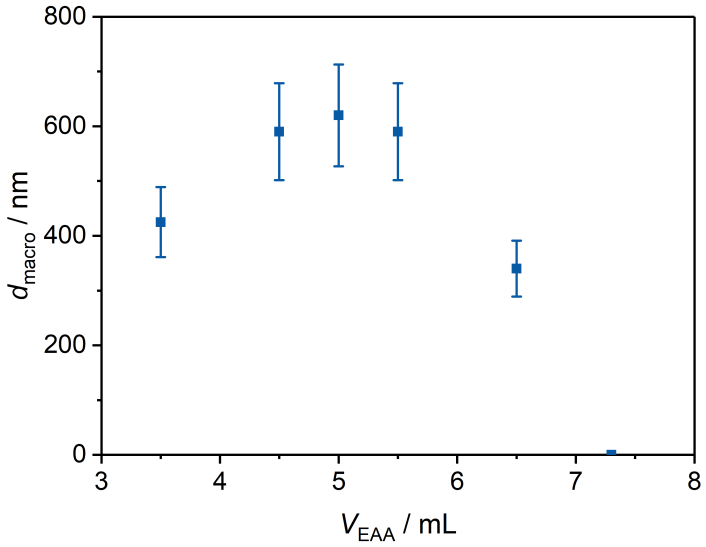
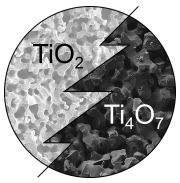


Abbildung 5.45.: Makroporendurchmesser in Abhängigkeit des eingesetzten EAA-Volumens.

Im Fall von EAA führt sowohl eine Erhöhung, als auch eine Erniedrigung des Gehalts zu kleineren Makroporen. Für zu geringe Mengen wird das Ti^{4+} nicht ausreichend stabilisiert, weshalb die Hydrolyse und Kondensation sehr schnell bis hin zu spontan erfolgen. Ein Volumen von 3,5 mL entspricht bereits einem molaren Verhältnis zwischen Ti^{4+} und EAA von 1 : 0,76, was bedeutet, dass rund ein Viertel aller Ti^{4+} sterisch gar nicht abgeschirmt sind gegen die Hydrolyse. Die Reaktivität des Ti-Komplexe ist somit deutlich erhöht.[135] Durch die schnelle Sol-Gel-Reaktion bleibt dem System weniger Zeit zum Entmischen, weshalb kleine Makroporen erhalten werden. Gleichzeitig wird bei geringen EAA-Mengen die Wasserkonzentration durch das geringeren Gesamtvolumen erhöht, was wiederum die Hydrolyse und somit auch

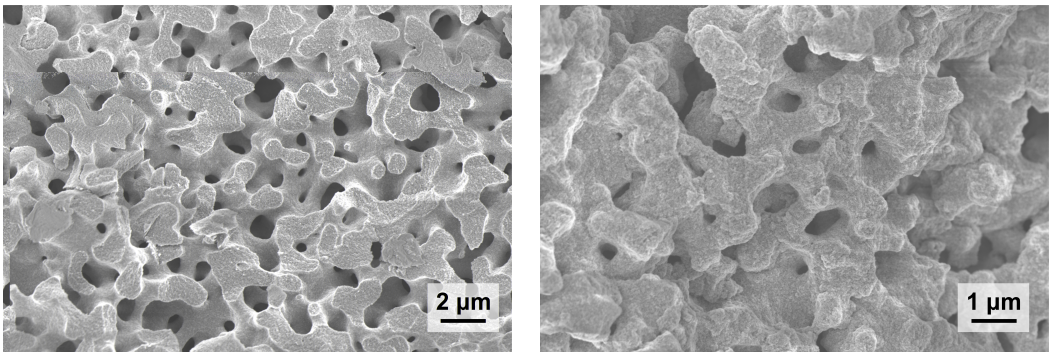
[135] Vgl. Hasegawa u. a. [2009]



kleine Makroporen begünstigt. Dieser Effekt ist jedoch deutlich schwächer als die Erhöhung der Reaktivität des Ti-Komplexes.

Bei höheren EAA-Mengen in der Reaktionslösung werden diese beiden Effekte jedoch von der Beeinflussung der spinodalen Entmischung überwogen. Es konnte gezeigt werde, dass bei einer Erhöhung des EAA-Anteils Komplexe mit zwei EAA als Liganden gebildet werden, welche wiederum in der festen Phase gebunden sein müssen. Dadurch wird die feste Phase insgesamt polarer, was den Drang zur Entmischung verringert.

Dies ist auch in Abbildung 5.46 zu sehen. In beiden Fällen werden Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur und im Vergleich zur Standardsynthese kleineren Makroporen erhalten.



(a) 3,5 mL (b) 6,5 mL

Abbildung 5.46.: SEM-Bilder zweier Monolithe mit unterschiedlichen EAA-Volumina in der Synthese.

PEO

Die Variation der Makroporen über Einstellen des Polymergehalts in der Reaktionslösung ist die gängiste Methode in der Literatur und für mehrere Systeme bekannt.[136] Für das System in dieser Arbeit wurden Monolithe mit kontinuierlichem Gerüst und Makroporen ab 700 mg erhalten. Ab einer Polymermenge von 1000 mg fängt die kontinuierliche Struktur zu Gunsten von partikulären Systemen an zusammen zu brechen, auch wenn weiterhin Monolithe erhalten wurden. Der Makroporen-

[136] Vgl. Hasegawa u. a. [2010], Beleites [2015], Konishi u. a. [2006b] und Nakanishi [1997].

duchmesser variierte zwischen 130 nm und 6 μm, was sehr gut mit der Literatur[137] übereinstimmt trotz deutlicher Abweichungen für den Makroporendurchmesser der Standard-Synthese. Alle Ergebnisse sind in Abbildung 5.47 dargestellt.

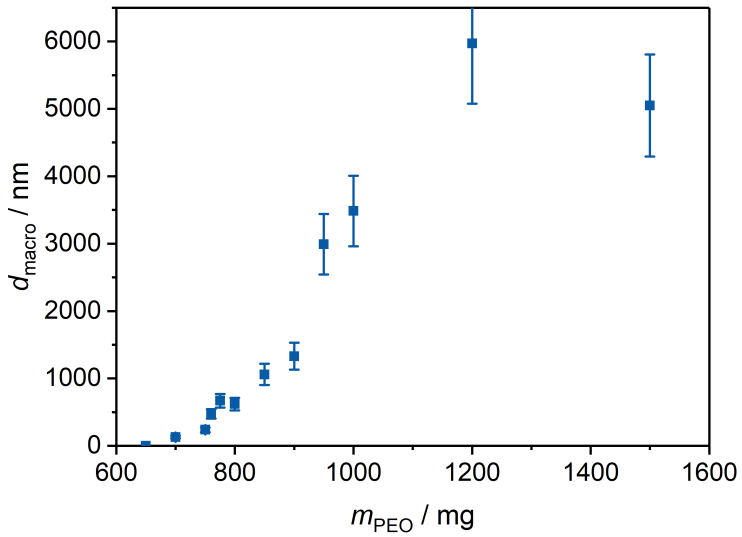
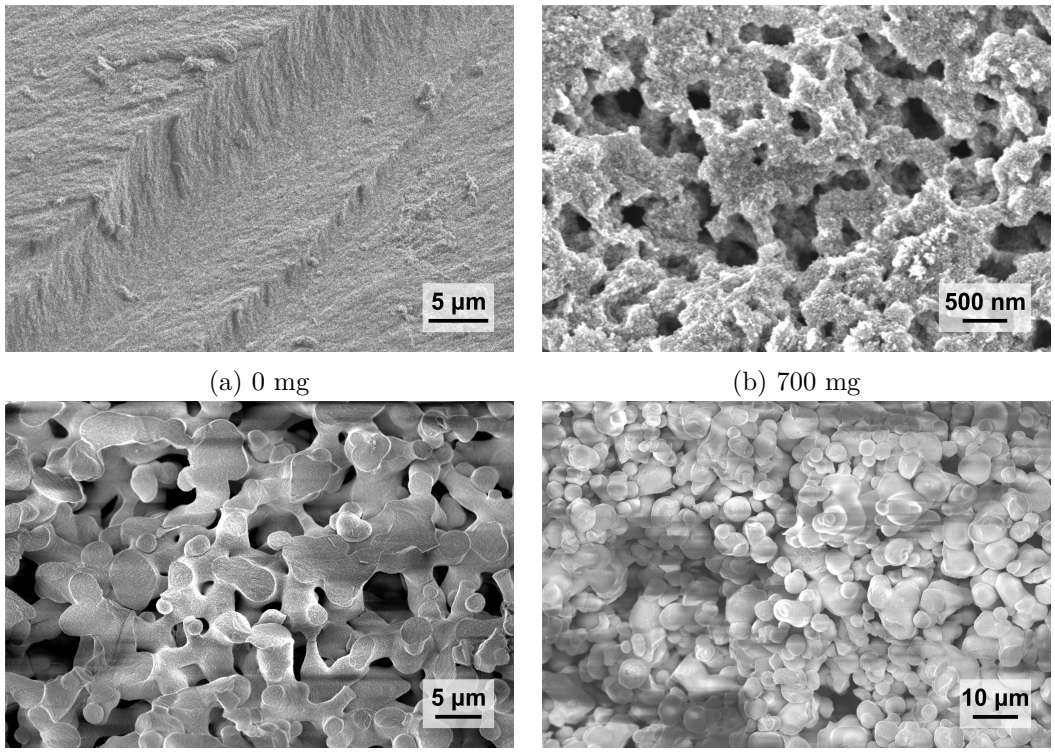


Abbildung 5.47.: Makroporendurchmesser in Abhängigkeit der eingesetzten PEO-Masse.

Das Vergrößern der Makroporen mit steigendem Polymergehalt ist bereits in der Literatur beschrieben.[138] Mit steigendem Poylmergehalt erhöht sich die Entmischungstendenz, sodass zum Zeitpunkt des Sol-Gel-Übergangs bereits größere Makroporen gebildet wurden.

Abbildung 5.48 zeigt SEM-Bilder der erhaltenen Monolithe. Wird kein Polymer bei der Synthese verwendet, erhält man einen rein mesoporösen Monolithen. Ab einer PEO-Menge von 700 mg wurde das hierarchische Porensystem mit kontinuierlicher Wandstruktur erhalten bis hin zu einem Gehalt von 1000 mg. Darüber hinaus zeigt sich die Ausbildung partikulärer Strukturen, deren Makroporen durch die entsprechenden Partikelzwischenräume bestimmt werden.

[137] Vgl. Hasegawa u. a. [2010].
[138] Vgl. Hasegawa u. a. [2010] und Beleites [2015].



(a) 0 mg (b) 700 mg

(c) 1000 mg (d) 1500 mg

Abbildung 5.48.: SEM-Bilder von Monolithe mit unterschiedlichen Polymermengen in der Synthese.

Da die Probe mit 1500 mg PEO bereits mechanisch instabil war und zerbrach, wurde der Polymergehalt nicht weiter erhöht.

H_2O

Der Wassergehalt der Synthese konnte nur in einem sehr kleinen Bereich variiert werden, wie in Abbildung 5.49 gezeigt. Lediglich eine Verringerung auf 1,8 mL zeigte auch die gewünschte Porenstruktur. Dabei vergrößerten sich die Makroporen auf 2,3 μm.

Bei zu geringem Wassergehalt findet keine Gelierung statt, da die Stabilisierung durch die Liganden ausreicht, um den Angriff durch das Wasser zu unterdrücken bzw.

keine Kondensationsreaktion zweier Ti-Zentren stattfindet. Daher werden bei Erniedrigung des Wassergehalts gegenüber der Standard-Synthese auch größere Makroporen erhalten. Durch die langsame Sol-Gel-Reaktion bleibt dem System mehr Zeit zu separieren, bevor sich die Struktur verfestigt. Bei höheren Wassergehältern hingegen werden keine Makroporen mehr erhalten, da die Sol-Gel-Reaktion zu schnell wird. Dabei spielt zum einen die schnellere Hydrolyse durch die höhere Wasserkonzentration eine wichtige Rolle, die jedoch noch ergänzt wird von der zusätzlichen Destabilisierung der Ti-Komplexe durch Abspaltung von EAA als Ligand (s. Abschn. 5.2.3). Diese Effekte überwiegen deutlich die verstärkte Phasenseparation durch die vom Wasser bedingt etwas polarere Flüssigphase.

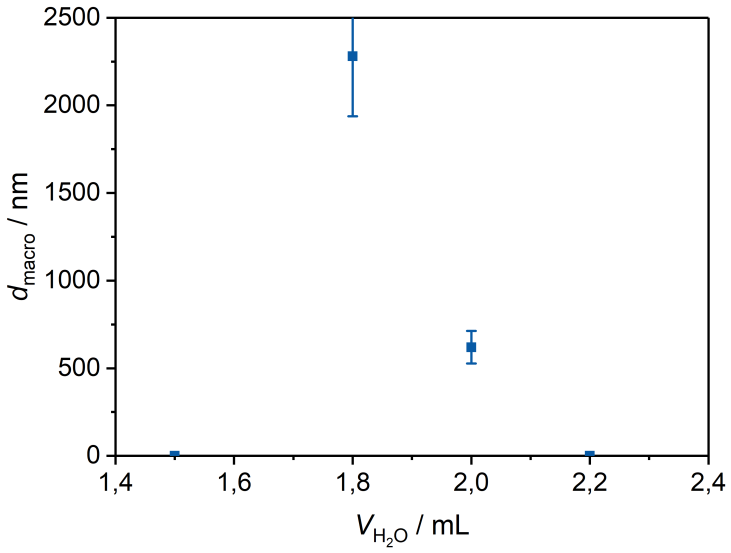
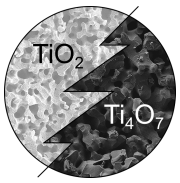


Abbildung 5.49.: Makroporendurchmesser in Abhängigkeit des eingesetzten H_2O-Volumens.

NO_3^-

Die erhaltenen Makroporendurchmesser in Abhängigkeit der eingesetzten Nitrat-Menge sind in Abbildung 5.50 dargestellt. Ab 2 mmol NO_3^--Anionen wurde die hierarchische Porenstruktur erhalten. Dabei steigt der Makroporendurchmesser mit steigender Konzentration massiv an, sodass Porengrößen über 10 μm erreicht wur-



den. Darüber hinaus wurden die fertigen Monolithe mechanisch so instabil, dass keine erfolgreiche Synthese durchgeführt werden konnte.

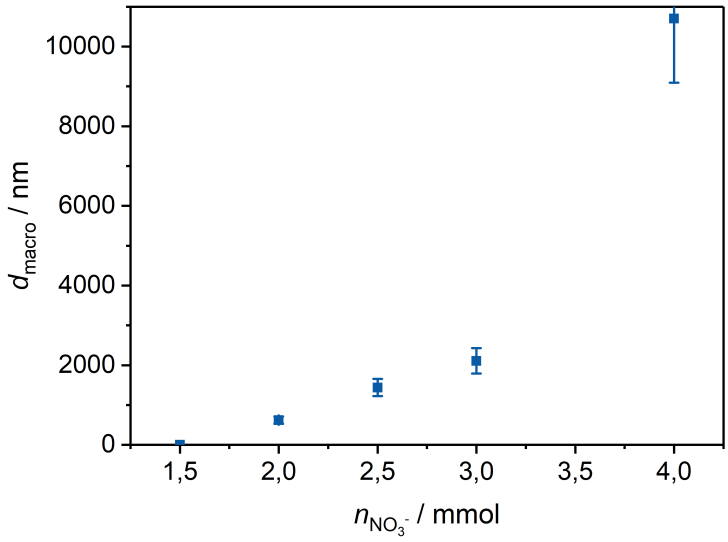


Abbildung 5.50.: Makroporendurchmesser in Abhängigkeit der eingesetzten NO_3^--Stoffmenge.

Bei geringen Nitrat-Mengen ist der Ti-Komplex nicht ausreichend stabilisiert. Dies sieht man an dem spontanen Ausfallen von TiO_2 bei der Zugabe von reinem Wasser zur Komplex-Lösung und auch an dem Fehlen von Makroporen bei kleinen NO_3^--Konzentrationen. Ab einem Wert von 2 mmol bezogen auf den Einsatz von 10 mL $Ti(OP)_4$ wird die Ti-Spezies soweit gegen die Hydrolyse bzw. die Kondensation stabilisiert, dass sich ein makroporöser Monolith bilden kann. Dies entspricht unter der Annahme, dass alle zur Verfügung stehenden NO_3^--Anionen auch als Ligand in einem Komplex vorliegen, einer Stabilisierung von 5 % der vorhandenen Ti-Komplexe. Erhöht sich der Anteil der stabilisierten Komplexe, verlangsamt dies den Ablauf der Sol-Gel-Reaktion und führt somit zu einer bereits weiter voran geschrittenen Entmischung beim Erreichen des Sol-Gel-Übergangs. Dies lässt vermuten, dass – auch wenn die Position von NO_3^- als Ligand im Ti-Komplex analytisch nicht direkt nachgewiesen werden konnte – [Ti EAA (ONO_2) $(OPr)_3$] in Bezug auf die Sol-Gel-Reaktion als nicht reaktiv betrachtet werden kann.

Sollten nicht alle NO_3^--Anionen in einem Komplex vorliegen, so ist anzunehmen, dass diese in der Flüssigkeit solvatisiert sind. Die Erhöhung der Polarität würde zu einer verstärkten Phasenseparation führen, welche wiederum auch die Bildung von größeren Makroporen begünstigt. Da die flüssige Phase jedoch nicht vor dem Abschluss des LMT, in dem die Ionen ausgewaschen werden, von der festen getrennt werden kann, kann nicht überprüft werden, ob dieser Effekt zusätzlich auftritt.

Abbildung 5.51 zeigt ein SEM-Bild der Makroporen eines mit 4 mmol NO_3^--Anionen hergestellten Monolithen.

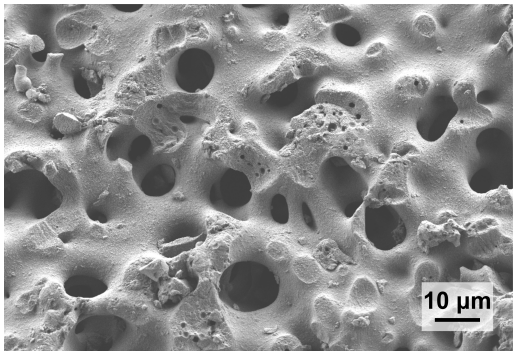


Abbildung 5.51.: SEM-Bild eines mittels 4 mmol NO_3^--Anionen synthetisierten Monolithen mit den durch Variation eines Parameters größten erhaltenen Makroporen.

Die typische Skelettstruktur wird trotz der großen Porendurchmesser beibehalten. Es zeigt sich jedoch, dass in den Porenwänden zusätzlich zu den Mesoporen auch kleinere Makroporen gebildet werden. Dies erklärt die schlechte mechanische Stabilität der Proben, weshalb keine intakten Monolithscheiben erhalten werden konnten.

Gelierungstemperatur T_{gel}

Die Veränderung des Makroporendurchmessers in Bezug auf die Gelierungstemperatur ist für ähnliche Synthese-Ansätze für Silica-Monolithe in der Literatur bekannt.[139] Mit steigender Temperatur werden kleinere Makroporen erwartet. Diesen Trend sieht man auch in Abbildung 5.52. Ein Syntheseansatz, der bei 4 °C im Kühlschrank gelagert wurde, gelierte auch nach über einem Jahr nicht. Erst ab 25 °C

[139] Vgl. Meinusch u. a. [2017].

konnte ein Monolith erhalten werden, wobei die Gelierungszeit auf 48 h erhöht werden musste. Hierarchische Porenstrukturen mit typischer Skelettstruktur wurden zuverlässig zwischen 30 °C und 50 ° erhalten. Der Makroporendurchmesser sinkt dabei von 2 μm auf 160 nm.

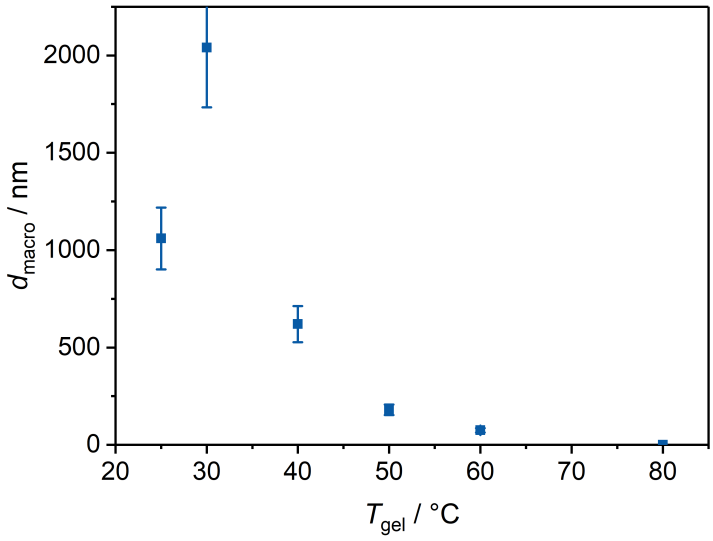
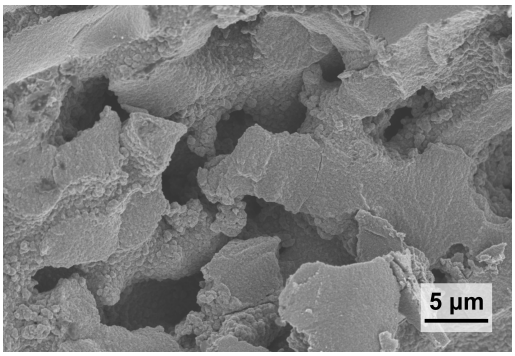


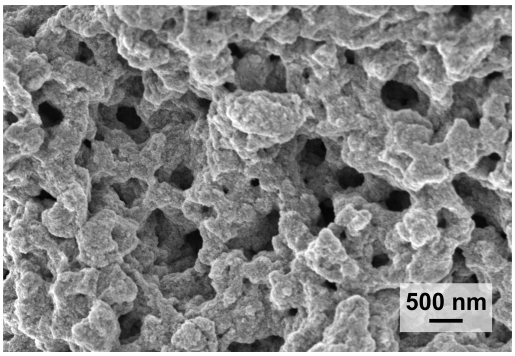
Abbildung 5.52.: Makroporendurchmesser in Abhängigkeit der Gelierungstemperatur.

Dies liegt an der bei höherer Temperatur schneller ablaufenden Sol-Gel-Reaktion. Dem System bleibt weniger Zeit zum Entmischen, bis der Sol-Gel-Übergang erreicht wird. Gleichzeitig begünstigen höhere Temperaturen die Keto-Form von EAA, was bedeutet, dass der Komplex weniger stabilisiert ist und daher die Reaktivität der Ti-Spezies erhöht wird. Das veränderte Quellverhalten des Polymers, welchen bei sich bei höheren Temperatur tendenziell unpolarer verhält durch Ausrichten der Ether-Gruppen in das Strukturinnere statt Richtung Lösemittel, würde die Bildung von größeren Makroporen begünstigen und besitzt demnach einen untergeordneten Effekt und bestimmt daher nicht den resultierenden Trend der Makroporenveränderung.

Die Abweichung der bei bei 25 ° gelierten Probe lässt sich mit Hilfe der SEM-Bilder in Abbildung 5.53 einfach erklären.



(a) 25 °C



(b) 50 °C

Abbildung 5.53.: SEM-Bilder zweier Monolithe mit unterschiedlichen Gelierungstemperaturen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass 25 °C nicht ausreichen, um die gewünschte Skelettstruktur, wie sie z. B. bei 50 ° ausgebildet wird, zu erhalten. Dadurch ist diese Synthese nicht mit den anderen vergleichbar.

Gelierungsdauer t_{gel}

Für diese Untersuchung wurde ein Standard-Ansatz auf fünf verschiedene Gefäße verteilt und in einem zeitlich programmierten Ofen die Gelierung durchgeführt. In Abbildung 5.54 sind die aus den MIP-Daten erhaltenen Makroporendurchmesser für die verschiedenen Gelierungszeiten aufgetragen.

Unter 4 h konnte kein Wert aufgenommen werden, da der Monolith noch nicht geliert war. Nach 4 Stunden war der Sol-Gel-Übergangspunkt erreicht, die Lösung verfestigte sich und anhand des Verlustes der Transparenz konnte die Bildung einer Makroporenstruktur erkannt werden. Die Daten zeigen, dass sich diese Makroporenstruktur durch Erhöhung der Gelierungsdauer nicht mehr wesentlich änderte. Die Gelierungsdauer hat somit keinen signifikanten Einfluss auf den Makroporendurchmesser.

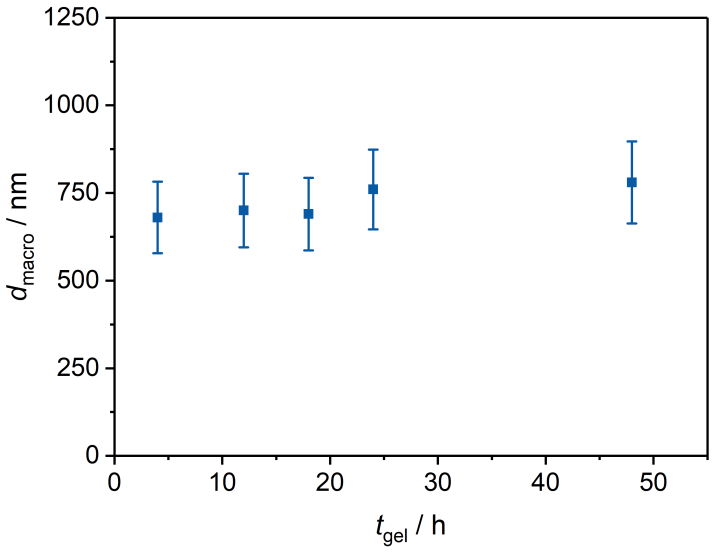


Abbildung 5.54.: Erhaltenen Makroporendurchmesser in Abhängigkeit der Gelierungsdauer.

Empfindlichkeit des Systems bezüglich der einzelnen Komponenten

Für die einzelnen Komponent-Variationen wurden jeweils Reproduzierbarkeitsstudien durchgeführt, um die Empfindlichkeit der Porenstruktur bezüglich dieser Komponente festzustellen. Dafür wurden jeweils die Synthesen ausgewählt, bei denen die weitere Erhöhung bzw. Erniedrigung des Gehalts nicht mehr zur gewünschten Struktur führte, da davon ausgegangen wurde, dass diese im Grenzbereich der akzeptablen Sol-Zusammensetzung lagen und daher Schwankungen in diesem Bereich den größten Einfluss auf die Porenstruktur aufweisen. Somit sind auch grundsätzlich schlechter reproduzierbare Makroporendurchmesser als bei der Standard-Synthese zu erwarten.

In Tabelle 5.5 sind die mittleren Makroporendurchmesser sowie deren Standardabweichungen σ dargestellt. Dafür wurden die Synthesen jeweils an unterschiedlichen Tagen viermal durchgeführt. Die erhaltenen Porenstrukturen wurden statistisch ausgewertet, wobei größere Standardabweichungen als höhere Empfindlichkeit gedeutet wurden, da minimale Abweichungen in den Synthesen einen stärkeren Effekt auf den Porendurchmesser zeigten.

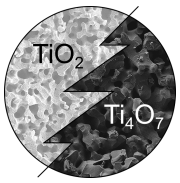
Tabelle 5.5.: Empfindlichkeit des Porensystems bezüglich einzelner Komponentvariationen.

Komponente	**Menge**	$d_{\mathbf{macro}}$ **/ nm**	σ / %
Standard	—	605 ± 93	15
PrOH	6 mL	385 ± 140	36
EAA	6,5 mL	430 ± 145	26
PEO	950 mg	1840 ± 170	9
H_2O	1,8 mL	2450 ± 890	36
NO_3^-	4 mmol	9220 ± 2325	25

Es bestätigt sich der erwartete Trend zu größeren Standardabweichungen mit Ausnahme der Polymermenge. Trotz einer Erhöhung in den Bereich, in den das System zur Bildung von separierten Partikeln statt einer kontinuierlichen Struktur tendiert, zeigt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Daher ist eine Variation der Porenstruktur über die eingesetzte PEO-Menge der einfachste Weg, um eine gewünschte Porengröße möglichst genau einzustellen. Jedoch ist es so nicht möglich, Makroporendurchmesser über 4 μm mit gleich bleibender Skelettstruktur zu erhalten.

Für solche Synthesen muss auf eine Variation des Nitrat-Gehalts zurück gegriffen werden, was jedoch eine schlechtere Reproduzierbarkeit mit sich bringt. Dies zeigt auch die Unterschätzung der Bedeutung des Anions in der Literatur. Die sehr hohen Standardabweichungen bei Variation des PrOH- oder Wasser-Gehalts deuten darauf hin, dass diese im Reaktionssystem nicht nur einen der ablaufenden Prozesse beeinflussen, was in den Abschnitten 5.2.3 und 5.3.2 näher untersucht wurde.

In Abschnitt 5.1.4 konnte bereits gezeigt werden, dass die Temperaturschwankungen innerhalb eines Wasserbads und zwischen verschiedenen Bädern, nur einen geringen Einfluss auf den Makroporendurchmesser zeigen. Allerdings steigen diese Schwankungen, wenn die Temperatur erhöht wird, durch den größeren Temperaturunterschied zur Umgebungsluft, was die Porenstruktur wieder stark beeinflussen kann. So ergaben die bei $T_{\mathrm{gel}} = 60$ °C durchgeführten Synthesen teilweise kleine Makroporen von 120 nm Durchmesser oder eine rein mesoporse Struktur. Die Reproduzierbarkeit der Porenstruktur sinkt somit drastisch.



Zuordnung der einzelnen Parameter zu den verantwortlichen Prozessen

Die im einzelnen bereits diskutierten Ursachen für die Veränderungen des Makroporendurchmessers ist in Abbildung 5.55 nochmals zusammengefasst.

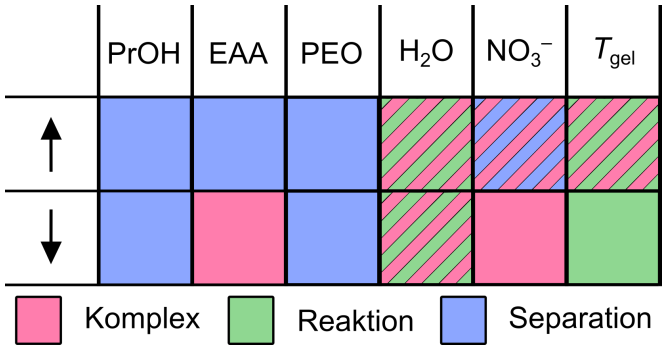


Abbildung 5.55.: Übersicht über die jeweils bei der Makroporenveränderung dominierenden Prozesse.

Insbesondere die Bedingungen, bei denen gleich zwei der grundliegenden Prozesse beeinflusst werden, führen zu erheblichen Änderungen des Makroporendurchmessers. Dadurch sinkt der Bereich, in dem noch die gewünschte Porenstruktur erhalten wird und Reproduzierbarkeit sinkt erheblich, wenn der Grenzbereich erreicht wird. Dies erklärt die extrem große Standardabweichung der Synthesen mit erhöhter Gelierungstemperatur oder variierter Wassermenge.

5.3.3. Zusammenhang von Porosität, Poren- und Wanddurchmesser

Das Strukturverhältnis zwischen Porendurchmesser d_macro und Wandstärke d_{wall} wird durch die im Sol vorliegenden Verhältnisse zwischen der LM-reichen und der festen Phase bestimmt. Dadurch ergab sich im als Standard-Monolithen festgelegten Ansatz ein Verhältnis von 1,0 ± 0,1 und eine Porosität von (70 ± 4,3) %. Durch die Beteiligung der verschiedenen Prozesse in der Monolithsynthese, können die Monolithe jedoch noch gezielter für Anwendungsprozesse optimiert werden, was im Folgenden an zwei Beispielen veranschaulicht werden soll.

Die Synthesereihe mit verschiedenen Gelierungszeiten soll dabei als Kontrollexperiment dienen, da in diesem Fall keiner der drei grundliegenden Prozesse verändert wurde.

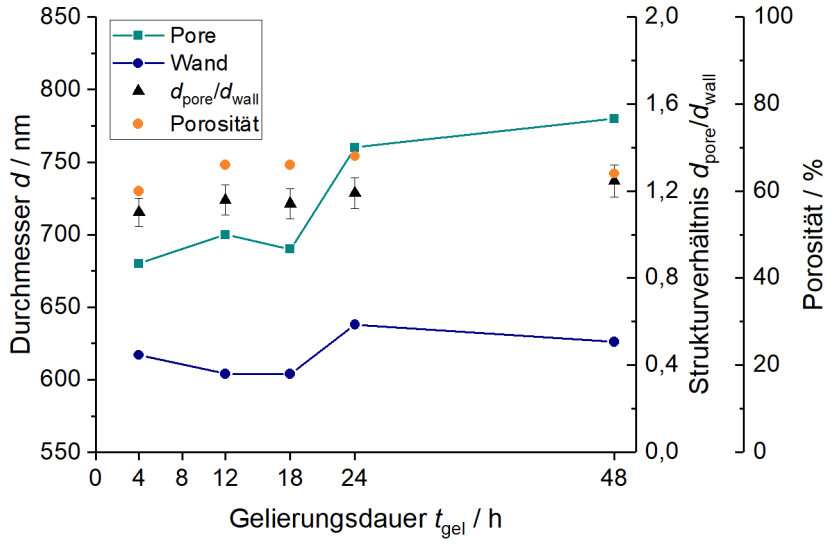


Abbildung 5.56.: Entwicklung der Porosität in Abhängigkeit der Gelierungszeit.

Wie in Abbildung 5.56 gezeigt, ist keine signifikante Änderung sowohl des mittels MIP bestimmte Makroporendurchmessers d_{macro}, als auch der aus den REM-Bilder ausgemessene Wandstärke d_{wall} zu erkennen. Demnach sind auch das Verhältnis der beiden Größen und die Porosität konstant. Diese Monolith-Reihe kann somit als strukturell gleich angesehen werden.

Dies ändert sich, wenn die einzelnen Komponenten oder die Gelierungstemperatur variiert werden, hier am Beispiel der zugegebenen Nitratmenge gezeigt. Dabei kann die Änderung des Volumenanteils im Sol dabei vernachlässigt werden, da das Nitratvolumen im Vergleich zu den anderen Komponenten sehr gering ist. Durch den Nitratgehalt ändert sich die Reaktivität des Ti-Komplexes in der Sol-Gel-Reaktion, wobei bei hohen Mengen zusätzlich die Phasenseparation verstärkt abläuft.

Wie Abbildung 5.57 zeigt, ändert sich der Makroporendurchmesser zwar um den Faktor 20, das Verhältnis zur Wandstärke bleibt jedoch konstant, da diese im gleichen Maß mitwächst. Dadurch kann in diesem Fall der Strukturdurchmesser unabhängig von der Porosität des Monolithen variiert werden. Dies kann für die Vergleichbarkeit der Proben in Anwendungsmessungen von entscheidender Bedeutung sein, wie bereits in Abschnitt 4.3.1 diskutiert.

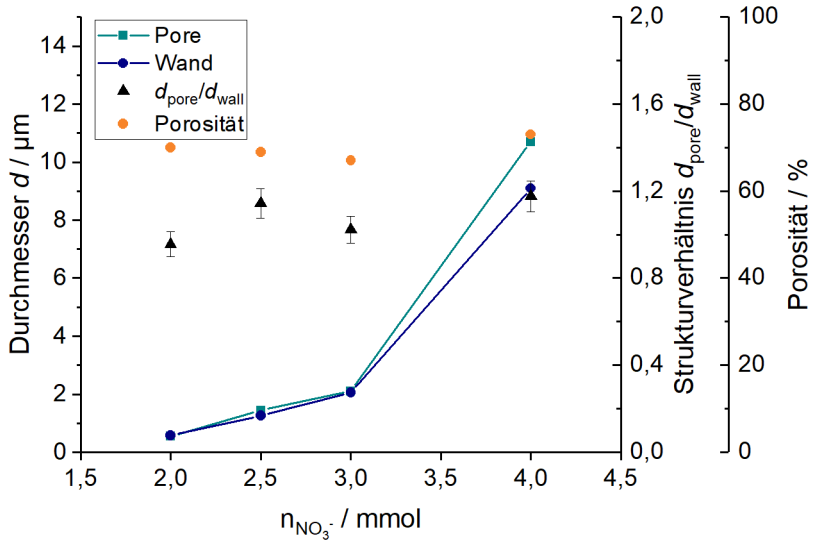


Abbildung 5.57.: Entwicklung der Porosität in Abhängigkeit der Nitratmenge.

Als Gegenbeispiel kann durch Verändern der Volumenanteile im Sol durch Variation des Polymergehalts die Porosität gezielt gesteuert werden wie in Abbildung 5.58 gezeigt ist.

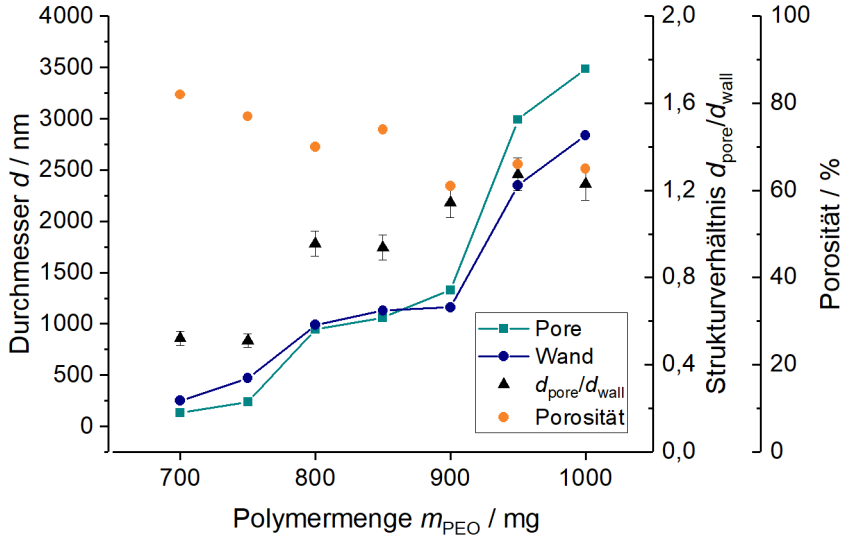


Abbildung 5.58.: Entwicklung der Porosität in Abhängigkeit der Polymermenge.

Das Polymer PEO lagert sich an der Oberfläche der in der Sol-Gel-Reaktion gebildeten Nanokristallite an und induziert so die Phasenseparation. Für höhere Polymergehalte werden größere Makroporen erhalten, da der Entmischungsdrang zunimmt. Die Wandstärke wächst jedoch nicht in gleichem Maß, wodurch das Strukturverhältnis zunehmend größer wird. Gleichzeitig führt dies zu einer Verringerung der Porosität.

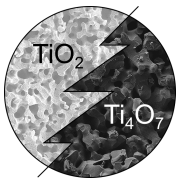
5.3.4. Einordnung der Einflussstärke der einzelnen Parameter

Um die Stärke der Parameter einordnen zu können, wurden Synthesen angesetzt, bei denen jeweils zwei Parameter so variiert wurden, dass diese beide die Makroporengröße alleine etwa um den Faktor zwei beeinflusst hätten. Die Kombinationen wurden entsprechend so gewählt, dass eine Variation den die Porendurchmesser vergrößern und der andere entsprechend verkleinern sollte. Anhand des erhaltenen Durchmessers - entsprechend größer oder kleiner als bei der Standard-Synthese - wurde der einflussstärkere Parameter ermittelt.

Die Synthesen mit den erhaltenen Durchmessern sind in Tabelle A.5 wiedergegeben. Abbildung 5.59 stellt jeweils den stärkeren Parameter für die untersuchten Kombinationen dar.

	PrOH				
EAA	PrOH	EAA			
PEO	≈	PEO	PEO		
H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	
NO_3^-	NO_3^-	NO_3^-	NO_3^-	NO_3^-	NO_3^-
T_{gel}	T_{gel}	T_{gel}	T_{gel}	T_{gel}	T_{gel}

Abbildung 5.59.: Übersicht über die einflussstärkeren Parameter in den getesteten Kombinationen.



Die erhaltenen Porenstrukturen geben in allen Fällen bis auf die Kombination von erhöhtem PEO- und PrOH-Gehalt immer eindeutige Sieger. Bei dieser Synthese wurde ein nur unwesentlich vergrößerter Makroporendurchmesser erhalten, weshalb im Rahmen der Standardabweichung der erhaltenen Porengrößen der Einfluss beider Komponenten als gleich stark eingestuft werden muss.

Daraus ergibt sich für die Einflussstärke die folgende Reihenfolge:

$$\text{EAA} < \text{PrOH} \approx \text{PEO} < \text{H}_2\text{O} < \text{NO}_3^- < T_{\text{gel}}.$$

Die Gelierungstemperatur ist von so starker Bedeutung für die Sol-Gel-Reaktion, dass ihr Einfluss den aller anderen Parameter deutlich überwiegt. Aus gleichem Grund ist der Wassergehalt im Sol so hoch eingestuft. Aus der Literatur heraus überraschend ist jedoch, dass der Einfluss der Nitrat-Konzentration stärker ist als der des Wassers. Dies zeigt, dass die genaue Betrachtung der vorliegenden Ti-Komplexe ein essentieller Punkt zum Verständnis des Synthesemechanismus und damit der gezielten Einstellung gewünschter Makroporendurchmesser ist. Der aus der Literatur bekannte Einfluss des Polymers ist zwar sehr gut reproduzierbar, jedoch deutlich schwächer als die bereits genannten Parameter. Gleich stark ist wiederum der Einfluss des PrOH-Gehalts. Beide beeinflussen die Porenstruktur durch Veränderung des Entmischungsverhaltens, weshalb eine Erhöhung des einen gleichbedeutend mit der Verringerung des anderen ist. Die Funktionsweise von PrOH als Ligand spielt dabei eine vernachlässigbare Rolle, wird jedoch entscheidend im Zusammenspiel mit der Variation des EAA-Volumens. Da EAA den Makroporendurchmesser insgesamt am wenigsten variieren kann, ist dessen Einfluss auf die Porenstruktur auch am geringsten.

5.3.5. Erweitertes Porendesign durch kumulative Effekte

Die Variationen der Parameter kann auch so gewählt werden, dass beide Effekte die Porenstruktur auf die gleiche Weise beeinflussen. Dadurch wurde untersucht, ob es möglich ist, kumulative Effekte zu nutzen, um entsprechend noch größere bzw. kleinere Makroporen zu erhalten, als es mit jeweils nur einem Parameter möglich wäre. Die gewählten Parameter sind in Tabelle A.6 dargestellt und das Ergebnis in Abbildung 5.60 zusammen gefasst.

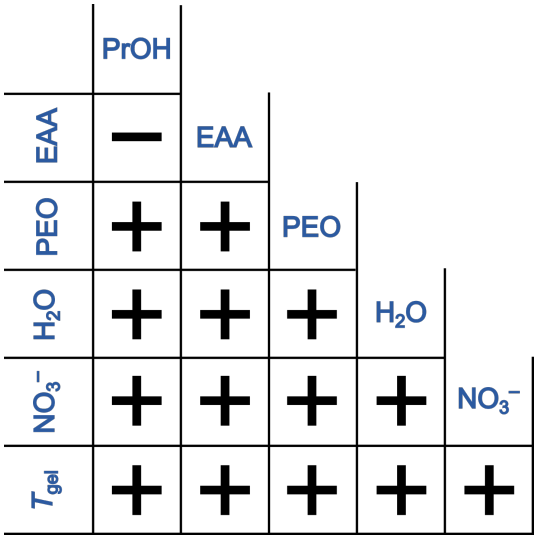


Abbildung 5.60.: Übersicht über die auf kumulative Effekte getesteten Kombinationen.

Für fast alle Kombinationen (+) wurden kumulative Effekte gefunden. Der kumulative Effekt für die kombinierte Variation des PEO- und PrOH-Gehalts war im direkten Vergleich zu den anderen Variationen deutlich schwächer ausgeprägt.

Durch diese Effekte war es möglich, Monolithe mit Makroporen größer als 10 μm zu synthetisieren, die immer noch eine enge Porenverteilung aufweisen, oder deutlich größere Makroporen zu generieren[140], die allerdings eine sehr bereite Verteilung zeigten (s. Abb. A.35).

Kein (−) kumulativer Effekt konnte für die Kombination eines erhöhten EAA- und PrOH-Gehalts gefunden werden. Der Makroporendurchmesser wurde durch die zusätzliche Erhöhung des EAA-Gehalts nicht weiter beeinflusst als es der PrOH-Gehalt ohnehin schon getan hat. Ist genug Lösenmittel vorhanden, besitzt die geringfügig erhöhte Polarität der festen Phase somit keinen Einfluss.

[140] Grundsätzlich ließen sich zwar Monolithscheiben schneiden, diese bildeten während des LMT jedoch vermutlich aufgrund der extrem großen Makroporen Risse und zerbrachen in mehrere Stücke, die wiederum formstabil waren.

5.4. Mesoporendesign: Templatierung mit ionischen Flüssigkeiten (IL)

Da die Mesoporen unabhängig von den Makroporen gebildet werden, können diese nicht ohne Erweiterung der Synthese variiert werden. Im Folgenden wird die Templatierung der Mesoporen mit verschiedenen Salzen diskutiert, wobei die Erhaltung des hierarchischen Porensystems eine Grundbedingung darstellte. Ziel war es, gezielt die Mesoporengröße unabhängig von dem Makroporendurchmesser frei variieren zu können, um für die im Weiteren angestrebten Anwendungen ein möglichst breite Auswahl unterschiedlicher Porensysteme untersuchen zu können.

5.4.1. Auswahl geeigneter Template

Aufgrund der aus den NMR- und IR-Untersuchungen gewonnen Einblicke in den Synthesemechanismus und die Wechselwirkung der Komponenten untereinander, wurden verschiede Kriterien für ein mögliches Mesoporentemplat aufgestellt. Das Templat muss während der spinodalen Entmischung in die feste Phase aus Polymer und teilweise kondensierten Ti-Komplexen eingebunden werden. Daher darf es nur bedingt in PrOH löslich sein, muss jedoch trotzdem in der Reaktionslösung solvatisiert vorliegen. Um dies zu gewährleisten, muss eine sehr hydrophile Substanz gewählt werden. Zusätzlich darf der Ti-Komplex in seiner Reaktivität nicht durch zusätzliche Liganden oder Ligandenaustauschreaktionen beeinflusst werden, um die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses nicht zu verändern. Insbesondere zum Komplexieren neigende Anionen und Verbindung sind daher problematisch. Der Einfluss auf die Phasenseparation ist schwerer zu prognostizieren, die Zugabe des Templats darf jedoch nicht die Bildung der gewünschten Skelettstruktur behindern. Daher darf das Templat auch nicht zu polar sein. Zuletzt muss im Anschluss an die Synthese das Templat rückstandlos mittels Verbrennung oder einer Extraktion aus dem Ti-Gerüst entfernt werden können.

In den ersten Versuchen wurden verschiedenen Natriumsalze getestet, welche gut in Wasser löslich sind und daher im LMT aus den Mesoporen ausgewaschen werden können. Natriumfluorid wurde aufgrund der geringen Koordinationsfähigkeit des Fluorids ausgewählt. Als Kontrast wurde Natriumcitrat-Monohydrat (kurz: Na-Citrat) verwendet. Citronensäure und Citrate werden in Sol-Gel-Synthesen wie zum

Beispiel im Pechini-Prozess oft aufgrund ihrer ausgesprochen guten Eigenschaften als mehrzähliger Ligand verwendet .[141] Zum Vergleich wurde noch Natriumchlorid gewählt, welches zwar die Gelierungseigenschaften des Komplexes geringfügig verändert, jedoch kein Chelatligand ist.[142] Im Fall der Halogenide würde zusätzlich zu der sterischen Abschirmung der sich bildenden Nanokristalle durch die Liganden eine Ladungsrepulsion aufgrund der sich um die Nanokristalle herum anlagernden Ionen entstehen. Durch die daraus resultierenden größeren Abstände zwischen den Nanokristallen, würden die späteren Mesoporen entsprechend größer ausfallen. Im Fall von Citrat als Anion kommt natürlich zusätzlich noch der räumliche Anspruch des im Vergleich großen Anion hinzu, was eine stärkere Aufweitung der Mesoporen zur Folge haben sollte.

Für alle drei untersuchten Salze zeigte sich, dass die Mesoporen nicht aufgeweitet werden konnten (s. Abb. A.36 und A.37). Im Fall von NaCl und Na-Citrat wurden sogar geringfügig kleinere Mesoporen erhalten. Gleichzeitig vergrößert sich der Makroporendurchmesser erheblich und es werden kugelartige Strukturen erhalten statt des gewünschten Skelettgerüsts. Dies lässt auf einen erheblichen Einfluss auf die spinodale Entmischung schließen. Durch die Salzzugabe wurde die Lösung zu polar, um noch im benötigten Entmischungsbereich zu liegen.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden unpolarere Salze getestet, welche trotzdem in Alkoholen nicht bzw. schlecht löslich sind. Neben tertiären oder quartären Aminverbindungen wie z. B. dem häufig verwendem Hexadecyltrimethylammoniumbromid (kurz: CTAB) wurden ionische Flüssigkeiten (kurz: IL) in Betracht gezogen. Aufgrund der Verfügbarkeit von diversen ILs mit verschiedenen Alkylkettenlängen, welche zum Bestimmen der optimalen Polariät nötig waren, sowie Literaturquellen für die erfolgreiche Beeinflussung von Mesoporen[143] wurde diese Strategie verfolgt.

Um die Beeinflussung der Reaktivität des Ti-Komplexes zu minimieren, wurde BF_4^- als Anion gewählt. Dieses sollte analog zu F^- nicht als Ligand fungieren können. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass BF_4^- sich in Anwesenheit von Wasser zersetzt.[144] Je nach in dieser Arbeit gewählten Konzentrationen schwankt die Hydrolyse zwischen 5,5 % und 10 %, wobei für höhere Konzentrationen tendenziell geringere Hydrolyseraten erhalten wurden. Bezogen auf die in der Reaktionslösung

[141] Vgl. Dimesso [2016].
[142] Vgl. Hasegawa u. a. [2009].
[143] Vgl. Liu u. a. [2005].
[144] Vgl. Wamser [1948].

vorliegende Wassermenge führt dies zu einer Abnahme der für die Hydrolyse des Ti-Komplexes zur Verfügung stehenden Wassermenge von weniger als 1 %. Daher wurde keine Anpassung der eingesetzten Wassermenge vorgenommen.

Als Kation wurden Alkylmethylimidazolium (kurz: **R**MIM) ausgewählt. Diese sind mit BF_4^- als Gegenionen in vielen Alkylkettenlängen verfügbar und besitzt keine sterisch ungehinderten Donoratome, dadurch dass die Stickstoffe tertiär und in dem Ring gebunden vorliegen. Gleichzeitig gibt es jedoch Literaturquellen[145] die bestätigen, dass die IL mit TiO_6-Oktaedern wechselwirken, und daher im Verlauf der Synthese sich in der Ti-reichen Phase anlagern sollten.

In Abbildung 5.61 ist die Strukturformel von 1-Alkyl-4-methylimidazoliumtetrafluoroborat dargestellt. Für diese Arbeit wurden als Alkylreste *R* Ethyl- (EMIM), Butyl- (BMIM), Decyl- (C_{10}MIM) und Hexadecylketten (C_{16}MIM) verwendet.

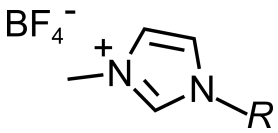


Abbildung 5.61.: Struktur von *R*MIM BF_4.

5.4.2. Herstellung

Für die Herstellung der templatierten Monolithe wurde grundsätzlich verfahren wie bei der Standardsynthese. 5 mL $Ti(OPr)_4$ wurden mit 2,5 mL EAA und 2,5 mL PrOH vermischt. In der Komplexlösung wurden dann 400 mg PEO gelöst. Insbesondere die kurzkettigen ILs sind so polar, dass sie selbst in Alkoholen nicht löslich sind, sodass diese bei direkter Zugabe zum Ti-Komplex ein Zweiphasengemisch gebildet hätten. Daher wurde die entsprechende Menge IL (s. Tab. 5.6) durch Lösen in der verwendeten NO_3^--Lösung (V = 1 mL) vor dem Zugeben zur Ti-Komplexlöösung eingeführt. Nach kurzem Rühren wurde das Sol für 24 h bei 40 °C geliert.

Um zu zeigen, dass gleichzeitig Meso- und Makroporen angepasst werden können, wurden Synthesen mit weiteren Parameteränderungen (beachte gesonderte Angaben) durchgeführt.

Da die ILs sich erst bei höheren Temperaturen vollständig zersetzen (s. Abb. A.29), musste alle so hergestellten Monolithe nach dem Lösemitteltausch bei 550 °C statt 350 °C calciniert werden, um vollständig von Templatresten befreit zu werden.

[145] Vgl. Zheng u. a. [2009].

Tabelle 5.6.: Verwendeten Mengen der verschiedenen ILs.

IL	**verwendete Menge** / mL	/ g	n_{IL} / mmol
EMIM BF_4	0,5		3,27
BMIM BF_4	0,5		2,68
	1,0		5,35
	2,0		10,7
C_{10}MIM BF_4		1,64	5,33
C_{16}MIM BF_4		1,05	2,66
		2,10	5,30
		4,19	10,6

5.4.3. Wechselwirkungen der IL mit der Reaktionslösung

In der Literatur finden sich nur sehr selten Angaben zur konkreten Funktionsweise von IL in Synthesen. Daher wurde versucht, die Wechselwirkung der IL am Beispiel von BMIM BF_4 mit dem Ti-Komplex und dem Reaktionssystem zu analysieren.

Da BMIM BF_4 in der Komplexlösung aus Ti(OPr)$_4$ und EAA nicht löslich ist, konnte der Einfluss auf die Komplexbildung nicht direkt untersucht werden. Stattdessen wurde die Veränderung der Standard-Reaktionslösung, zu der bereits die Nitratlösung zugegeben wurde, analysiert. Das entsprechende IR-Spektrum ist in Abbildung 5.62 gezeigt.

Neben den zu erwarteten Schwingungsbanden des Komplexes sind drei Banden der IL zu erkennen (vgl. IR-Spektrum von reinem BMIM BF_4 in Abb. A.27). Wie bereits die Zugabe eines normalen Salzes verschiebt sich das Gleichgewicht der Keto-Enol-Tautomerie in Richtung der Enol-Form. Dadurch ändert sich das Intensitätsverhältnis zwischen der $\nu_{C=O}$-Schwingungsbande des freien EAA in der Keto-Form und den $\nu_{Ti–EAA}$-Banden des Komplexes. Der Komplex wird somit nicht durch Substitution des EAA-Liganden destabilisiert, sondern im Gegenteil tendenziell gegen einen hydrophilen Angriff besser abgeschirmt.

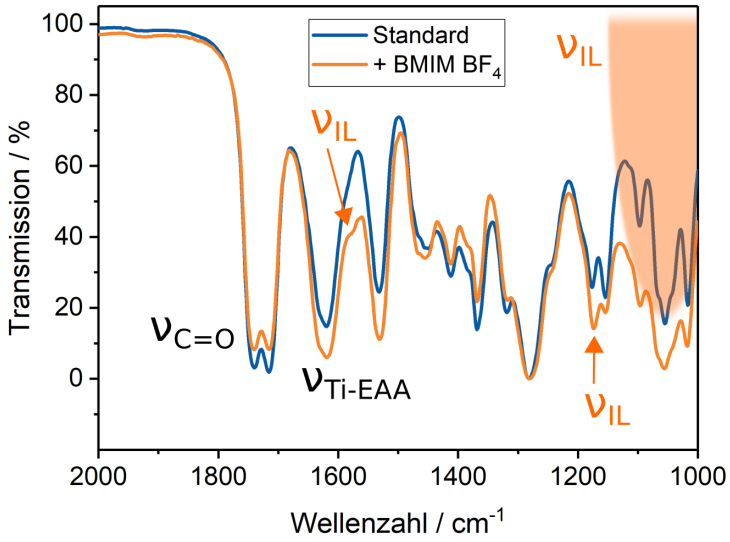


Abbildung 5.62.: IR-Spektren der Reaktionslösung ohne und mit Zugabe von BMIM BF_4.

IR-Banden: k = 1740 – 1715 ($\nu_{C=O}$), 1620 – 1531 ($\nu_{Ti–EAA}$), außer 1575 ($\nu^{as,ip}{}_{Imidazol} + \nu_{C–N}$), 1457 – 1368 ($\delta_{CH} + \nu^{s}{}_{NO_2}$), 1281 ($\nu_{C–O}$), 1177 – 1154 ($\nu_{Ester}$), 1173 ($\nu^{s}{}_{BF_4}$), 1097 – 968 ($\nu_{Ti–O–C} + \nu^{as}{}_{BF_4} + \nu^{s,ip}{}_{Imidazol} + \delta_{CH_3–N} + \delta_{HC–CH}$).

Wie bereits bei der Analyse der Rolle des Nitratanions ist die Funktionsweise des BF_4^- nur sehr schwer nachweisbar. Über geeignete NMR-Messungen könnte die mögliche Ligandenfunktion nachgewiesen werden. Da diese jedoch nicht verfügbar waren, kann lediglich auf die Arbeiten von Hasegawa *et al.* verwiesen werden[146], die die Gelierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit verschiedener Anionen untersucht haben und keinen Einfluss von F^- auf die Gelierung festgestellt haben. Wenn BF_4^- als zusätzlicher anionischer Ligand auftreten würde, würde die Gelierungszeit analog zum Erhöhen des NO_3^--Gehalts steigen und daher größere Makroporen erhalten werden. Da dies nicht der Fall ist, muss davon ausgegangen werden, dass es sich analog zu F^- inert verhält.

Da somit die Reaktivität des Präkursors durch die IL-Zugabe nicht wesentlich beeinflusst ist, ist keine Änderung in Bezug auf das Gelierverhalten zu erwarten. Jedoch wirkt sich die Polarität auf die spinodale Entmischung aus. Da die hier verwende-

[146] Vgl. Hasegawa u. a. [2009].

ten ILs nicht in der Komplex-Lösung gelöst werden konnten, werden diese sich bei der Phasenseparation entweder in die Ti-reiche, feste Phase einbauen oder als dritte Phase ausfallen. Sollte die IL als einzelne Phase vorliegen, würde der Mesoporendurchmesser nicht beeinflusst werden. Da dies jedoch der Fall ist, muss zumindest die deutliche Mehrheit zwischen den sich bildenden Nanokristallen des teilweisen kondensierten Netzwerks vorliegen.

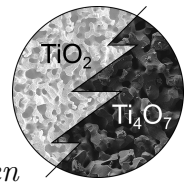
Je nach Polarität der IL hat dies Auswirkungen auf das Entmischungsverhalten. Werden sehr polare Strukturen verwendet bzw. gebildet, ist davon auszugehen, dass die Phasenseparation verstärkt abläuft, da die Triebkraft zur Bildung zweier getrennter Phasen deutlich zunimmt. Es werden daher größere Makroporen oder die Bildung einzelner Partikel erwartet. Ist die IL hingegen unpolar, wird sich diese nur erschwert in der festen Phase einbauen und zusätzlich den Polaritätsunterschied verringern, weshalb im Extremfall keine Separation mehr stattfindet.

5.4.4. Entwicklung der Mesoporenstruktur

Die Daten der TGA- und Physisorptionsmessungen zeigen deutlich, dass die Calcinierungstemperatur auf 550 °C angehoben werden muss, um die IL vollständig aus dem Monolithen zu entfernen. In Abbildung 5.63 ist der Masseverlust eines bereits bei 350 °C calcinierten IL-templatierten Monolithen dargestellt.

Die TGA-Messungen zeigen, dass selbst nach der Entfernung der Ligand- und Polymerreste bei 350 °C noch organische Rückstände in dem templatierten Monolithen enthalten sind. Neben dem Masseverlust von 60 °C bis 120 °C, welcher adsorbiertem Wasser zugeordnet werden kann, wird nochmals 12 % der Gesamtmasse ab einer Temperatur von 400 °C bis zum Erreichen von 540 °C verloren. Dies entspricht der Zersetzungstemperatur von C_{16}MIM BF_4, wobei die einzelnen Stufen der Verbrennung in der monolithischen Probe nicht klar voneinander unterscheidbar sind.

Davon ausgehend, dass alles eingesetzte Ti(OPr)$_4$ zu TiO$_2$ umgesetzt wurde und die IL, welche sich bei 350°C nur in sehr geringen Anteilen zersetzt haben kann, sich noch vollständig in dem Monolithen befindet, wäre ein Masseverlust von 59 % zu erwarten gewesen. Dies zeigt, dass mit 80 % bereits ein Großteil des Templats bei dem LMT durch einen Waschprozess entfernt wurde. Die verbleidenden IL-Reste müssen jedoch zwingend entfernt werden, um die Mesoporen vollständig frei zu legen, wie im Folgenden anhand der MIP- und Physisorptionsdaten deutlich wird.



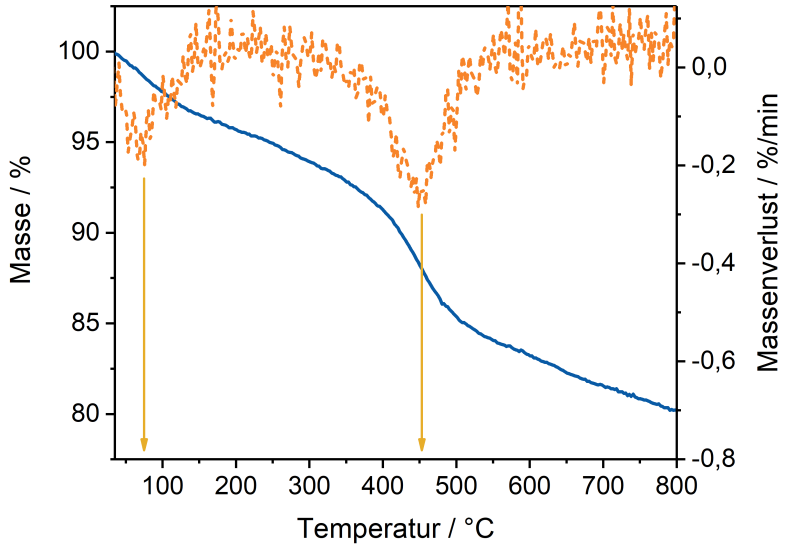
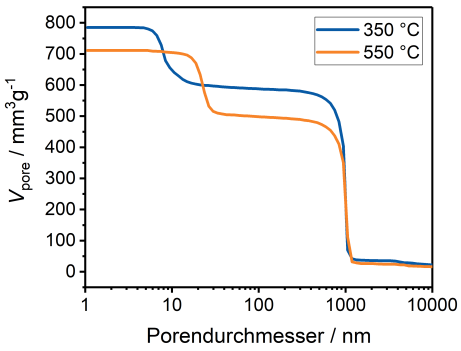


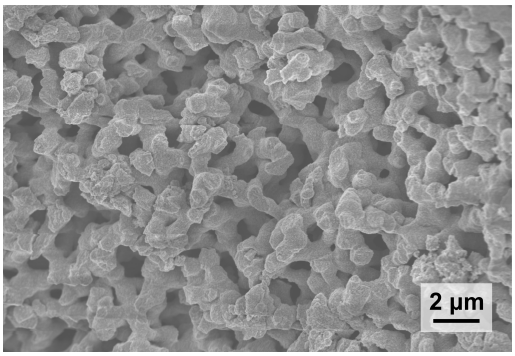
Abbildung 5.63.: TGA-Daten des bereits vorab bei 350 °C calcinierten, mit C_{16}MIM BF_4 templatierten Monolithen.

Die in Abbildung 5.64 gezeigten Daten der Hg-Porosimetrie zeigen, dass nach einer Calcinierung bei 350 °C zwar die Makroporen bereits vollständig freigelegt sind und eine Erhöhung der Temperatur keine weiteren Veränderungen bewirkt, die Mesoporen jedoch noch teilweise zugesetzt sind. Der Makroporendurchmesser beträgt 970 nm und die SEM-Bilder zeigen, dass die gewünschte Skelettstruktur des Monolithen gebildet wurde. Die Porenwände sind mit 680 nm im Vergleich zum Makroporendurchmesser dünner als beim untemplatierten Standard-Monolithen. Die XRD- und Ramanmessungen (s. Abb. A.15) zeigen jedoch, dass sie genauso aus Anatas-Kristallen mit einer Kristallitgröße von 13 nm bestehen. Das Fehlen von Ramanbanden im Bereich der C–C-Schwingungen zeigt zusätzlich zu den TGA-Daten, dass die Polymer- und IL-Reste vollständig entfernt wurden.

Bei höherer Vergrößerung (s. Abb. 5.65) ist in den SEM-Aufnahmen zusätzlich ein Unterschied in der Porenwandbeschaffenheit zu erkennen. Die bei 350 °C calcinierte Probe ähnelt den untemplatierten Monolithen und zeigt zwar eine raue, jedoch nicht eindeutig poröse Oberfläche. Nach der höheren Calcinierungstemperatur ist die Oberfläche hingegen deutlich rauer und es sind deutlich tiefer gehende Poren zu erkennen.

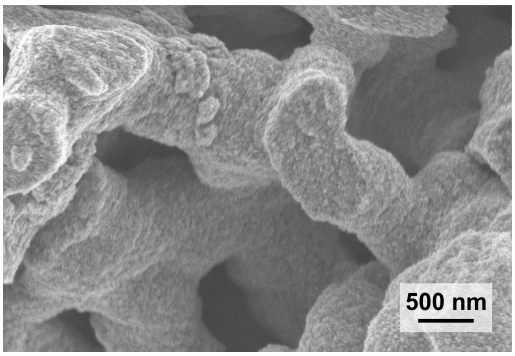


(a)

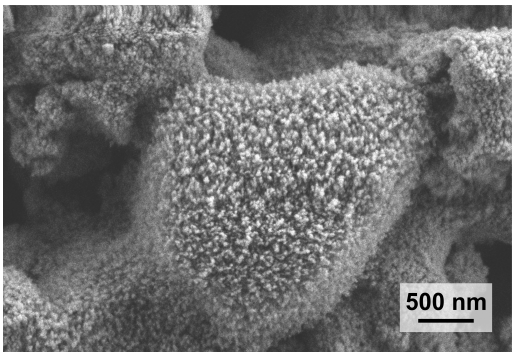


(b)

Abbildung 5.64.: Analyse der Makroporenstruktur der mit C_{16}MIM BF_4 templatierten Monolithen mittels MIP (a) und ein SEM-Bilder der erhaltenen Porenstruktur (b).



(a) 350 °C



(b) 550 °C

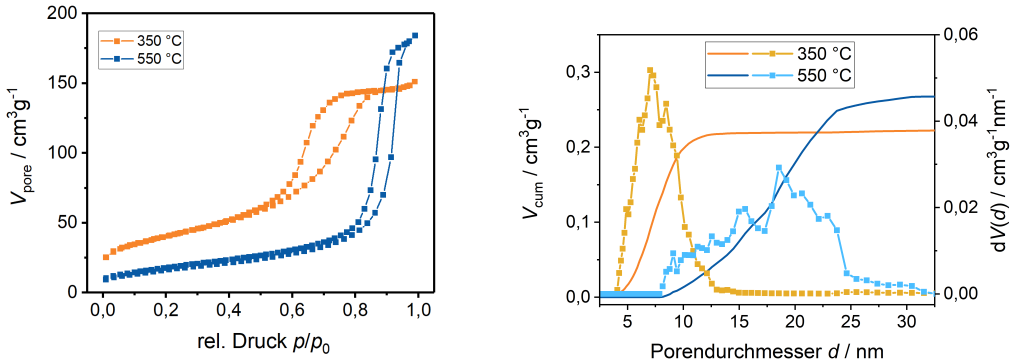
Abbildung 5.65.: SEM-Aufnahmen der Porenwandoberfläche nach den verschiedenen Temepraturbehandlungen.

Auch die Physisorptionsdaten belegen, dass die Mesoporen erst nach einer Temperaturbehandlung bei 550 °C vollständig freigelegt wurden. Die in Abbildung 5.66 dargestellten Isothermen zeigen für beide Temperaturen Typ IV(a) Isothermen mit Typ H2(b) Hystheresen. Die bei 350 °C calcinierte Probe weist allerdings deutlich kleinere Mesoporen von 7 nm Durchmesser auf, welche sich nach der höheren Temperaturbehandlung auf 19 nm aufweiten. Es fällt auf, dass die Mesoporen von 7 nm denen des untemplatierten Monolithen nach der Calcinierung entsprechen, welche durch die organischen Reste zwischen den sich während der Gelierung bildenden Nanokristalliten entstehen. Während eine höhere Calcinierungstemperatur

beim Standard-Monolithen hingegen keine weitere Veränderung der Porenstruktur ergibt, wird bei dem IL-templatierten Monolithen der Mesoporendurchmesser deutlich erhöht. Ein Teil der Poren ist somit vorher noch mit IL-Resten befüllt und nicht voll zugänglich.

Dies zeigt sich auch in einem Anstieg des Mesoporenvolumens von 220 cm^3/g, welches wieder dem des Standard-Monolithen entspricht, auf 270 mm^3/g. Die mittels der BET-Methode bestimmte Oberfläche sinkt hingegen von 240 m^2/g [147] auf 60 m^2/g, wobei der Großteil der Oberfläche durch Sintereffekte aufgrund der höheren Temperaturbehandlung verloren geht.

Eine genauere Analyse der Mesoporenstruktur mit Hilfe von Hystherese-Messungen liefert zusätzliche Informationen zur Vernetzung der Poren. Wie in Abbildung 5.67 zu erkennen ist, zeigen die Isothermen vom Typ IV(a) den Hysthesetyp H2(b). Dies ist charakteristisch für ein vollständig vernetztes Porensystem, bei dem die Desorption durch verschiedene Engstellen bestimmt wird, und wurde auch für die untemplatierten Mesoporen erhalten. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Mesoporen zwar deutlich vergrößert wurden, ihre generelle Form und Verbindung jedoch erhalten geblieben ist.



(a) (b)

Abbildung 5.66.: Untersuchung der Mesoporenstruktur der mit IL templatierten Monolithen in Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur: (a) N_2-Isothermen und (b) Porenverteilungen anhand von NLDFT-Auswertungen.

[147] In diesem Fall wurde die Oberfläche mittels der Langmuir-Auswertung bestimmt, da der C-Wert der BET-Methode negativ war, was auf eine unzureichende Wechselwirkung zwischen Adsorbat und der Probe hindeutet und diese Methode daher nicht anwendbar war.

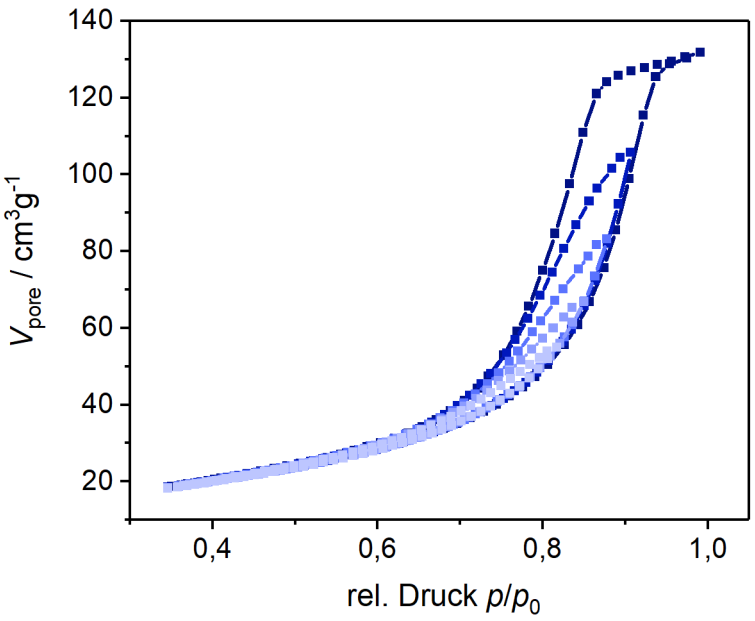


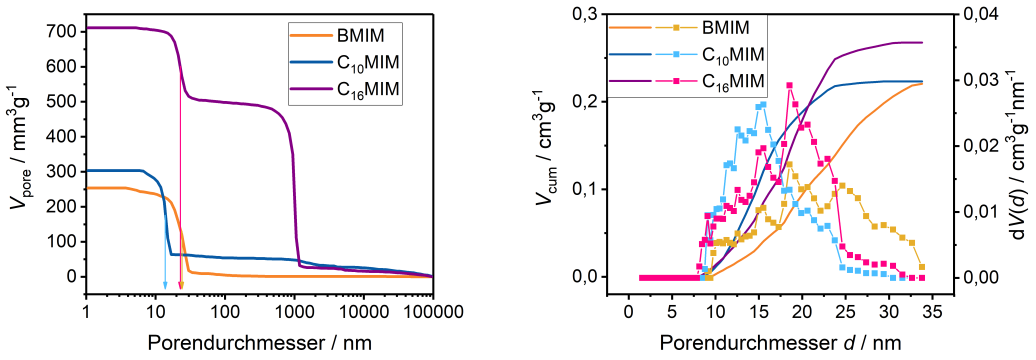
Abbildung 5.67.: Hystheresescan der Isotherme des IL-templatierten Monolithen.

5.4.5. Charakterisierung der verschieden templatierten Monolithe

Einfluss der Alkylkettenlänge

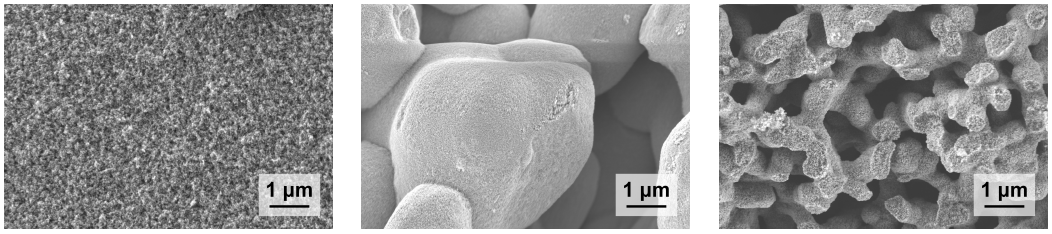
Um den Einfluss der Polarität der IL zu bestimmen, wurde in einem ersten Schritt die Zugabe von jeweils 5,3 mmol der mit verschiedenen Alkylkettenlängen versehenen ILs untersucht. In Abbildung 5.68 sind die Ergebnisse der Porenanalyse gezeigt.

Für alle drei Templatierungen wurde eine Aufweitung der Mesoporen erreicht. Auffällig sind die annähernd identische Mesoporengröße von 23 nm bei den Proben mit der kürzesten und der längsten Alkylkette, worauf in der Auswertung der Physisorptionsdaten nochmals genauer eingegangen wird. Es sind jedoch deutliche Unterschiede im Bereich der Makroporen zu erkennen. Lediglich die mit C_{16}MIM BF_4 templatierte Probe zeigt eine ausgeprägte Makroporisität mit einem Durchmesser von 1 μm. Die etwas kürzere C_{10}-Kette zeigt eine breite Verteilung an Makroporen, die aus dem stark partikulären Aufbau (vgl. Abb. 5.69) resultiert.



(a) (b)

Abbildung 5.68.: Analyse des Einflusses der Alkylkette auf die erhaltene Porenstruktur mittels MIP (a) und N_2-Physisorption (b).



(a) BMIM BF_4 (b) C_{10}MIM BF_4 (c) C_{16}MIM BF_4

Abbildung 5.69.: SEM-Aufnahmen der mit verschiedenen IL templatierten Monolithen.

Eine genauere Analyse der Mesoporenstruktur bestätig den bereits in der MIP gesehenen Trend. Die mit C_{10}MIM BF_4 templatierten Proben besitzen im Vergleich etwas kleinere Mesoporen mit einem Durchmesser von 15 nm. Die Probe zeigt genauso wie der Ansatz mit C_{16}MIM BF_4 als Templat eine enge Porenverteilung. Durch die längere Alkylkette besitzen diese jedoch einen Durchmesser von 18 nm. Der Monolith mit BMIM BF_4 besitzt mit 20 nm zwar den größten Mesoporendurchmesser, zeigt jedoch eine anderes Porenverteilungsmuster und ist daher nicht direkt mit den anderen beiden Ansätzen vergleichbar. Im Fall der kurzkettigen IL liegt eine sehr breite Porenverteilung zwischen 10 nm und 35 nm vor.

Dies resultiert aus den unterschiedlichen kritischen Mizell- oder Agglomerat-Bildungskonzentrationen (kurz: CMC), die im Wesentlichen von der Alkylkettenlänge der IL

und der Zusammensetzung der Lösung abhängen.[148] In einer wässrigen Lösung bilden lediglich C_{10}MIM BF_4 und C_{16}MIM BF_4 Mizellen bei den eingesetzten Mengen. Durch die Zugabe von Salzen oder der Verwendung unpolarerer LM wird die CMC jedoch herabgesetzt, sodass es möglich wäre, dass auch die kurzkettigen ILs Mizellen bilden. Die breite Verteilung der Mesoporen lässt jedoch darauf schließen, dass keine geordnete Struktur vorliegt, weshalb in der Diskussion um den Templatierungsmechanismus zwischen der unstrukturierten Templatierung durch BMIM BF_4 und der Mizellentemplatierung durch C_{16}MIM BF_4 unterschieden wird.

Die unterschiedliche Makroporenstruktur der drei Proben wird auch auf den SEM-Bildern deutlich. Im Fall der rein mesoporösen Probe mit BMIM BF4 fand die Phasenseparation so schnall statt, dass zum Zeitpunkt des Sol-Gel-Übergangs die feste Phase bereits vollständig von der flüssigen getrennt war. Dies wird auch deutlich an dem Schrumpfen des Monolithen während der ersten Gelierungsphase und dem klaren Flüssigkeitsüberstand. Grund dafür ist die deutliche Erhöhung der Polarität der Ti-reichen Phase durch die IL.

Durch den Einsatz längerkettiger ILs kann der Trennungsprozess verlangsamt werden. Im Fall von C_{10}MIM BF_4 reicht dies jedoch nur zur Ausbildung von Partikeln aus, die nur sehr schwache Vernetzung zeigen und daher kaum Makroporen bilden. Erst bei der Verwendung von C_{16}MIM BF_4 wird wieder die angestrebte Skelettstruktur der Porenwände und eine einheitliche Makroporengröße im Bereich der des Standard-Monolithen erreicht.

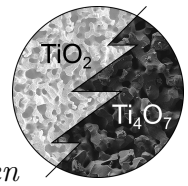
Einfluss der IL-Menge

Zur Untersuchung des Einflusses der IL-Menge wird zwischen den beiden beobachteten Templatierungen unterschieden.

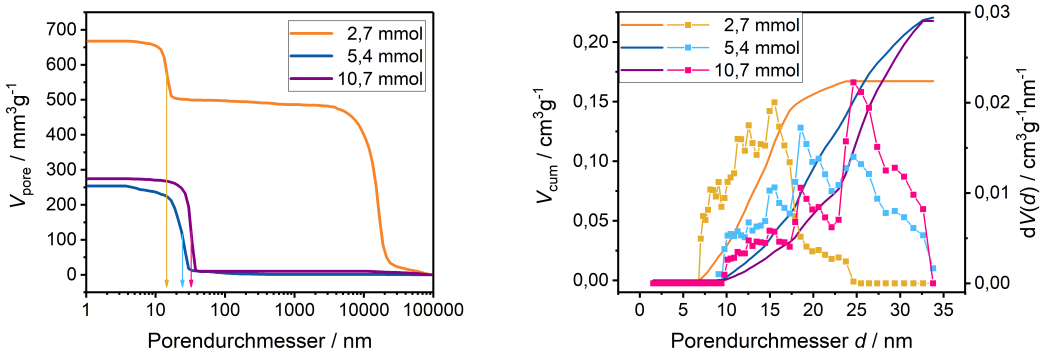
In Abbildung 5.70 sind die Ergebnisse für die Variation der BMIM BF_4-Menge gezeigt, welche keine Mizellen als Templat-Strukturen zur Aufweitung der Mesoporen bildet.

Sowohl die MIP- als auch die Physisorptionsdaten zeigen deutlich die Vergrößerug des Mesoporendurchmessers bei steigender IL-Menge. Es wurden Poren mit über

[148] Vgl. . Wang u. a. [2007], Dorbritz u. a. [2005] und Dong u. a. [2007]



30 nm Durchmesser erhalten. Für die mit einer geringeren IL-Menge hergestellten Probe konnte sogar wieder eine Makroporosität festgestellt werden, was die aufgestellte Erklärung zur Beeinflussung der Phasenseparation untermauert. Aufschlussreich in Bezug auf den Mechanismus der Mesoporenaufweitung ist jedoch insbesondere die Änderung der Porenverteilungen für die verschiedenen IL-Mengen.



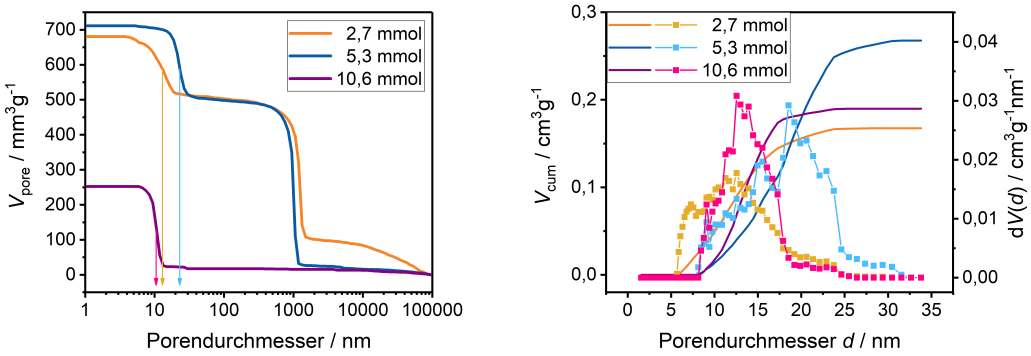
(a) (b)

Abbildung 5.70.: Analyse des Einflusses der eingesetzten BMIM BF_4-Menge auf die erhaltene Porenstruktur mittels MIP (a) und N_2-Physisorption (b).

Bei der in gelb dargestellte Probe mit geringem IL-Gehalt werden Mesoporen im Bereich von 7 - 10 nm gemessen, welche mit den Mesoporen des untemplatierten Ansatzes übereinstimmen. Bei höheren IL-Mengen sind in diesem Größenbereich keinerlei Poren vorhanden, was darauf schließen lässt, dass bei der Verwendung von 2,7 mmol BMIM BF_4 nicht alle Poren templatiert wurden. Der Porenbereich zwischen 10 nm und 18 nm entspricht dann den einfach templatierten Poren, weshalb die Probe mit geringer IL-Menge kaum Poren über diesen Bereich hinaus zeigt. Bei hohen IL-Gehalt wie bei der Probe in violett, macht dieser Porenbereich jedoch den geringeren Anteil aus, während der Großteil der Poren im Bereich zwischen 18 nm und 35 nm liegt, wobei das Maximum der Verteilung bei 26 nm liegt. Da diese beiden Proben relativ scharfe Porenverteilungen in diesen beiden verschiedenen Bereichen zeigen, ist davon aus zu gehen, dass dies auf die Templatierung zurück zu führen ist. Wird hingegen eine mittlere IL-Menge zum Sol gegeben, entsteht die in blau dargestellte, sehr breite Verteilung. Zwar werden keine untemplatierten Proben gemessen, jedoch verteilen sich die Proben fast gleichmässig auf die diskutierten Mesoporenbereiche. Obwohl keine Mizellen in der Reaktionslösung gebildet werden,

sprechen die Beobachtungen jedoch für die Ausbildung definierter Strukturen in der Ti-reichen Phase während der spinodalen Entmischung. Daraus resultieren dann die verschiedenen Porenverteilungen für die verschiedenen Konzentrationen.

Der Einfluss der IL-Menge auf die Meso- und Makroporenstruktur konnte auch bei der Verwendung von C_{16}MIM BF_4 beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.71 zusammengefasst.



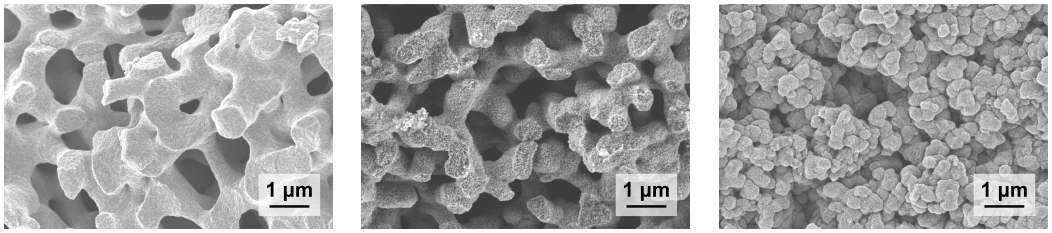
(a) (b)

Abbildung 5.71.: Analyse des Einflusses der eingesetzten C_{16}MIM BF_4-Menge auf die erhaltene Porenstruktur mittels MIP (a) und N_2-Physisorption (b).

Die MIP-Messungen zeigen, dass die C_{16}MIM BF_4-Menge nur einen geringen Einfluss auf die erhaltene Makroporenstruktur besitzt, bis diese zusammenbricht. Bei zu hohen IL-Mengen geht auch in diesem Fall die gewünschte Skelettstruktur in eine partikuläre über, sodass kein stabiles Wandgerüst gebildet werden kann (vgl. Abb. 5.72). Zusammen mit der Veränderung der Makroporenstruktur ändert sich der Trend der Mesoporenvergrößerung.

Sowohl die MIP-, als auch die Physisorptionsdaten belegen die Aufweitung der Mesoporen bei Erhöhung der IL-Menge. Wieder sind im Fall des Einsatzes von 2,7 mmol noch untemplatierte Mesoporen zu erkennen, während für die höheren Konzentrationen eine scharfe Untergrenze erhalten wird. Die Probe mit mittlerem IL-Gehalt besitzt Mesoporen von bis zu 34 nm Durchmesser, wobei die Verteilung bei 18 nm ein Maximum erreicht. Bei noch höherem Gehalt hingegen ergibt eine deutlich schärfere Porenverteilung mit einem Maximum bei 13 nm. Findet die spinodale Entmischung

sehr schnell statt, gehen somit Anteile der IL für die Templatierung verloren. Durch die Phasensepartion liegen die Mizellen in der festen Phase definiert zwischen den sich bildenden Nanokristallen vor wohingegen überschüssiges Material ausgetragen wurde. Zwischen der EAA-Hülle der Nanokristalle und der Mizellen muss daher eine ausreichend starke Wechselwirkung vorliegen.

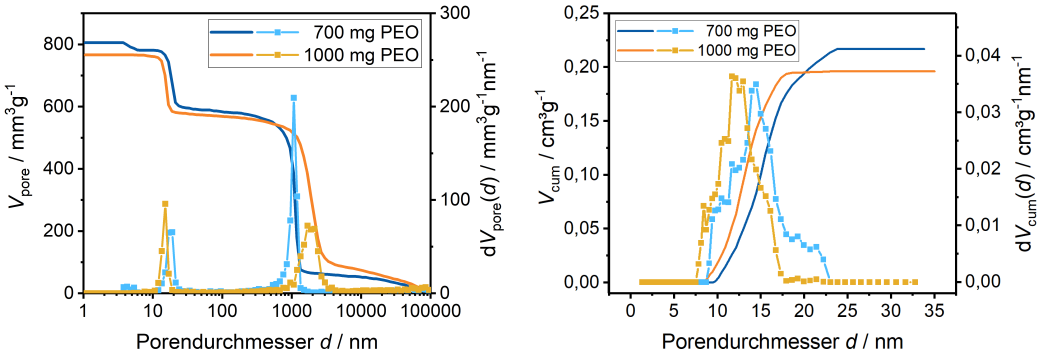


(a) 2,7 mmol (b) 5,3 mmol (c) 10,6 mmol

Abbildung 5.72.: SEM-Aufnahmen der mit verschiedenen Mengen C_{16}MIM BF_4 templatierten Monolithen.

Unabhängige Variation der Meso- und Makroporenstruktur

Um zu zeigen, dass gleichzeitig Meso- und Makroporen unabhängig voneinander variiert werden können, wurden drei Synthesen angesetzt, bei denen zusätzlich zur Verwendung von C_{16}MIM BF_4 als Mesoporentemplat noch der Polymergehalt variiert wurde. Die Ergebnisse in Abbildung 5.73 zeigen, dass dies gelungen ist.

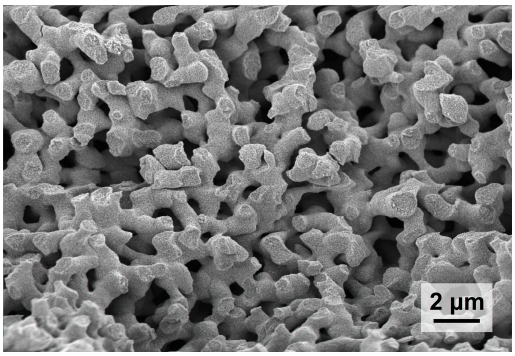


(a) (b)

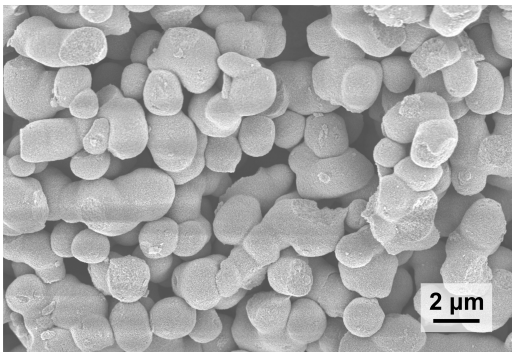
Abbildung 5.73.: Analyse der Porenstruktur mittels MIP (a) und Physisorption (b) der IL-templatierten Monolithen mit variiertem PEO-Gehalt.

Die Daten der N_2-Physisorption bestätigen auch hier die Aufweitung der Mesoporen auf 13 nm. Gleichzeitig variiert der Makroporendurchmesser je nach Polymergehalt zwischen 1,1 μm und 2,0 μm, wobei die gleiche Abhängigkeit beobachtet wird, wie sie bereits beim Makroporendesign festgestellt wurde. Auch die Herstellung rein mesoporöser Monolithe mit größeren Mesoporen ist auf diese Weise möglich (vgl. Abb. A.38).

Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 5.74 zeigen, dass bei Verringerung des PEO-Gehalts eine Skelettstruktur mit Makroporen analog zu einem untemplatierten Monolithen erhalten wird. Bei höheren Polymergehalt hingegen ist die Phasenseparation weiter fortgeschritten, sodass zum Zeitpunkt des Sol-Gel-Übergangs bereits eine eher partikuläre Struktur vorlag. Dies war ohne den Einsatz der IL bei dieser Polymermenge nicht zu erwarten und deckt sich mit der im Vergleich zu Monolithen, die mit der gleichen Polymermenge allerdings ohne IL synthetisert wurden, veränderten Porengröße. Es ist somit davon auszugehen, dass das Entmischungsverhalten trotzdem durch das Vorliegen der IL geringfügig durch die veränderte Polarität beeinflusst wird.



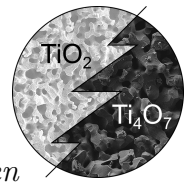
(a) 5,3 mmol IL + 700 mg PEO



(b) 5,3 mmol IL + 1000 mg PEO

Abbildung 5.74.: Darstellung der Makroporenstruktur der IL-templatierten Monolithen mit verschiedenen PEO-Gehalten mittels SEM-Aufnahmen.

Die Möglichkeit, Meso- und Makroporengröße unabhängig voneinander einzustellen, ist ein enormer Vorteil dieser Synthesevariante. Dadurch können Oberflächeneigenschaften unabhängig von Durchflusseigenschaften für verschiedene Anwendungsgebiete optimiert werden. Dies ist für den Einsatz als Trennsäule in z. B. der HPLC von enormer Bedeutung, aber ermöglicht auch in Kombination mit einem aktiven Material in der Katalyse neue Wege zu gehen.



5.4.6. Mechanismus der Mesoporenvergrößerung mittels IL-Templat

Aufgrund der erhaltenen Daten wird der Mechanismus der Mesoporenvergrößerung wie im Folgenden dargestellt angenommen.

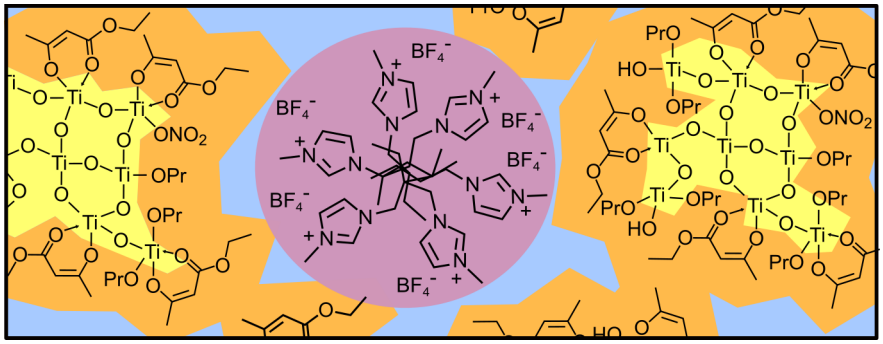
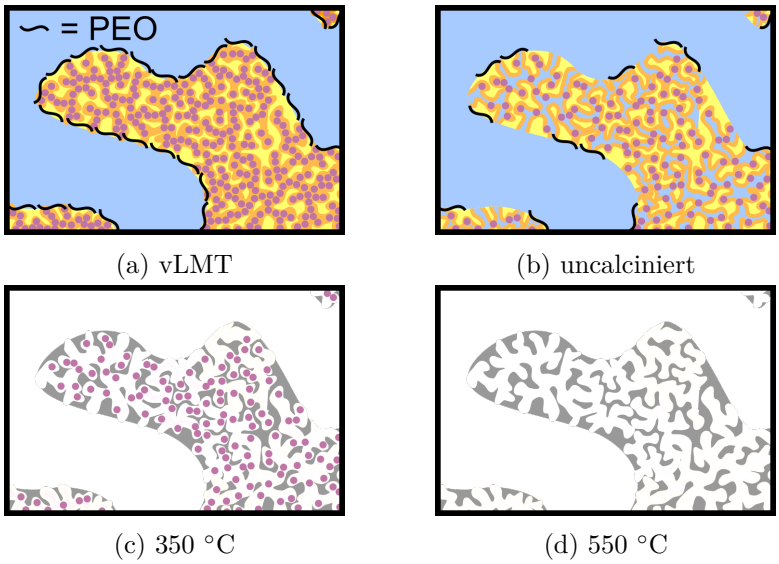


Abbildung 5.75.: Schematische Darstellung der Anordnung der sich bildenden Nanokristalle und IL-Mizellen.

Bei den eingesetzten Mengen ist zu erwarten, dass die IL sich zu Mizellen zusammenlagern. Je nach Länge der Alkylkette variiert die Mizellengröße leicht. Im Verlauf der spinodalen Entmischung lagern diese Mizellen sich zwischen die langsam kondensierenden Ti-Komplexe wie in Abbildung 5.75 schematisch gezeigt. Dadurch weiten sich die Abstände zwischen den aus ersten TiO$_2$-Gruppen (in gelb) mit organischen Liganden und Resten (in orange) bestehenden Nanokristallen. Wie bereits beim Standard-Monolithen gezeigt, werden im LMT die Chelatliganden abgebaut und Polymerreste ausgewaschen. Wie die TGA-Daten gezeigt haben, werden in diesem Schritt auch schon Anteile der IL aus den Poren gewaschen. Nach dem Verbrennen der verbliebenen Ligand- und Polymer-Reste werden diese Zwischenräume als Mesoporen etwas über dem Bereich des im Standard-Ansatzes gefundenen Durchmessers frei. Für das Entfernen der IL-Reste werden höhere Temperaturen benötigt, sodass erst dann die Mesoporen vollständig zugänglich sind und entsprechend größere Durchmesser besitzen. In Abbildung 5.76 ist der Ablauf nochmals schematisch dargestellt.

Für diesen Mechanismus sprechen der größer werdende Porendurchmesser bei Erhöhung des IL-Gehalts, durch das Vorhandensein von mehr Mizellen und daher größeren Abständen zwischen den Nanokristallen. Insbesondere die Verengung der Mesoporenverteilung bei mehr IL-Zugabe spricht für eine gleichmäßige Templatierung bei



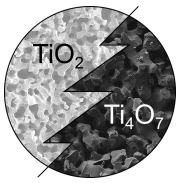
(a) vLMT (b) uncalciniert

(c) 350 °C (d) 550 °C

Abbildung 5.76.: Schematische Darstellung der IL-templatierten Mesoporenentwicklung während der Synthese.

ausreichender Menge an Mizellen, bzw. bei geringen IL-Mengen werden nicht alle Mesoporen mangels Mizellen aufgeweitet. Auch wird die Templatierung über Mizellen durch die Zunahme des Mesoporendurchmessers bei steigender Alkyllänge bei gleicher Stoffmenge an IL untermauert, da die Alkylkette sehr bedeutsam für die Größe der gebildeten Mizelle ist. Bei längeren Ketten eröht sich der Mizellendurchmesser und damit auch die Mesoporengröße.

Gleichzeitig zeigt sich der Einfluss auf die Phasenseparation. Bei zu kurzkettigen ILs wird die feste Phase so polar, dass die Entmischung deutlich verstärkt wird und keine kontinuierliche, skelettartige Makroporenstruktur mehr erhalten wird. Es werden extrem große Makroporendurchmesser erhalten bis hin zur kompletten Separation beider Phasen, was in rein mesoporösen Monolithen resultiert, die bereits nach dem ersten Gelierungsschritt deutlich an Umfang verloren haben. Daher muss die längerkettige IL C_{16}MIM BF_4 verwendet werden, wenn ein stabiler Monolith mit annähernd unveränderter Makroporenstruktur erhalten werden soll. Bei zu starker Erhöhung des C_{16}MIM BF_4-Gehalts bilden sich jedoch wieder partikuläre Strukturen aus, da nicht alle Mizellen in die feste Phase eingebaut werden können und somit die Polarität der flüssigen Phase sich der der festen Phase annähert.



Da jeder Versuch, die flüssige und feste Phase nach der Entmischung zu trennen, gleichzeitig einen Wascheffekt hat, was wiederum die Zusammensetzung der Phasen verändert, konnte der vorgeschlagene Mechanismus nicht mit den zugänglichen Methoden weiter untersucht werden. Zur Überprüfung dieser Hypothese wären in-situ SAXS-Messungen zur Bestätigung der Mizellbildung nötig. Auch könnte mittels SAXS- oder Festkörper-NMR-Messungen an den im ersten Schritt kondensierten Monolithen untersucht werden, ob eine räumliche Zuordnung zwischen dem teilweise kondensierten Komplexen und den Mizellen getroffen werden kann.

5.5. Kapitelzusammenfassung

Es konnten mittels der vorgestellten Sol-Gel-Synthese erfolgreich hierarchisch poröse TiO$_2$-Monolithe hergestellt werden. Dabei wurde insbesondere die Entwicklung der Porenstruktur genaustens untersucht, um weitere Einblicke in den Mechanismus zu erhalten. Obgleich eine systematische Abweichung des erhaltenen Makroporendurchmessers von der Literatur festgestellt wurde, konnten gute Reproduzierbarkeiten der Ergebnisse durch die Verwendung genauerer Abmessgeräte erreicht werden. Durch Optimierung des Lösemittelstauschs in der Synthese konnten Oberflächen von bis zu 240 m^2/g erhalten werden. Die erhaltene Porenstruktur zeigte auch ohne besondere Lagerbedingungen keine Veränderung im Erstellungszeitraum dieser Arbeit.

Durch genaue Analysen der in der Synthese vorliegenden Komponenten und der Wechselwirkung dieser miteinander und mit dem gebildeten Ti-Komplex, konnte ein tiefgründiges Verständnis für die Beeinflussung der Reaktivität des Ti-Präkursors in der Sol-Gel-Reaktion geschaffen werden. Der in der Literatur vorgestellte Synthesemechanismus wurde dabei in den Grundzügen zwar bestätigt, es konnten jedoch eindeutige Fehler in den Details aufgezeigt werden. So wurden bisher die vorliegenden Komplexe deutlich vereinfacht dargestellt und die Wechselwirkungen der Komponenten (vgl. Abb. 5.77) bisher gar nicht berücksichtigt. Beides ist jedoch für das Verständnis zur gezielten Manipulation der Porenstruktur nötig, wie im Weiteren gezeigt wurde.

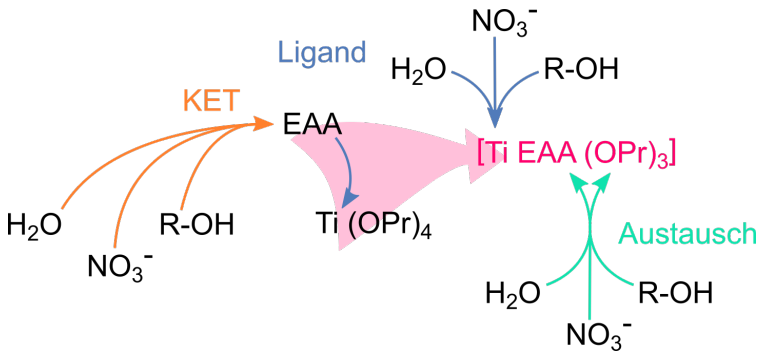


Abbildung 5.77.: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen den Synthese Komponenten.

Erstmals wurden alle Syntheseparameter systematisch variiert, um die mittels dieser Synthese zugänglichen Porenbereiche zu bestimmen (vgl. Abb. 5.78). Durch Kombination verschiedener Variationen kann zudem der Porenbereich noch erweitert werden, sodass Makroporen im Bereich zwischen 100 nm und 15 μm reproduzierbar erhalten wurden. Die Veränderung der Porengröße und Zerfall der Wandstruktur über diesen Bereich hinaus konnte auf Grundlage der aus den spektroskopisch gewonnenen Erkenntnissen erklärt werden. Bei all diesen Variationen blieb die Mesoporenstruktur unverändert, sodass eine gezielte Manipulation der Durchflusseigenschaften unter Beibehaltung der spezifischen Probenoberfläche problemlos möglich ist.

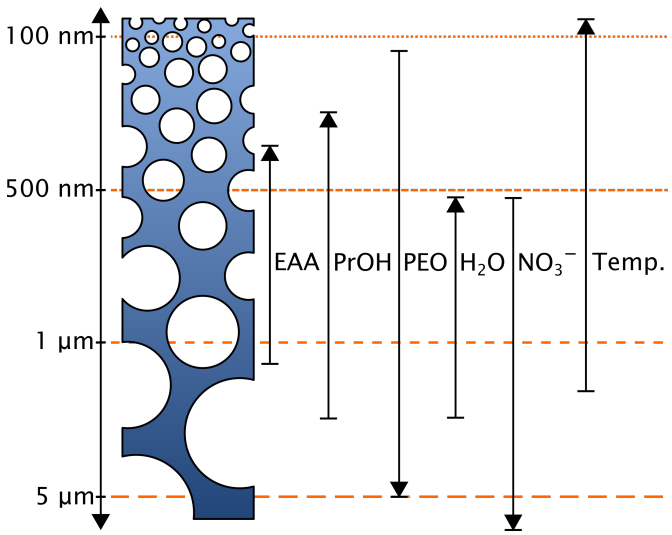
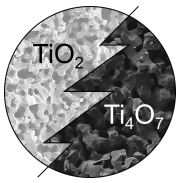
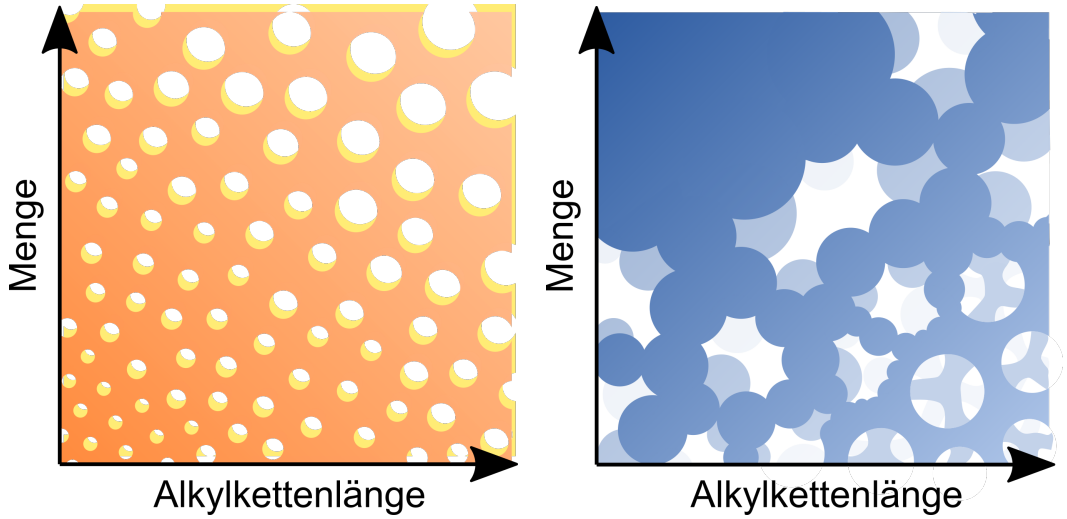


Abbildung 5.78.: Schematische Darstellung der einstellbaren Makroporenbereiche der verschiedenen Parameter.



Darüber hinaus konnten mit Imidazoliumtetrafluoroborat-ILs geeignete Template zur Manipulation der Mesoporen gefunden werden. In Abbildung 5.79 sind die erhaltenen Porenstrukturen in Abhängigkeit der IL-Mengen und -Eigenschaften aufgezeigt. Je nach zugesetzter Menge vergrößert sich der Mesoporendurchmesser auf bis zu 26 nm. Zur Erhaltung des hierarchischen Porensystems ist eine passende Polarität jedoch von Nöten, wobei sich $C_{16}MIM\ BF_4$ als effizientesten zeigte. Auch hier konnte die Porenbildung mittels Temperatur- und spektroskopischen Untersuchungsreihen genau untersucht werden. Mangels geeigneter in-situ Messmethoden bleibt jedoch der direkte Beweis des aufgestellten Mechanismus aus.



(a) Mesoporenbereich (b) Makroporenbereich

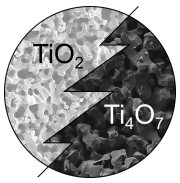
Abbildung 5.79.: Schematische Darstellung der einstellbaren Porenbereiche in Abhängigkeit von IL-Menge und -Alkylkettenlänge.

Durch die Kombination der Parameter zur Makroporenbeeinflussung mit der IL-Templatierung unter Berücksichtigung der im Mechanismus angesprochenen Komponentwechsewirkungen konnten Monolithen mit auf beiden Porenebenen unabhñagig voneinander einstellbaren Porengrößen hergestellt werden. Diese sind essenziell für den im weiteren Verlauf dieser Arbeit angestrebten Untersuchungen zum Einfluss von Oberfläche, welche durch die Mesoporen bestimmt wird, und Durchflusseigenschaften, die maßgeblich von dem Makroporendurchmesser beeinflusst werden, auf das Reduktionsverhalten solcher TiO_2-Monolithen zu Ti_4O_7-Monolithen.

Zudem war es essentiell, Möglichkeiten zu entwickeln, die Makroporenstruktur und die damit direkt korrelierte Wandstruktur unabhängig von der Porosität des Monolithen zu verändern. Dadurch ist es nach der Reduktion zu Ti_4O_7 möglich, zwischen dem Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des Leiterdurchschnitts und der Leiteranzahl zu unterscheiden. Umgekehrt bedeutet dies, dass der Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt über die Anzahl der Leiter optimiert werden kann während deren Durchmesser für eine möglichst gute Leitfähigkeit konstant gehalten werden kann.

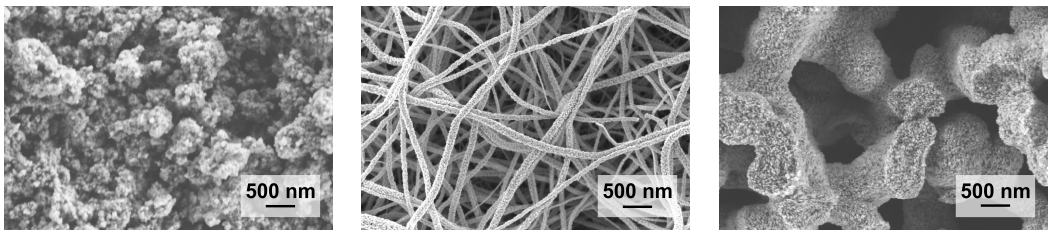
Teile der Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht.[149]

[149] Vgl. Beck u. a. [2019].



6. Reduktion der Ausgansmaterialien zu Ti_4O_7

Neben den TiO_2-Monolithen mit verschiedenen Porenstrukturen wurden verschiedene Nanopartikel (kurz: NP) und Nanofasern (kurz: NF) als Vergleichsmaterialien eingesetzt. Während alle drei Strukturen hohe Oberflächen besitzen, unterscheiden sich die Morphologien jedoch grundlegend (vgl. Abb. 6.1). Sich dadurch ableitende Einflüsse auf die Reduktion zu Ti_4O_7 und vor allem auf die resultierenden Eigenschaften des Ti_4O_7 sollen im Weiteren untersucht werden.



(a) Nanopartikel (NP) (b) Nanofasern (NF) (c) Monolith

Abbildung 6.1.: SEM-Aufnahmen der verschiedenen Startmaterialien.

Eine ausführliche Charakterisierung der eingesetzten NP und die Herstellung und Charakterisierung der NF findet sich im Kapitel A.3 im Anhang dieser Arbeit. An dieser Stelle sollen lediglich die wichtigsten Daten zur Begründung der Vergleichbarkeit bzw. der gewünschten Unterschiede zwischen den Materialien erwähnt werden.

Die *Hombikat*-Serie kommerzieller Anatas-NP ist in verschiedenen Kristallitgrößen zwischen 8 nm und 50 nm erhältlich und wurde genutzt, um den Einfluss der Kristallite auf die Reduktion zu untersuchen. Außerdem wurden die *Hombikat UV100*-Probe als Modellsubstanz zum Ermitteln der optimalen Prozessparameter genutzt, da diese mit einer Kristallitgröße von 8 nm sehr vergleichbar zu den Monolithen nach der Calcination bei 350 °C sind. Um zusätzlich aus der Kristallstruktur resultierende Unterschiede nachweisen zu können, wurden Rutil-NP zum Vergleich reduziert.

Die NF wurden über einen Elektrospinnen-Prozess aus Ti(OPr)$_4$ hergestellt und besitzen typischerweise einen Durchmesser von etwa 100 nm. Die Größe der Anataskristalle ist mit 20 nm etwas größer als die der anderen Startmaterialien, was der höheren Calcinierungstemperatur geschuldet ist. Eine Beschreibung des Herstellungsprozesses und die Charakterisierung der Fasern ist in Kapitel A.3 gegeben.

6.1. Auswahl des Reduktionsmittels und Versuchsaufbau

H_2 wurde als Reduktionsmittel in dieser Arbeit verwendet, da zu dieser Methode bereits die meisten Literaturquellen vorhanden waren und mehrere Vorteile gegenüber nasschemischen Reduktionsverfahren vorliegen. Dies beinhaltet vor allem das Wegfallen von Aufreinigungsschritten, um das Produkt von Reaktions- und Eduktrückständen zu reinigen. Diese Aufreinigung wäre im Hinblick auf die angestrebten, elektrochemischen Anwendungen ein sehr wichtiger Punkt der Synthese und anfällig gegenüber Schwankungen und Fehlern.

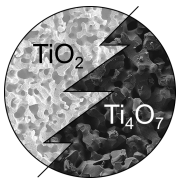
Zudem zeigten Vorversuche mit Hydriden oder Metallen deutlich schlechtere Resultate (s. Kapitel A.4). Zwar kann bei nasschemischen Verfahren mit z. B. $NaBH_4$ die Reduktionstemperatur mit 80 °C gegenüber Gasphasenreduktionen deutlich verringert werden, jedoch wurden keinerlei Hinweise auf ein reduziertes Produkt gefunden. Die Verwendung von Zr-Schwamm bringt keine Temperatursenkung mit sich, wurde jedoch schon in der Arbeitsgruppe erfolgreich durchgeführt.[150] Bei der Reproduktion dieser Arbeit wurde jedoch neben einer Verunreinigung des Produktes inhomogene Phasenzusammensetzungen im Produkt erhalten (vgl. Abb. A.8).

Daher wurde eine Gasmischung aus H_2 und Ar als Reduktionsmittel ausgewählt. Bei der in Abbildung 6.2 gezeigten, zugrundeliegenden Reaktion reagiert der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des TiO_2 zu Wasser, welches durch den Gasstrom als Wasserdampf dem System entzogen wird. Zur Erhaltung der Ladungsbilanz wird Ti^{3+} gebildet, welches wiederum die Rekristallisierung in einer Scherstruktur einleitet, um Sauerstoffvakanzen in der vorher bestehenden Rutil-Struktur zu vermeiden.

$$\overset{+IV}{4\,Ti}O_2 + \overset{\pm 0}{H_2} \longrightarrow \overset{2\,+III}{2\,+IV}\,Ti_4O_7 + \overset{+I}{H_2}O$$

Abbildung 6.2.: Reaktionsgleichung der Reduktion von TiO_2 zu Ti_4O_7 im H_2-Strom.

[150] Vgl. Beleites [2015].



Um auch Temperaturen über 1000 °C realisieren zu können, wurde ein Röhrenofen der Firma Nabertherm verwendet (vgl. Abb. 6.3). Dieser wurde mit einer Gasmischstation verbunden, sodass über Massenflussregler verschiedene Gasströme und H_2/Ar-Mischungen eingeleitet werden konnten. In dem Ofen wurde das Porzellanschälchen mit dem Startmaterial mittig platziert und anschließend das Heizprogramm gestartet.

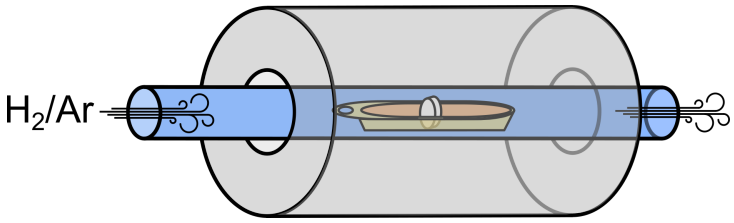


Abbildung 6.3.: Schematische Darstellung des Reduktionsaufbaus.

Aus der Geometrie der Probe und des Rohrdurchmessers wurden vorab Überlegungen zum eingestellten Gasfluss und -mischung angestellt. Um beim Einsetzen der Pulverproben Materialaustrag aufgrund zu höher Ströme zu vermeiden, wurde ein Gesamtfluss von 50 sccm angestrebt. Um einen ca. zweifachen Überschuss an Reduktionsmittel zu erhalten, welcher zur Sicherstellung der Reduktion gewählt wurde, muss durch das Verhältnis der Monolithfläche zur Gesamtquerschnittsfläche des Ofenrohres ein 65-facher Überschuss an H_2 eingeleitet werden. Bei dieser Abschätzung wurden keine Inhomogenitäten im Gasstrom angenommen, wie sie durch die Strömung und den Luftwiderstand der Probe im Tigelschiffchen jedoch auftreten werden.

Bezogen auf 200 mg TiO_2, was der gemittelten Masse einer Monolithscheibe entspricht, bedeutet dies, dass für die Reduktionsdauer von 24 h ein Gasstrom von 3,5 sccm H_2 und 47,5 sccm Ar eingestellt werden muss. Diese Gaszusammensetzung wurde als Ausgangswert für alle weiteren Versuche gewählt und konstant gehalten, wohingegen Reduktionszeit, - temperatur und die eingesetzte TiO_2-Masse variiert wurden.

6.2. Optimale Reduktionsparameter

Da wie bereits im Theorieteil diskutiert verschiedene Literaturangaben bezüglich der optimalen Gaszusammensetzung, Reduktionstemperatur und -dauer für pha-

senreines Ti_4O_7 als Produkt existieren, wurden verschiedene Versuchsreihen angelegt. Um diese möglichst vergleichbar zu halten, wurden dafür kommerzielle TiO_2-Nanopartikel aus einer Produktionscharge verwendet. Erst nach Ermitteln geeigneter Reduktionsparameter wurden auch TiO_2-Nanofasern und die TiO_2-Monolithe mit verschiedenen Porenstrukturen eingesetzt.

6.2.1. Temperaturabhängigkeit

Zur Ermittlung der optimalen Reduktionstemperatur wurden jeweils 275 mg der TiO_2-NP *Hombikat UV100* eingewogen und für jeweils 24 h bei den angegebenen Temperaturen im H_2/Ar-Strom behandelt. Die in der Literatur am häufigsten gewählte Temperatur beträgt 1050 °C (vgl. Tab. 2.1), wobei auch Quellen für niedrigere Temperaturen gefunden wurden. Die Ergebnisse der Reduktionsversuche sind in Abbildung 6.4 dargestellt.

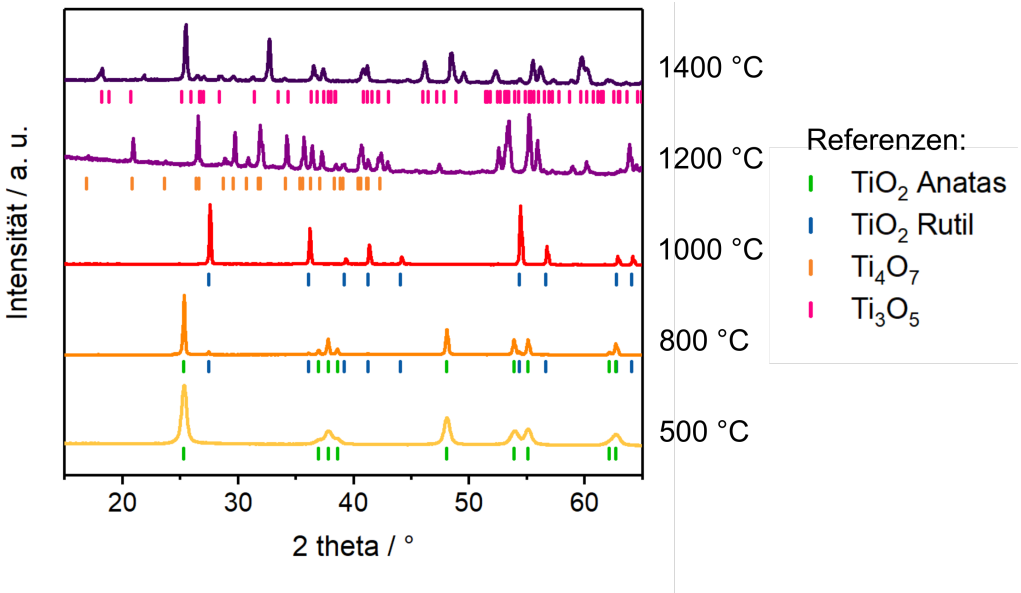


Abbildung 6.4.: XRD-Daten der bei unterschiedlichen Temperaturen im H_2/Ar-Strom behandelten NP-Proben.

Bis zu einer Reduktionstemperatur von 1000 °C konnte mittels XRD-Analysen keine Veränderung der Oxidationszustände des Titans beobachtet werden. Nach der Behandlung bei 500 °C liegt Anatas mit einer Kristallitgröße von 17 nm vor. Durch

die Temperaturbehandlung setzen Sinterprozesse ein, wodurch die Kristalle wachsen. Dies sieht man auch an den deutlich schmaleren Anatas-Reflexen bei einer Erhöhung der Behandlungstemperatur zu 800 °C, wobei in diesem Fall auch erste Rutil-Anteile in der Probe nachgewiesen werden konnten. Optisch waren beide Proben weiß, was ein Indiz für das Fehlen von Sauerstoffleerstellen, welche im Allgemeinen eine graue Farbe verursachen, oder ersten Anteilen an Ti^{3+}, welches eine dunkelblaue Farbe hervorruft, ist. Nach der Behandlung bei 1000 °C liegt ausschließlich die Rutil-Struktur vor, allerdings zeigte diese Probe erste farbliche Änderungen. Statt der weißen Farbe des TiO_2 war die Probe grau. Dies lässt auf zumindest oberflächliche Sauerstofffehlstellen schließen.

Trotz erster Hinweise für das Ablaufen einer Reduktion wurde selbst bei einer Reduktionstemperatur von 1000 °C weder Ti_4O_7 noch eines der höheren Suboxide gebildet. Dies widerspricht den in der Literatur gefundenen Angaben, bei denen für deutlich geringe Reduktionszeiten als den hier gewählten 24 h bereits teils phasenreines Ti_4O_7 gebildet wurde. Mangels detaillierter Informationen zu den eingesetzten TiO_2-Massen und den genauen Gaszusammensetzungen lässt sich jedoch kein direkter Vergleich zur Literatur ziehen. Es ist davon auszugehen, dass deutlich geringere Massen eingesetzt wurden.

Bei einer Erhöhung der Temperatur zu 1200 °C hingegen wurde die gewünschte Phase gebildet. Zum Ablaufen der Reduktion in nennenswerten Raten ist diese Temperatur erforderlich, da zur Bildung der Scherstruktur eine hohe Beweglichkeit der Spezies benötigt wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Reduktionstemperatur wird die Struktur gänzlich aufgebrochen und es wird Ti_3O_5 gebildet, welche keine vom Rutil abgeleitete Scherstruktur besitzt.

Da die Reduktionstemperatur möglichst niedrig gehalten werden sollte, um zum einen im Sinne der Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit möglichst energiearm zu sein und zum anderen Sinterprozesse nicht zu verstärken, wurde untersucht, ob die Reaktionstemperatur durch höhere H_2-Flussraten weiter herabgesenkt werden kann, wurde die Synthese bei 1050 °C nochmals in reinem H_2-Fluss wiederholt. Dafür wurde die Probe im Ar-Strom auf 800 °C erhitzt, um absorbierte Sauerstoffreste im Ofen und auf der Probe zu entfernen, und anschließend der Gasstrom auf 50 sccm H_2 umgestellt. Das nach 4 h erhaltene Diffraktogramm der Probe ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass auch in reinem H_2-Strom bei 1050 °C keine reduzierte Spezies gebildet wurde. Die für die Suboxide typischen, intensivsten Reflexe zwischen 20° und 25° je nach Zusammensetzung sind nicht zu erkennen. Durch eine Erhöhung des H_2-Anteils im Gasstrom können somit die Einflüsse der Sinterprozesse nicht durch geringere Temperaturen und Behandlungsdauern minimiert werden.

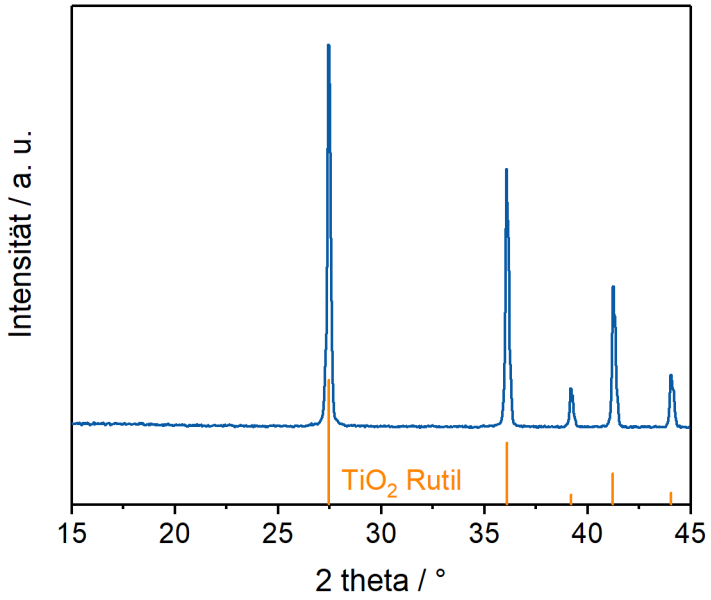


Abbildung 6.5.: Diffraktogramm der in reinem H_2 bei 1050 °C reduzierten Probe.

6.2.2. Zeitabhängigkeit

Nach der Ermittlung von 1200 °C als benötigte Reduktionstemperatur wurde die Haltezeit variiert. Dabei wurden die Probenmasse von 275 mg TiO_2-NP und der Gasstrom jeweils unverändert gelassen. Da aus dem Röhrenofen keine direkte Probenentnahme während der Reduktion erfolgen kann, wurden die Proben nacheinander mit der jeweils entsprechenden Haltezeit synthetisiert. In Abbildung A.16 sind die Diffraktogramme der verschiedenen Proben gezeigt. Durch die Vielzahl an Reflexen und den teils nur wenig unterschiedlichen Signalen der einzelnen Magnéli-Phasen

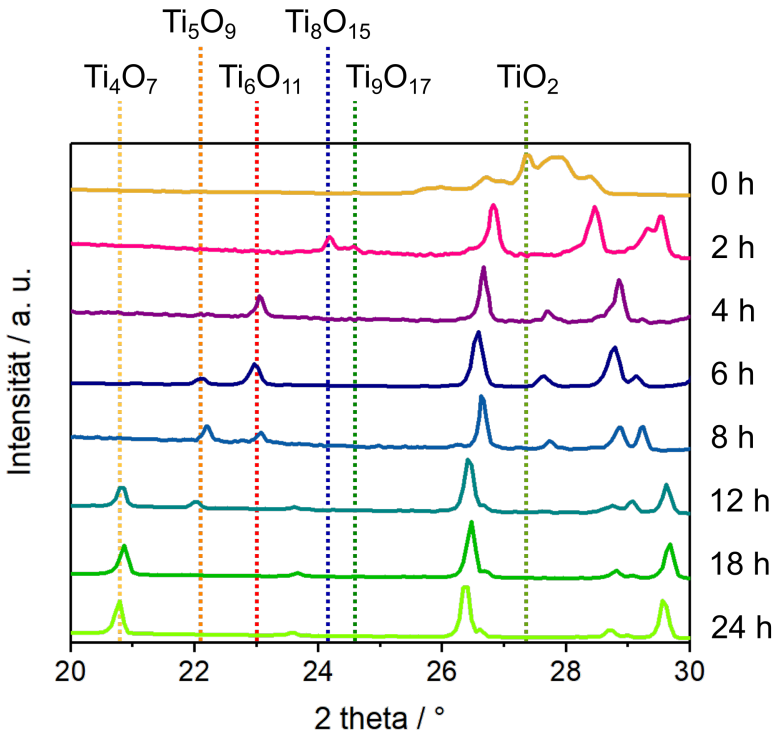


Abbildung 6.6.: XRD-Daten der unterschiedlich lang reduzierten Proben mit jeweils den markanten Reflexen der unterschiedlichen Phasen als Referenz.

ist in Abbildung 6.6 der zur Phasenidentifikation entscheidende Winkelbereich von 20° bis 30° gezeigt und jeweils die Lage des charakteristischen Reflexes der einzelnen Phasen markiert.

Es ist deutlich zu sehen, dass bei einer Haltezeit von null Stunden, also dem direkten Abkühlen nach Erreichen der 1200 °C, noch keine signifikanten Mengen der Suboxide gebildet wurden. Der Hauptreflex von Rutil bei 27,4°, der aus der (110) Ebene resultiert, ist neben einigen breiten Reflexen zu erkennen. Während die Reflexe zwischen 26° und 27°, sowie bei 29,1° den Phasen Ti_9O_{17} und $Ti_{10}O_{19}$ zugeordnet werden können, wurden keine passenden Referenzkarten für den sehr breiten Reflex zwischen 27,8° und 28,3° gefunden werden, jedoch konnten in der Literatur vergleichbare Zusatzreflexe bei der Reduktion von TiO_2 gefunden werden.[151] Dabei könnte es sich um unstöchiometrische Titanoxide handeln, die eine Zwischenstufe zu den stöchiometrischen Kristallstrukturen der Magnéli Phasen gebildet werden.

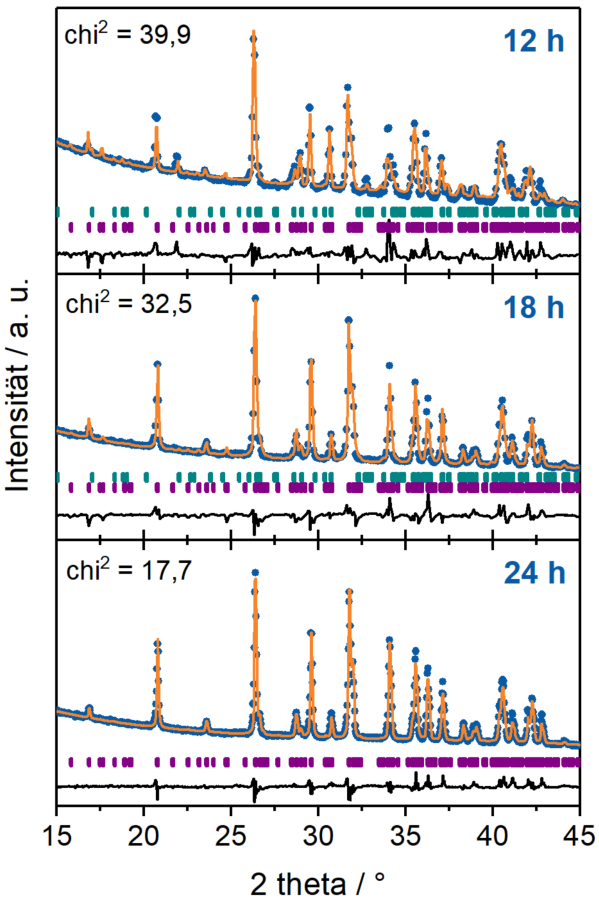
[151] Vgl. Zhu u. a. [2013] und Wang u. a. [2017].

Dafür spricht, dass die Reflexe im Vergleich zum (110)-Reflex, in dessen Ebene die Eckenverknüpfung der TiO_6-Oktaeder erfolgt, zu höheren Winkeln verschoben ist, also eine Stauchung der Strukturen vorliegt. Diese würde im Zuge der Sauerstoffvakanzen durch eine Verzerrung der Oktaeder entstehen und erst nach Bildung der Scherstruktur und der damit einhergehenden Tilgung der Leerstellen aufgehoben werden. Durch das Vorliegen des Phasengemisches lässt sich dies nicht eindeutig klären.

Nach lediglich zwei Stunden Reduktionszeit können weder Rutil-Reflexe, noch sonstige Phasen, die nicht in die Reihe der Ti_nO_{2n-1}-Suboxide gehören identifiziert werden. Es liegt eine Mischung aus Ti_8O_{15} und Ti_9O_{17} vor. Durch Erhöhen der Reduktionsdauer werden nacheinander die niedrigeren Suboxide gebildet, wobei nach bereits 18 Stunden fast ausschließlich Ti_4O_7 vorliegt. Geringe Restmengen an Ti_5O_9 konnten durch Erhöhen der Reduktionsdauer auf 24 Stunden entfernt werden. Die genauen Phasenzusammensetzungen wurden mittels Rietveld-Verfeinerungen bestimmt. In Abbildung 6.7 sind die verfeinerten Daten der Proben dargestellt.

Die mittels Rietveld-Analyse angepassten Daten zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Kurven. Die bei höheren Winkeln typische Unterschätzung der Reflexintensität ist in allen Anpassungen aufgetreten. Da diese jedoch aufgrund der sehr ähnlichen Kristallstrukturen der Suboxide grundsätzlich nicht zur Phasenidentifikation herangezogen werden können, hat dies keinen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse. Ausschlaggebend sind die intensive Reflexe zwischen 20° und 27°.

Die im Vergleich zur Literatur sehr hohen χ^2-Werte resultieren aus den hohen Intensitäten der gemessenen Daten und bedeuten keineswegs eine schlechte Anpassung der Messdaten. Da in die Berechnung dieses Qualitätsparameters die Abweichung der gemessenen und berechneten Intensität absolut und nicht relativ eingeht, werden entsprechend für Proben mit einer hohen Kristallinität, welche sehr scharfe, intensive Reflexe hervorruft, immer auch höhere Werte erhalten. Ein direkter Vergleich mit der Literatur ergibt somit nur Sinn, wenn auch wirklich vergleichbare Proben, gleiche Messprogramme und Leistungen der gewählten Röntgenquellen gegeben sind. Insbesondere die Angabe der gewählten Messzeit pro Winkel oder der tatsächlich gemessenen Intensitäten sind in diesem Zusammenhang essenzielle Informationen. Da diese für vergleichbare Proben in der Literatur nicht gefunden werden konnten, kann keine Einordnung der Anpassungsqualität gegeben werden.



(a) Rietveld-Anpassungen

t_{red}	$x(\mathbf{Ti_5O_9})$
12h	14 $\%_m$
18h	2 $\%_m$
24h	0 $\%_m$

(b) Anteil der Nebenphase

Abbildung 6.7.: Rietveld-Verfeinerungen der XRD-Daten der am längsten reduzierten NP-Proben (a) und die daraus bestimmten Ti_5O_9-Verunreinigungen (b).

Da in dieser Arbeit alle entsprechend untersuchten Proben sehr große Kristallitgrößen aufweisen und das gewählte, für alle Proben gleiche Messprogramm zu Gunsten eines sehr glatten Signal-Untergrund-Verhältnisses absichtlich für hohe Messintensitäten ausgelegt wurde, können die erhaltenen chi^2-Werte jedoch untereinander sehr gut verglichen werden. Dies zeigt, wie die Anpassungsqualität für geringe oder keine Nebenphasenanteile steigt.

Die Rietveld-Verfeinerung zeigt, wie der Anteil der unerwünschten Nebenphase Ti_5O_9 durch die Erhöhung der Reaktionsdauer abnimmt. Während nach 12 Stunden der charakteristische Reflex bei 22,0° deutlich zu erkennen ist und ein Ti_5O_9-Anteil

von 14 $\%_m$ bestimmt wurde, hebt sich der Reflex nach 18 Stunden Reduktionszeit nur noch undeutlich vom Untergrund ab. Mittels der detaillierten Auswertung der Daten konnte jedoch auch diese geringe Menge noch zweifelsfrei nachgewiesen werden. Sowohl die XRD-Messung als auch die Datenanpassung wurden wiederholt, um Messartefakte oder Anpassungsfehler ausschließen zu können. Da die allgemeine Nachweisgrenze in XRD-Messungen je nach Probenart und -präparation bereits im unteren Prozentbereich liegt, bedeutet dies einen tendenziell höhren Nebenphasenanteil als die bestimmten 2 $\%_m$. Die Bestimmung dieser geringen Mengen wird neben der hohen Qualität der XRD-Daten vor allem durch die großen Kristallitgrößen ermöglicht. Die sehr schmalen und somit intensiven Reflexe führen auch bei geringen Massenanteilen zu einer Erhebung über das Untergrundrauschen.

Nach 24 Stunden Reduktionsdauer konnte kein Ti_5O_9 mehr nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde auf das Vorliegen von Ti_3O_5 getestet, was die nächst weiter reduzierte Spezies ist und wie bereits bei der Reduktion auf 1400 °C gesehen auch gebildet werden kann. Auch in diesem Fall wurde ein Massenanteil an Ti_4O_7 von 100 % bestimmt. Bei 1200 °C Reaktionstemperatur und 3,5 sccm H_2-Strom (Gesamtfluss: 50 sccm) ist demnach für 275 mg der eingesetzten TiO_2-NP *Hombikat UV100* eine Reduktionsdauer von 24 h nötig, um phasenreines Ti_4O_7 als Produkt zu erhalten.[152] Die durchschnittliche Ausbeute betrug 84 %, und ist auf geringe Verluste beim Auskratzen des Tiegels und auf einen geringen Probeaustrag im Gasstrom zurück zu führen.

Neben den mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Nebenphasenanteilen wurden die Stoffmischungen der kürzer reduzierten Proben anhand der Reflexintensitäten der charakteristischen Signale quantifiziert. Die mittels dieser Methode bestimmten Phasenanteile sind jedoch mit einem deutlich größeren Fehler behaftet, wobei dieser sich nicht einfach bestimmen lässt. Die Zusammensetzungen der einzelnen Proben sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Aus den Verhältnissen lässt sich der Sauerstoffgehalt der Probe im Vergleich zum Titan berechnen. Dieser ist in Abbildung 6.8 gegen die Reduktionsdauer aufgetragen. Aus dem Kurvenverlauf lässt sich ablesen, dass die Änderung des Sauerstoffgehalts zu Beginn der Reaktion schneller erfolgt. Ausgehend von TiO_2 mit undefinierten Nebenphasen nach 0 h Reduktionsdauer wurde nach 2 h ein Verhältnis

[152] Wie in den folgenden Abschnitten noch gezeigt wird, ist eine solch detaillierte Angabe der Reduktionsparameter nötig.

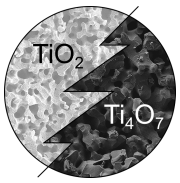


Tabelle 6.1.: Zusammenfassung der gefundenen Phasenzusammensetzungen zu den unterschiedlichen Reduktionszeiten t_{red}.

t_{red}	**Hauptphase**	**Nebenphase (Anteil)**
0 h	TiO_2	unbekannt
2 h	Ti_8O_{15}	Ti_9O_{17} (27 %$_m$)
4 h	Ti_6O_{11}	—
6 h	Ti_6O_{11}	Ti_5O_9 (22 %$_m$)
8 h	Ti_5O_9	Ti_6O_{11} (28 %$_m$)
12 h	Ti_4O_7	Ti_5O_9 (14 %$_m$)
18 h	Ti_4O_7	Ti_5O_9 (2 %$_m$)
24 h	Ti_4O_7	—

von $TiO_{1,88}$ erreicht, was bereits der Hälfte des angestrebten Reduktionsablaufes zu Ti_4O_7 (=$TiO_{1,75}$) entspricht. Nach 12 h liegt Ti_4O_7 mehrheitlich vor. Der anschließend nur sehr langsame Rückgang der Ti_5O_9-Nebenphase spricht für ein deutlichen Absinken der Reaktionsrate im Vergleich zum Reduktionsbeginn.

Dies verdeutlicht auch, warum in der Literatur oft das Problem von Nebenphasen auftritt. Die berichteten, deutlich kürzeren Reduktionszeiten verhindern die vollständige Reduktion letzter Ti_5O_9-Reste zu Ti_4O_7, ohne dass die Reaktionsbedingungen so harsch gewählt sind, dass bereits Ti_3O_5 gebildet wird.

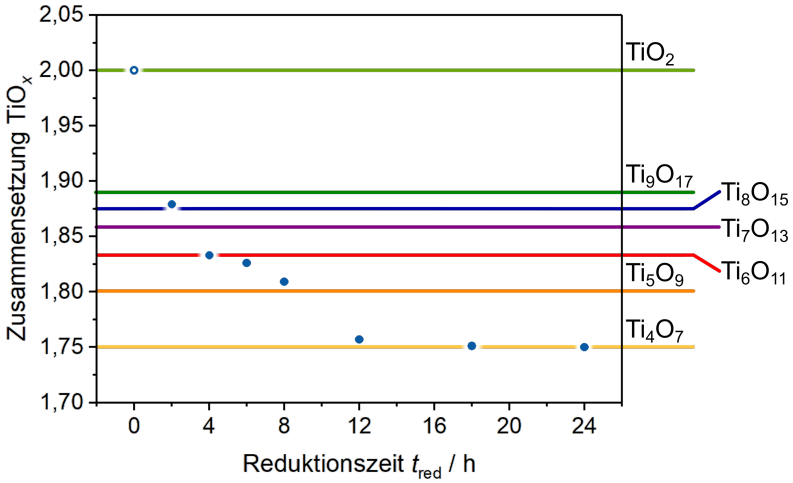


Abbildung 6.8.: Aus den XRD-Daten bestimmte Phasenzusammensetzungen nach den verschiedenen Reduktionszeiten.

Ausgehend von diesen Daten wurde versucht die Reaktionsordnung der Reduktion zu bestimmen. Dafür wurden Arrhenius-Plots erstellt und die erhaltenen Daten mit einer linearen Funktion angepasst. Der Verlauf der Datenpunkte lässt auf eine Reaktion 1. Ordnung schließen. Durch den eingesetzten Überschuss an Reduktionsmittel wäre eine Reaktion pseudo-erster Ordnung zwar denkbar, die Anpassung der entsprechend umgeformten Daten ergibt jedoch keinen linearen Verlauf. Auch die Auftragung der Verifizierung einer 0. oder 2. Ordnung ergaben keine passablen Geraden. Daraus kann gefolgert werden, dass trotz der Ähnlichkeit des Verlaufs keine einfache Beschreibung der Reduktion als Elementarreaktion möglich ist. Vielmehr muss von einem Reduktionsprozess ausgegangen werden, der in nacheinander ablaufende Einzelreduktionen aufgespalten werden kann.

Diese Untersuchung des Reduktionsfortschritts bei verschiedenen Zeiten zeigt, wie ausgehend von der aus der urspünglichen Anatas-Struktur ab 700 °C gebildeten Rutil-Struktur die Scherstrukturen nacheinander gebildet werden. Dabei werden erst die höheren Homologen der Suboxid-Reihe gebildet, welche sich dann mit Erhöhung der Reaktionsdauer und damit dem Voranschreiten der Reduktion schrittweise in die niedrigeren Suboxide umwandeln. Die Anzahl der Scherungen steigt somit. Diese sukzessive Phasenumwandlung wurde auch bereits teilweise in der Literatur berichtet.[153]

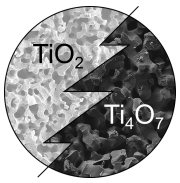
6.2.3. Darstellung des Reduktionsmechanismus'

Daraus leitet sich für den Ablauf der Reduktion der im Folgenden beschriebene Mechanismus ab.

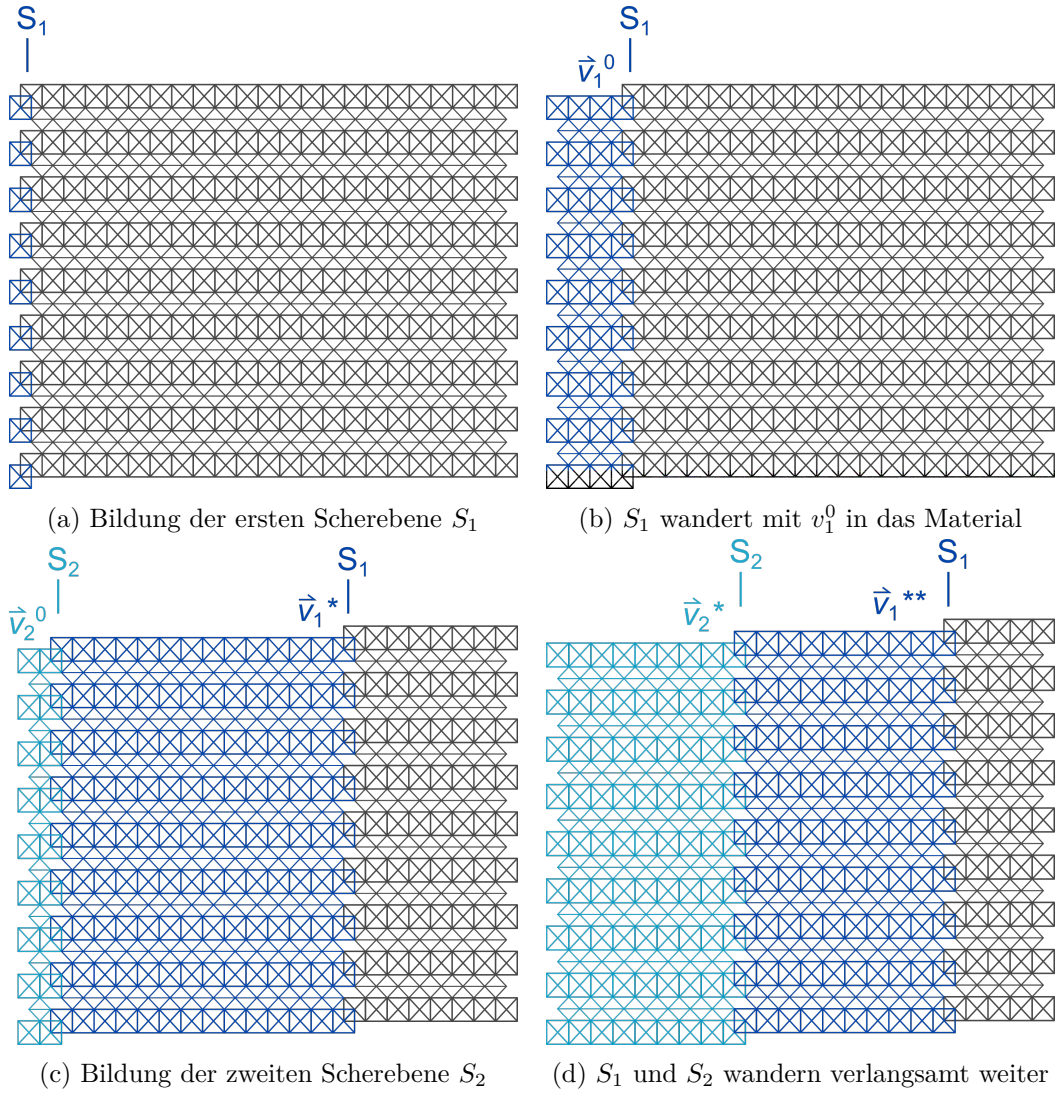
Bei einer Temperatur von 700 °C wandelt sich die Anatas-Struktur zu Rutil um. Je nach Ausgangsmaterial kann die Übergangstemperatur variieren, bis zum Erreichen von 1050 °C, was in der Literatur die am häufigsten beschriebene Reduktionstemperatur ist, liegt das TiO_2 jedoch ausschließlich als Rutil vor. Selbst im reinen H_2-Strom finden jedoch erst nennenswerte Reduktionen bei Erreichen von 1200 °C statt.

Als erstes findet eine leichte Aufweitung der Rutil-Struktur statt und an der Oberfläche wird zum Ausgleich der Sauerstofffehlstellen Ti^{3+} gebildet, was in der Literatur als Bildung von sogenanntem *black titania* beschrieben wird. Bei längerer

[153] Vgl. Tang u. a. [2012b], Geng u. a. [2015] und Geng u. Chen [2016].



Temperaturbehandlung finden nicht nur oberflächliche Veränderungen statt, sondern es werden Scherebenen im Material gebildet. Abbildung 6.9 zeigt schematisch die Bildung der Scherstrukturen. Die einzelnen Scherebene sind dabei mit S_n gekennzeichnet, wobei n in diesem Fall der Nummer der Scherebene entspricht. Jede Scherebene bewegt sich mit einer effektiven Geschwindigkeit $v_n^{(n-1)*}$ in das Material hinein.



(a) Bildung der ersten Scherebene S_1

(b) S_1 wandert mit v_1^0 in das Material

(c) Bildung der zweiten Scherebene S_2

(d) S_1 und S_2 wandern verlangsamt weiter

Abbildung 6.9.: Schematische Darstellung des Mechanismus' der Scherebenenbildung.

Die Bildung der Scherebenen wird in der Literatur als Wandern der Titan-Ionen in das Material beschrieben.[154] Dabei springen die Ionen von ihrem eigentlichen Oktaederplatz in eine benachbarte, leere Oktaederlücke. Getrieben wird diese Migration durch einen Gradienten des chemischen Potentials des Titans. Anschließend löst sich der dadurch ungebundene Sauerstoff und geht in die Gasphase über. Zum Ausgleich dieser Sauerstofffehlstellen wechselt Ti^{4+} zu Ti^{3+}. Berechnungen haben bestätigt, dass unter reduzierenden Bedingungen Titan-Ionen auf den Zwischengitterplätzen die thermodynamisch bevorzugten Punktdefekte sind. [155] Treten jedoch vermehrt Punktdefekte auf, ordnen diese sich in Ebenen an – den Scherebenen (s. Abb. 6.9a).

Die in dieser Arbeit beobachtete Bildung aller Suboxide der homologen Reihe lässt auf ein langsames Wandern der Scherebene schließen (s. Abb. 6.9b). Zuerst wird Ti_9O_{17} gebildet, in dem die Scherung nach jedem 9. TiO_6-Oktaeder erfolgt. Bei anhaltender Reduktion tritt vermehrt die Migration der Titan-Ionen auf, was weitere Scherungen zum Ausgleich zur Folge hat (s. Abb. 6.9c). Bei der Bildung von Ti_8O_{15} wird nach jedem 8. Oktaeder geschert, bei Ti_7O_{13} nach dem 7. und so weiter. Der Reduktionsprozess entspricht somit dem Wandern der Scherebenen in das Material, wodurch die fortlaufende Oktaeder-Kettenlänge mit Kantenverknüpfung immer stärker verkürzt wird (s. Abb. 6.9d).

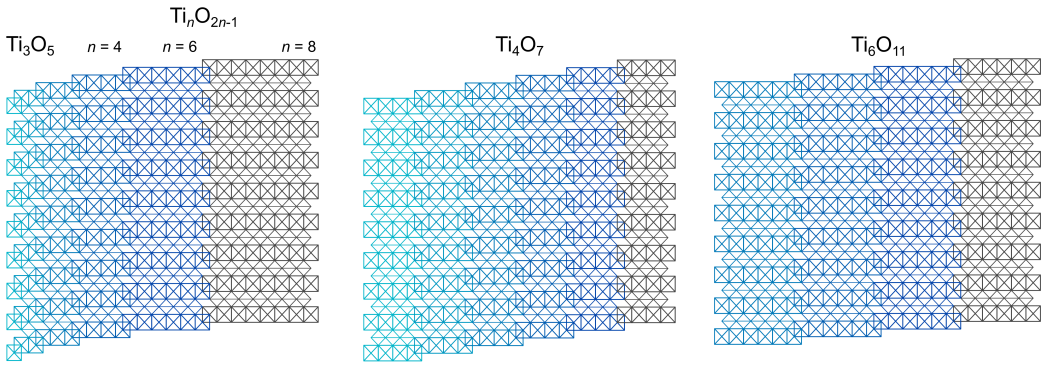
Die Wanderung der Scherebene und somit umgekehrt die Beweglichkeit der Titan-Ionen bestimmt das Fortschreiten der Reduktion. Dies erklärt auch, warum die Umwandlung von höheren Homologen wie Ti_9O_{17} zu Ti_8O_{15} schneller erfolgt als bei niedrigeren Homologen wie Ti_5O_9 zu Ti_4O_7. Da die einzelnen Scherebenen bereits sehr nah aneinander liegen und eine hohe Verzerrung der Oktaeder zur Stabilisierung der Struktur nötig ist, sinkt die Beweglichkeit des Titans und damit die Wandergeschwindigkeit neuer Scherebenen (vgl. Gl. 6.1). Umgekehrt gleicht sich das chemische Potentials des Titans im Material an das an der Oberfläche an, wodurch die thermodynamische Triebkraft abnimmt. Zusätzlich nimmt damit auch die Bildungsgeschwindigkeit der Scherebenen bei voranschreiten der Reduktion ab, was die Bildung eines phasenreinen Produkts ermöglicht (vgl. Gl. 6.2).

$$v_n^0 > v_{n+1}^0 \Rightarrow v_1^0 > v_2^0 > v_3^0 > v_4^0 ... \tag{6.1}$$

[154] Vgl. Andersson u. Waldsey [1966] und Bursill u. Hyde [1972].
[155] Vgl. Liborio u. Harrison [2008].

$$v_n^{(n-1)*} > v_n^{n*} \Rightarrow v_n^0 > v_n^* > v_n^{**} > v_n^{***} ... \tag{6.2}$$

Dies bedeutet für die Praxis, dass ein Gleichgewicht zwischen dem Gasstrom bzw. dem H_2-Anteil und der Reduktionstemperatur gefunden werden muss, wenn ein phasenreines Produkt erhalten werden soll. Eine zu hohe H_2-Konzentration würde bedeuten, dass durch das extreme Potentialgefälle an der Oberfläche bereits neue Scherebenen gebildet werden, bevor die gleichmäßige Verteilung bereits existierender Ebenen abgeschlossen ist. Dadurch wird das Material an der Oberfläche stärker reduziert als im Inneren und ein Gradient in der Zusammensetzung entsteht (s. Abb. 6.10a). Ist das Reduktionspotential jedoch nicht stark genug, werden die nach einer festgelegten Zeit vorhandenen Scherebenen gleichmäßig im Material verteilt vorliegen und eines der höheren Homologen erhalten (s. Abb. 6.10c). Um Ti_4O_7 (s. Abb. 6.10b) zu erhalten, muss demnach eine ausreichend hohe Temperatur gewählt werden, um eine effektive Wanderung der Scherebenen durch hinreichend hohe Beweglichkeit der Titan-Ionen zu gewährleisten, und gleichzeitig eine optimale H_2-Konzentration gefunden werden, um die Scherebenen weder zu schnell, noch zu langsam zu bilden.



(a) zu viel H_2 (b) optimal (c) zu wenig H_2

Abbildung 6.10.: Schematische Darstellung der erhaltenen Reduktionsprodukte bei unterschiedlichen H_2-Konzentrationen.

6.2.4. Wahl der optimalen Reduktionsparameter

Die Messungen haben gezeigt, dass unabhängig vom H_2-Strom Temperaturen von deutlich höher als 1050 °C benötigt werden, um TiO_2 reduzieren zu können. Über

die Reduktionsdauer kann wiederum die erhaltene Phasenzusammensetzung kontrolliert werden. Nach 24 h wurde phasenreines Ti_4O_7 erhalten. Darüber hinaus war es möglich, Ti_6O_{11} zu erhalten, wobei alle Versuche, auch das dazwischen liegende Ti_5O_9 ohne Nebenphasen zu erhalten, scheiterten.

Während in der Literatur oft die Temperatur variiert wird, um die Zusammensetzung zu kontrollieren, bietet die Variation der Reaktionszeit deutliche Vorteile. Die Reduktionstemperatur hängt entscheidend von Ofenschwankungen und Temperaturgefällen innerhalb des Ofens ab. Auch sind die in der Literatur zu findenden Temperaturfenster für die einzelnen Phasen teils sehr eng, sodass eine genaue Platzierung der Probe im Ofen von entscheidender Bedeutung wird.[156] Auch die Steuerung über die Gaszusammensetzung ist aufgrund der ohnehin bereits geringen H_2-Anteile im Gas deutlich störanfälliger als die Variation der Reduktionsdauer.[157]

Anhand der Ergebnisse wurde daher das optimale Reduktionsverfahren auf eine Behandlung des TiO$_2$-Startmaterials bei 1200 °C für 24 h in einem Gasstrom mit 3,5 sscm H_2 bei einem Gesamtfluss von 50 sscm festgelegt. Die genauen Parameter sind nochmals in Abbildung 6.11 dargestellt. Der Zwischenschritt bei 800 ° wurde eingeführt, um unter reiner Ar-Atmosphäre adsorbierten Sauerstoff zu entfernen und anschließend den Wasserstoff zu zuschalten. Die angegebene Masse bezieht sich auf die als Modellsubstanz gewählten NP *UV100*. Im Folgenden wird gezeigt, dass es notwendig ist, die Masse des eingesetzten TiO$_2$-Materials anzupassen, um phasenreines Ti_4O_7 zu erhalten.

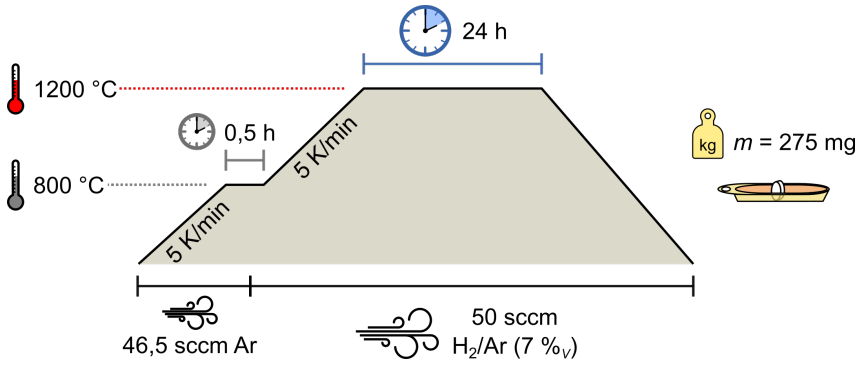
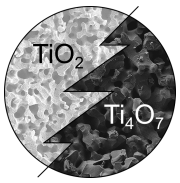


Abbildung 6.11.: Schematische Darstellung des Heizprogramms der Reduktion sowie der weiteren Parameter.

[156] Vgl. Kitada u. a. [2012], Portehault u. a. [2011], Mercier u. Lakkis [1973], und Wang u. a. [2017].
[157] Vgl. Lee u. a. [2018].



6.3. Einfluss der Ausgangsmaterialien

Zur Differenzierung zwischen dem Einfluss der Kristallstruktur und der Morphologie des Startmaterials wurden zwei unterschiedliche Experimente durchgeführt. Die Kristallstruktur wurde mittels kommerzieller NP untersucht. Dabei wurde unterschieden zwischen der Ausgangsstruktur und der bei 800 °C vorliegenden Struktur, da ab diesem Zeitpunkt der Gaswechsel erfolgte und somit die Reduktion starten konnte, auch wenn erst bei deutlich höheren Temperaturen essenziellen Mengen an reduziertem Ti_nO_{2n-1} erhalten wurde. Da die TiO_2-Monolithe bei gleicher Calcinierungstemperatur auch die gleiche Kristallstruktur zeigten, muss der Unterschied ihrer Reduktionsparameter in der Porenstruktur begründet liegen. Da sich diese grundliegend von den NP und NF unterscheidet, wurden alle drei Materialien jeweils verglichen.

6.3.1. Kristallstruktur

Zur Untersuchung es Einflusses der Kristallstruktur des TiO_2-Startmaterials wurden vier unterschiedliche NP-Proben untersucht. Analytikmaterial zur Charakterisierung der Ausgangsstruktur befindet sich im Anhang (s. Kap. A.3). Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 6.2 zusammen gefasst.

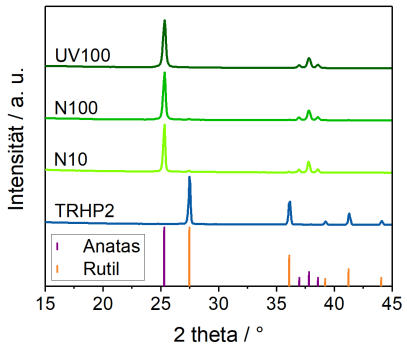
Die Hombikat-Serie besteht aus Anatas-NP mit unterschiedlichen Kristallitgrößen. Da diese, wie in der Literatur bereits gezeigt werden konnte, Einfluss auf Phasenübergänge hat, ist aufgrund der Bildung der Scherstrukturen über die Rutil-Struktur eine unterschiedliche Reduktionsrate der Proben zu erwarten. Zum Vergleich wurden bereits in der Rutil-Struktur vorliegende NP verwendet, deren Kristallitgröße jedoch bereits deutlich größer ist, was entsprechend berücksichtigt werden muss.

Tabelle 6.2.: Kenndaten der kommerziellen NP-Proben.

Name	d_{cryst}	**Struktur**
Hombikat UV100	8 nm	Anatas
Hombikat N100	16 nm	Anatas
Hombikat N10	44 nm	Anatas
TRHP2	110 nm	Rutil

Zunächst wurden die Proben für zwei Stunden auf 800 °C geheizt, um die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil und die Zunahme der Kristallitgröße zu untersuchen.

Diese Temperatur wurde gewählt, da im Reduktionsprozess auf 800 °C die Umstellung von Ar-Atosphäre zur H_2/Ar-Mischung erfolgt und demnach ab diesem Zeitpunkt Reduktionsprozesse ablaufen können. Die entsprechenden Diffraktogramme, sowie die berechneten Rutil-Anteile sind in Abbildung 6.12 zusammengefasst.



(a)

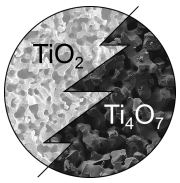
Startmaterial	Rutilanteil
Hombikat UV100	2 $\%_m$
Hombikat N100	3 $\%_m$
Hombikat N10	4 $\%_m$
TRHP2	100 $\%_m$

(b)

Abbildung 6.12.: Diffraktogramme (a) und der Anteil der Rutil-Struktur (b) der bei 800 °C gesinterten NP.

Die erhöhte, thermodynamische Stabilität der Anatas-Phase in kleinen Kristalliten ist deutlich zu erkennen. Mit steigender Kristallitgröße (vgl. Tab. 6.2 steigt auch der Anteil der nach der Behandlung bei 800 °C vorliegenden Rutil-Struktur (vgl. Tab. 6.12b). Hingegen sind die erhaltenen Kristallitgrößen sehr ähnlich, weshalb Unterschiede im Reduktionprodukt auf die unterschiedlichen Phasenübergänge zurückgeführt werden können. Somit ist nicht die Kristallitgröße des Ausgangsmaterials an sich von entscheidender Bedeutung, sondern dessen Verhalten bei den Phasenübergängen.

Wie sich dies auf die Reduktion zu Ti_4O_7 auswirkt, ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Um die Umsetzung der NP-Proben genau untersuchen zu können, wurde jeweils exakt die selbe Masse (275 mg) eingewogen und die Reduktion unter den als optimalen Parametern beschriebenen Bedingungen mit Ausnahme der Reduktionsdauer durchgeführt. Bei allen vier Proben wurde die Reduktion nach bereits 12 h gestoppt. Zu dieser Zeit liegt wie bereits gezeigt ein Phasengemisch aus Ti_4O_7 und Ti_5O_9 vor, welches sich mittels Rietveld-Verfeinerungen quantifizieren lässt. Somit lässt sich die Reduktionsrate der einzelnen Proben anhand der Nebenphasenkonzentration ermitteln.



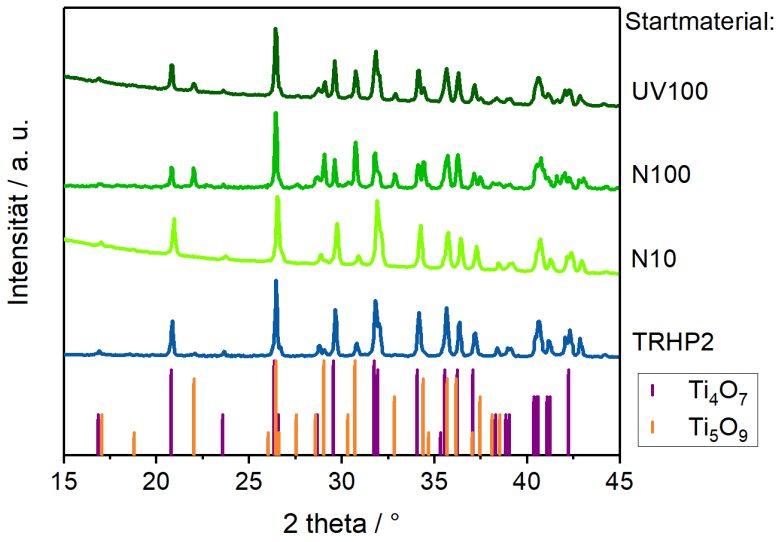


Abbildung 6.13.: Diffraktogramme der jeweils 12 h unter Standardbedingungen reduzierten NP-Proben.

Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben. Die Probe *UV100* wurde zur Ermittlung der optimalen Reduktionsparameter verwendet, sodass bei der vollen Reduktionsdauer von 24 h phasen-reines Ti_4O_7 vorlag. Da nur noch das eine Stufe höhere Sub-Oxid in der Mischung vorliegt, ist von einer einfachen Umsetzung auszugehen und nicht mehr von einem mehrstufigen Reduktionsprozess. Demnach wird bei einem höheren Nebenphasenanteil noch Ti_5O_9 in der Probe vorhanden sein nach Durchlaufen der vollen 24 Stunden Reduktionsdauer, und bei einem niedrigeren Nebenphasenanteil Ti_3O_5 als Nebenphase gebildet werden.

Tabelle 6.3.: Quantifizierung des Ti_5O_9-Anteils nach 12 h Reduktionsdauer.

Startmaterial	**Anteil Ti_5O_9**
Hombikat UV100	14 $\%_m$
Hombikat N100	54 $\%_m$
Hombikat N10	0 $\%_m$
TRHP2	5 $\%_m$

Dies ist in Abbildung 6.14 am Bespiel der Probe mit Hombikat *N10* NP als Startmaterial gezeigt. Dadurch, dass die Probe bereits nach 12 h aus Ti_4O_7 bestand, führt die Erhöhung der Reduktionsdauer auf die Standardzeit von 24 h zu einer zu starken Reduktion der Probe. Ti_3O_5 gehört nicht zu der homologen Reihe der

Suboxide und besitzt aufgrund einer anderen Kristallstruktur keine erhöhte, elektrische Leitfähigkeit. Im Bezug zur Anwendung in Elektroden ist die Bildung dieser Nebenphase somit dringend zu vermeiden.

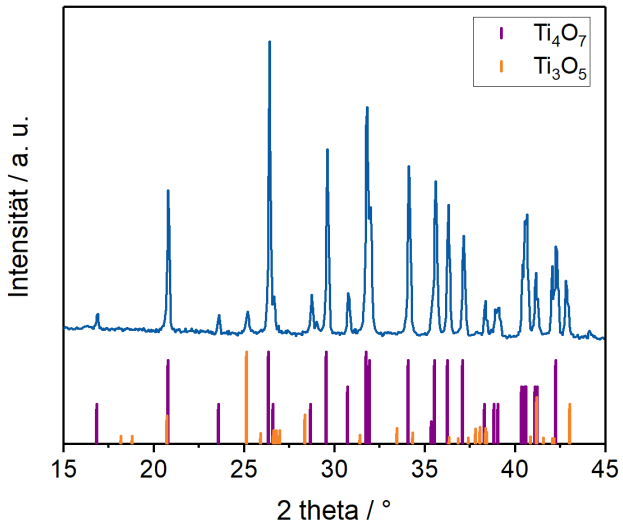
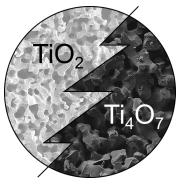


Abbildung 6.14.: Diffraktogramm der für 24 h reduziierten Probe aus Hombikat *N10* mit Ti_3O_5 als Nebenphase.

Entgegen den Erwartungen zeigt die bereits zu Beginn des Experiments aus Rutil bestehende Probe nicht die höchste Reduktionsrate. Auch zeigt sich zwar ein klarer Trend für die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil, der sich jedoch nicht auf den Reduktionsprozess übertragen lässt. Daraus ergibt sich ein komplizierterer Zusammenhang, der jedoch die in der Literatur beschriebenen, verschiedenen Reduktionsansätze für als TiO_2-NP bezeichneten Proben erklärt. Um diese vier Proben unter den gleichen Bedingungen zu phasenreinem Ti_4O_7 zu reduzieren, muss die eingesetzte Masse entsprechend angepasst werden. Dies könnte mit den aus den verschiedenen Kristallitgrößen resultierenden Partikelgrößen zusammenhängen, welche wiederum das Packungs- und Sinterverhalten der Proben beeinflusst. Dies ist ein weiterer Grund, warum der Einfluss der Probenmorphologie auf den Reduktionsprozess untersucht wurde.



6.3.2. Morphologie

Die Probenmorphologie ist bei einer Gasphasenreaktion von entscheidender Bedeutung, da im Durchfluss der Luftwiderstand und die Permeabilität essentiell für die Reaktionsrate sind. Neben den bereits untersuchten NP wurden NF als zweite Morphologie in Pulverform und die zuvor hergestellten Monolithe mit variabler Porenstruktur verwendet. Die Herstellung und Charakterisierung der NF sind in Kapitel A.3 näher beschrieben. Sie besitzen Durchmesser im Bereich zwischen 80 nm und 120 nm und durch die Zwischenräume zwischen den Fasern sehr hohe Porenvolumina. Der Makroporendurchmesser, Mesoporendurchmesser und die Porenvolumina der Monolithe lassen sich weitestgehend frei einstellen, sodass sehr unterschiedliche Proben untersucht werden konnten.

Tabelle 6.4.: Zusammenfassung der Ausgangsbedingungen der verschiedenen Kristallstrukturen.

Probe	d_{cryst}	d_{cryst}**(550 °C)**
NP	8 nm	16 nm
NF	—	20 nm
Monolithe	7 nm	16 nm

Um die Vergleichbarkeit der Kristallitgröße zu wahren, wurde die NP-Probe *UV100* verwendet. Diese zeigt einen ähnlichen Kristalldurchmesser wie die Monolithe, die bei 350 °C calciniert wurden. Um auch zu den NF vergleichbar zu bleiben, wurden beide Proben auf die Calcinierungstemperatur der Fasern von 550 °C geheizt und die Kristallitgröße erneut bestimmt. Bei dieser Temperatur zeigten alle drei Proben vergleichbare Kristallstrukturen auf (s. Tab. 6.4), sodass diese für die weiteren Beobachtungen nicht als Ursache heran gezogen wurden musste.

Empirische Ermittlung der benötigten Massen

Ein direkter Übertrag der für die NP ermittelten Masse von 275 mg führte bei den anderen Proben zur Bildung von entweder Ti_5O_9 oder Ti_3O_5 als Nebenphase. Die NF zeigten geringe Mengen Ti_5O_9, weshalb die Masse entsprechend erhöht werden

Tabelle 6.5.: Zusammenfassung der Ausgangsmorphologien.

Probe	S_{BET}	V_{meso}	V_{pore}	d_{macro}
NP	340 m^2g^{-1}	0,35 cm^3g^{-1}	– – –	– – –
NF	52 m^2g^{-1}	0,17 cm^3g^{-1}	– – –	– – –
Monolithe				
M0,9	153 m^2g^{-1}	0,27 cm^3g^{-1}	690 mm^3g^{-1}	940 nm
M1,8	161 m^2g^{-1}	0,26 cm^3g^{-1}	660 mm^3g^{-1}	1770 nm
M3,4	163 m^2g^{-1}	0,27 cm^3g^{-1}	570 mm^3g^{-1}	3420 nm
M10,7	170 m^2g^{-1}	0,26 cm^3g^{-1}	630 mm^3g^{-1}	10700 nm

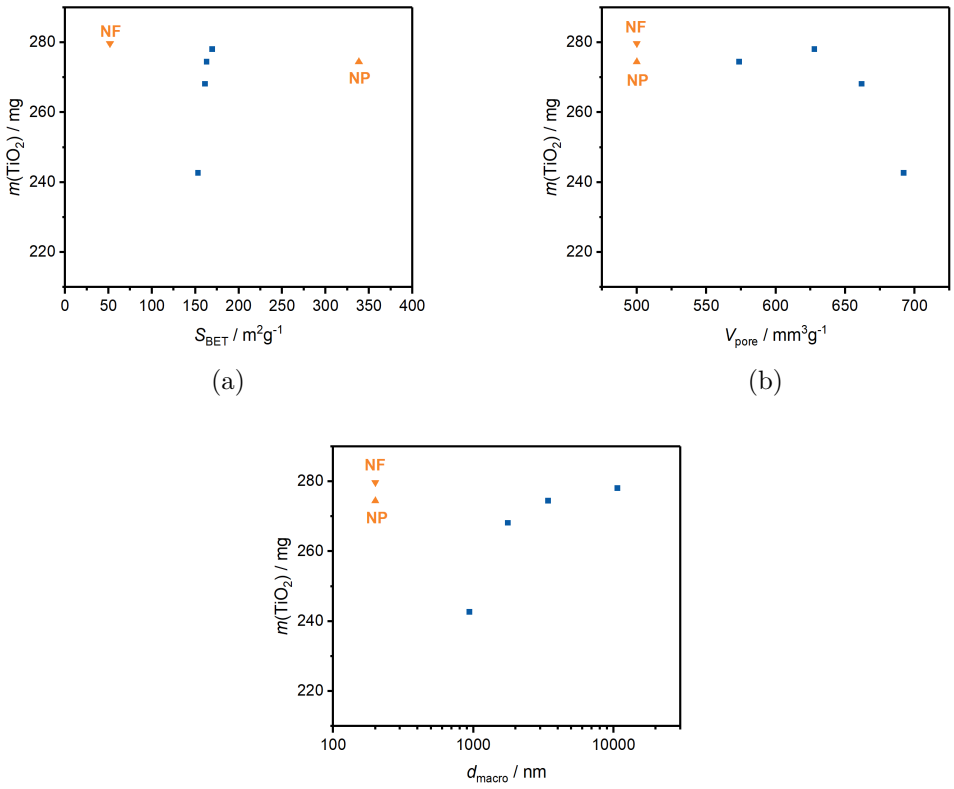
musste, um phasen-reines Ti_4O_7 zu erhalten. Empirisch wurde ein Wert von 280 mg ermittelt. Für die Monolith-Proben wurden beide Phasen als Verunreinigung gefunden, sodass unterschiedliche Massen gewählt werden mussten. Dafür wurden die in Tabelle 6.5 aufgeführten, vier Proben ausgewählt. Die Probenbezeichnung wurde entsprechend des Makroporendurchmessers in Mikrometer gewählt. Für diese Proben wurde empirisch die benötigte Masse bestimmt (s. Tab. 6.6).

Tabelle 6.6.: Empirisch gefundene Massen für die verschiedenen Morphologien.

Startmaterial	**benötigte Masse**
NP	275 mg
NF	280 mg
Monolithe	
M0,9	242 mg
M1,8	268 mg
M3,4	274 mg
M10,7	278 mg

Ausgehend von diesen Proben wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen den gefundenen Massen und der Probenmorphologie herzustellen. Dafür wurden die Oberfläche, das Porenvolumen und der Makroporendurchmesser in Betracht gezogen. Die Oberfläche bestimmt die Anzahl der reaktiven Zentren, für hohe Oberflächen sollte daher eine erhöhte Akitivität in der Reduktion vorliegen. Das Porenvolumen bestimmt die der Oberfläche zugängliche Menge an H_2 und der Makroporendurchmesser beeinflusst maßgeblich die Permeabilität der Probe. Die Massen wurden in Abbildung 6.15 gegen die verschiedenen Größen aufgetragen.

Zum Vergleich wurden jeweils die Werte für die NP- und NF-Probe mit aufgetragen. Während die tatsächlichen BET-Oberflächen dieser Proben verwendet wurden,



(a) (b) (c)

Abbildung 6.15.: Auftragung der gefundenen Massen gegen die verschiedenen Morphologiegrößen.

konnten keine Angaben zum Porenvolumen und der Makroporengröße verwendet werden, da diese aufgrund der unterschiedlichen Morphologie nicht mit den Werten der Monolithe vergleichbar wären.

Da die Oberfläche der Monolithe fast aussschließlich von den Mesoporen bestimmt wird, welche bei den vier reduzierten Monolithen jeweils gleich waren, zeigen die Monolithe praktisch identische Ausgangswerte. Trotzdem wurden unterschiedliche Massen für die Reduktion zu phasenreinem Ti_4O_7 ermittelt. Gleichzeitig konnte keine Korrelation zu den anderen Proben gefunden werden, welche zu erwarten gewesen wäre, wenn lediglich die Oberfläche und nicht die Morphologie einen Einfluss auf die Reduktion hätte. Die Reduktionsparameter können somit nicht von der Probenoberfläche bestimmt werden. Dies wurde auch durch die beobachteten Mor-

phologieänderungen (s. Abschnitt 6.4.2) bestätigt, da zum Zeitpunkt der Reduktion praktisch keine Mesoporen mehr vorliegen.

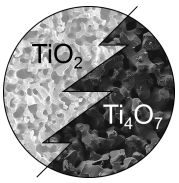
Das Porenvolumen der Monolithe wird über das Verhältnis der festen zur flüssigen Phase während der Sol-Gel-Reaktion bestimmt. Das Porenvolumen kann somit effektiv über die Menge des Polymers und des Propanols im Sol variiert werden. Auch hier konnte keine klare Korrelation gefunden werden, da eine Probe mit mittlerem Porenvolumen den höchsten Masseeinsatz in der Reduktion erfordert. Gleichzeitig konnte kein Bezug zu den beiden Vergleichsproben hergestellt werden, für die beide vergleichsweise hohe Massen gefunden wurden, obwohl sie kein großes Porenvolumen mangels Makroporen besitzen. Somit scheint auch das Porenvolumen eine untergeordnete Rolle für die Reduktionsparameter zu spielen.

Für den Makroporendurchmesser, welcher die Strömung des Gases in der Probe bestimmt, konnte in gewissem Maße eine Korrelation gefunden werden. Mit steigendem Makroporendurchmesser nimmt auch die in der Reduktion einsetzbare Masse zum Erhalten von phasenreinem Ti_4O_7 zu, wobei eine Sättigungskurve erhalten wird. Dies kann durch die bessere Zugänglichkeit der Monolithen mit größeren Makroporen erklärt werden. Sie bieten einen geringeren Strömungswiderstand, sodass mehr H_2 in die Probe eindringt und dort für die Reduktion zur Verfügung steht. Für diese Erklärung spricht auch der Vergleich zu der NP- und der NF-Probe. Beide zeigen als Pulver sehr geringe Luftwiderstände, sodass eine Annäherung der Monolithmassen bei großen Makroporendurchmessern zu erwarten gewesen ist, wie es dann auch beobachtet wurde.

Ermittlung der Reduktionsmasse neuer Strukturen

Ausgehend von dem gefundenen Zusammenhang zwischen benötigter Masse und dem Makroporendurchmesser, wurden die Ergebnisse auf weitere Proben übertragen. Dafür wurde eine nicht-mathematische Hilfslinie in Abbildung 6.15c eingeführt, anhand derer die Massen für weitere Monolithe abgelesen wurde. Die Kurve ist in Abbildung A.40 dargestellt.

Die auf diese Weise ermittelten Monolithmassen führten für Proben mit Makroporen über 1 μm direkt zu Ti_4O_7 als einziges Reduktionsprodukt. Für Proben mit kleineren Makroporen mussten geringfügige Korrekturen vorgenommen werden. Die mit dieser Methode gefundenen Monolithmassen sind in Abbildung 6.16 zusammen getragen.



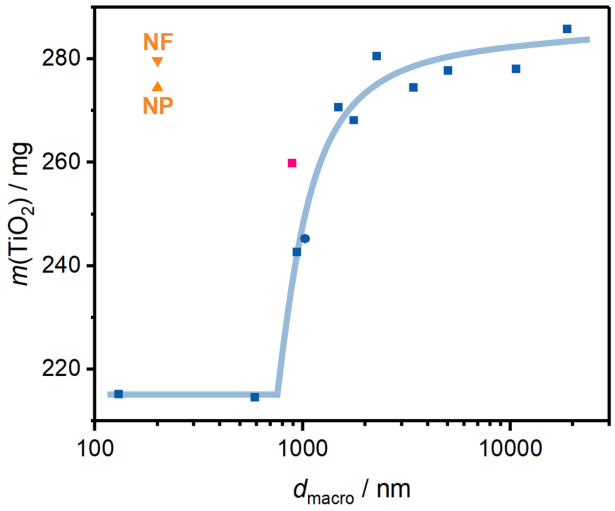


Abbildung 6.16.: Abhängigkeit der benötigten TiO_2-Masse für phasenreines Ti_4O_7 (in blau mit Trendlinie)vom Makroporendurchmesser im Vergleich zu NP- und NF-Proben. Die Gegenprobe mit absichtlich erhöhter Masse (pinkes Quadrat) enthielt Nebenphasen.

Die genauen Einwaagen für die verschiedenen Makroporengrößen sind in Tabelle 6.8 wiedergegeben. Mit Hilfe der zusätzlichen Massen wurde die empirische Hilfslinie weiter verfeinert. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse durch dreifache Reproduktion bestätigt. Zum Vergleich sind in Abbildung A.41 und A.42 nochmals alle Messdaten gegen die Oberfläche bzw. das Porenvolumen aufgetragen und auch bei erhöhter Datenpunktdichte zeigt sich keine Korrelation.

Die Abweichung der Monolithe mit sehr kleinen Durchmessern kann durch deren Sinterverhalten erklärt werden. Wie in Abschnitt 6.4.2 nochmal ausführlich

Tabelle 6.7.: Ermittelte Massen in Abhängigkeit des Makroporendurchmessers.

d_{macro}	**benötigte Masse**
130 nm	215 mg
590 nm	215 mg
940 nm	243 mg
1030 nm	245 mg
1490 nm	270 mg
1770 nm	268 mg
2280 nm	280 mg
3420 nm	274 mg
5020 nm	278 mg
10700 nm	278 mg
18800 nm	285 mg

erläutert wird, verändert sich die Makroporenstruktur der Monolithe während des Aufheizens, sodass auch Monolithe mit anfänglich Makroporen im Bereich unter 500 nm beim Start des Reduktionsprozesses bereits deutlich größere Makroporen besitzen.

Einfluss veränderter Mesoporenstruktur Zusätzlich wurde eine Monolithprobe mit veränderter Mesoporenstruktur reduziert. In Abbildung 6.16 wurde diese in der Datenreihe durch einen blauen Kreis statt eines Quadrats dargestellt. Dies Probe wurde durch die Zugabe von 2,66 mmol C_{16}MIM BF_4 zu 10 mL des Standard-Sols hergestellt und besaß einen Makroporendurchmesser von 1030 nm und im Vergleich zu den anderen Monolithen doppelt so große Mesoporen von 13 nm. Trotz dieser Unterschiede konnte die für die Reduktion benötigte Masse anhand der Ergebnisse der Monolithe ohne Mesoporentemplate mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Dies untermauert die Unabhängigkeit der benötigten Reduktionsparameter von der Mesoporenstruktur.

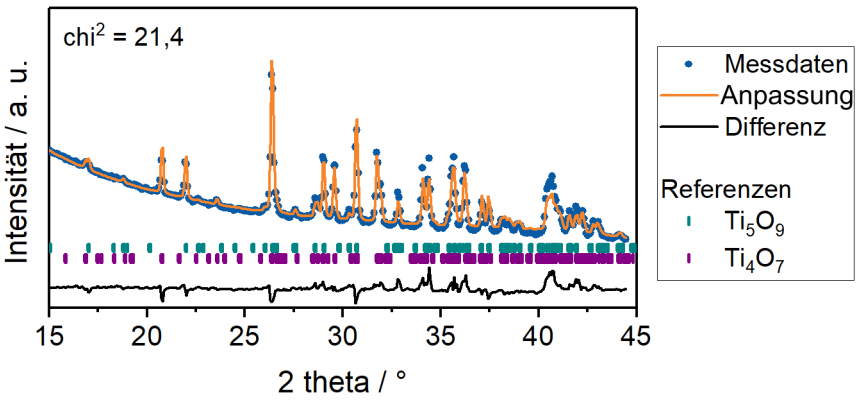
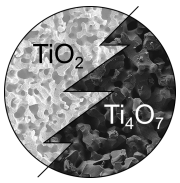


Abbildung 6.17.: Rietveld-Verfeinerung der Probe $M0,9$ zeigt Ti_5O_9 als Nebenphase bei erhöhter Probenmasse in der Reduktion.

Überprüfung mittels Gegenprobe Die Genauigkeit der bestimmten Reduktionsmassen wurde über eine Gegenprobe überprüft. Dafür wurde ein weiteres Monolithstück der Probe $M0,9$ verwendet, allerdings die Masse auf 260 mg erhöht (Darstellung in Abb. 6.16: pinkes Quadrat). Dies entspricht einer Massenänderung von 7 %. Wie in den XRD-Daten in Abbildung 6.17 deutlich zu sehen ist, führt diese



Veränderung jedoch bereits zu einem erheblichen Anteil an Ti_5O_9 als Nebenphase in der Reduktion. Über Rietveld-Verfeinerungen wurde ein Nebenphasenanteil von 53 $\%_m$ ermittelt.

Auch wenn kein direkter, wissenschaftlicher Zusammenhang zwischen dem Makroporendurchmesser und der Reduktionsrate besteht, konnte anhand der empirischen Daten eine verlässliche Methode zur Korrelation beider Größen gefunden werden. Dadurch ist es möglich, ohne Vorversuche direkt die zur unter den angegebenen Bedingungen benötigte Masse zur Reduktion zu phasenreinem Ti_4O_7 zu bestimmen.

6.4. Charakterisierung des erhaltenen, porösen Ti_4O_7

Es konnte von allen drei Startmaterialien phasenreine Ti_4O_7-Proben synthetisiert werden. Abbildung 6.18 zeigt die Anpassungen der verschiedenen Proben.

Die Verfeinerungen zeigen, dass keine Nebenphase detektiert wurde. Die erhaltenen Daten zu der Kristallstruktur des Ti_4O_7 zeigen keinen signifikanten Einfluss des Startmaterials auf die erhaltene Kristallstruktur. Typische Kristallitgrößen liegen zwischen 100 nm und 250 nm, wobei keine Korrelation zum Startmaterial festgestellt wurde. Der Verspannungsparameter, der bei der NF-basierten Probe mit 12 deutlich über den Werten zwischen 2 und 4 für die anderen Startmaterialien lag, deutet auf Unterschiede beim Sinterverhalten hin, was sich mit der Analyse der morphologischen Änderungen deckt.

Im Gegensatz zu vielen anderen Veröffentlichungen liegen somit phasenreine Ti_4O_7-Proben vor, deren Eigenschaften ohne Berücksichtigung von Nebenphasen analysiert werden können. Zusätzlich konnten gezielt Proben mit geringen Mengen Ti_3O_5 oder Ti_5O_9 hergestellte werden, sodass der Einfluss der beiden nähesten Nebenphasen auf die Eigenschaften wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden konnte.

Daher wurden die Ti_4O_7-Proben mittels spektroskopischer Methoden weiter untersucht. Es wurden XPS-Spektren gemessen, um die Ti-Oxidationsstufen zu bestimmen. Zusätzlich wurden mittels Raman- und IR-Spektroskopie die Schwingungsbanden des Materials untersucht, während durch UV-Vis-Spektren die Absorptionseigenschaften bestimmt wurden.

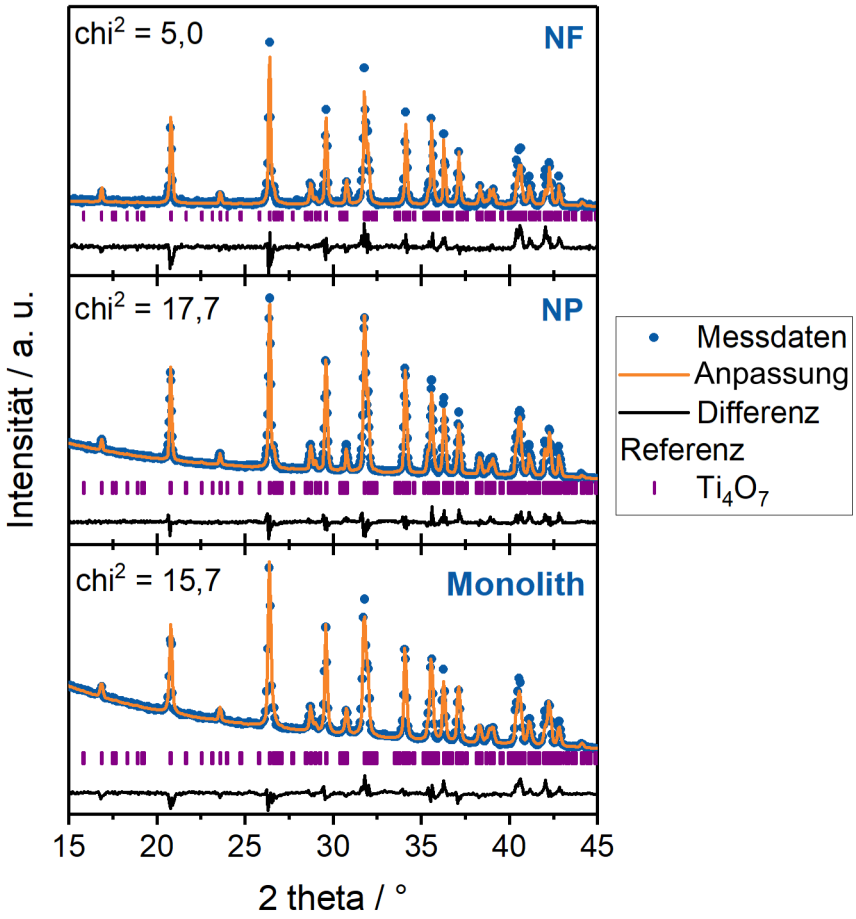
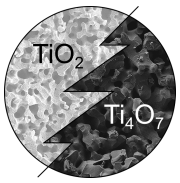


Abbildung 6.18.: Rietveld-Anpassungen der durch Anpassung der eingesetzten Massen aus verschiedenen Startmaterialien erhaltenen Ti_4O_7-Proben.

Weitere Analysen wurden im Zuge der anwendungsbezogenen Charakterisierung durchgeführt (s. Kapitel 7). Dies beinhaltet vor allem die elektrochemische Charakterisierung in Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung und Morphologie.

Langzeitstabilität der Phasenzusammensetzung

Damit Änderungen der Phasenzusammensetzung zwischen den Messungen ausgeschlossen werden konnten, wurde als erstes die Langzeitstabilität von Ti_4O_7 untersucht.



Zur Überprüfung der Stabilität des erhaltenen Ti_4O_7 auch ohne besondere Lagerbedingungen wurden XRD-Aufnahmen angefertigt. Abbildung 6.19 zeigt das Diffraktogramm der Probe direkt nach der Synthese und rund zwei Jahre danach. Währenddessen wurde die Probe unter normalen Laborbedingungen gelagert.

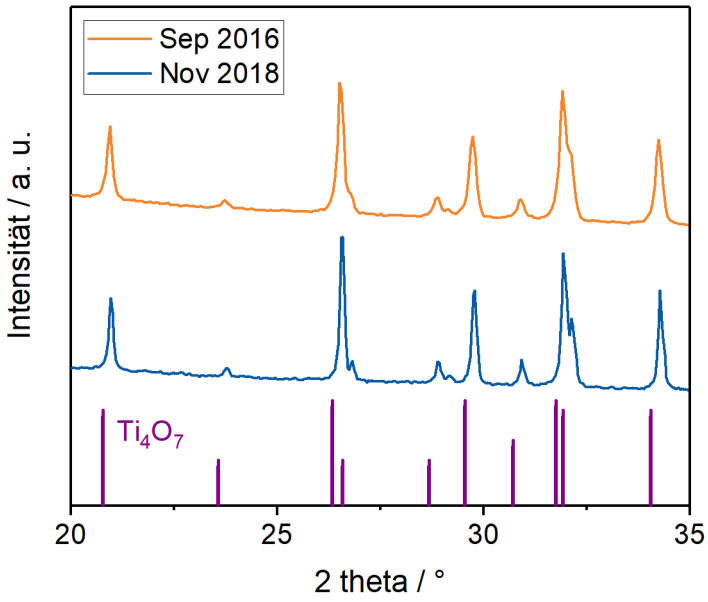


Abbildung 6.19.: Diffraktogramm einer Ti_4O_7-Probe direkt nach der Synthesen und 26 Monate später.

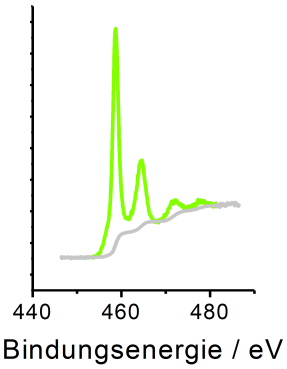
Wie zu erkennen ist, fand keine Änderung der Phasenzusammensetzung statt. Es sind weder Hinweise auf die Bildung von Ti_5O_9, noch von Ti_3O_5 zu finden. Ti_4O_7 ist somit bei ambienten Raumtemperaturen auch bei unkontrollierter Luftfeuchtigkeit gegen etwaige Redox-Reaktionen stabil.

6.4.1. Spektroskopische Untersuchung von Ti_4O_7

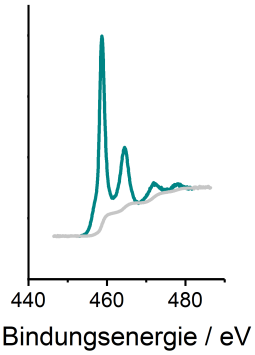
Mittels XPS-Messungen sollte das Verhältnis zwischen Ti^{3+} und Ti^{4+} anhand der Verschiebung des Ti(2p)-Signals bestimmt werden. Neben Titan und Sauerstoff wurden außerdem in allen Proben C- und Si-Verunreinigungen detektiert. Diese könnten über die Aufbewahrung in Glasgefäßen und den Kontakt mit Haut in die Proben gelangt sein. Da auch die NP-Proben, bei deren Synthese keine Polymere eingesetzt

werden, betroffen waren, ist ein Zurückbleiben von Templatresten unwahrscheinlich.

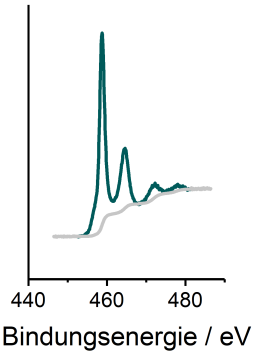
Für TiO_2 werden Werte zwischen 458,5 eV und 458,6 eV für das Ti(2p)-Signal angegeben und 458,3 eV für Ti^{3+}-Defekte in TiO_{2-x}.[158] Die stöchiometrischen Suboxide weisen hingegen im Vergleich zu TiO_2 stärkere Bindungsenergien auf. Dies liegt an der Delokalisierung der Elektronen in der Kristallstruktur. In der Literatur ist ein Wert von 459,1 eV für Ti_4O_7 angegeben.[159]



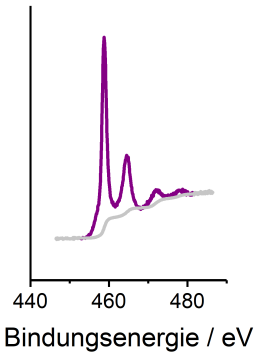
(a) NP: Ti_4O_7 + Ti_3O_5



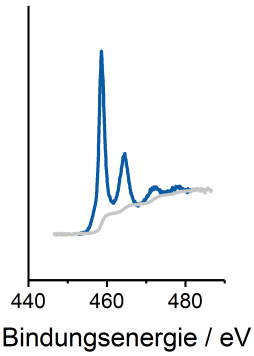
(b) NP: Ti_4O_7



(c) NP: Ti_4O_7 + Ti_5O_9



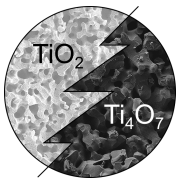
(d) NF: Ti_4O_7



(e) Mono: Ti_4O_7

Abbildung 6.20.: Darstellung der Ti(2p)-Signale der verschiedenen Proben mit dem zur Korrektur herangezogenen Untergrund (grau).

[158] Vgl. Yao u. a. [2012] und Kundu u. a. [2015].
[159] Vgl. Yao u. a. [2012].



In Abbildung 6.20 sind die Ti(2p)-Signale der XPS-Spektren der verschiedenen Proben dargestellt. Eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses der Oxidationszustände war nicht möglich. Die Signale des Ti^{3+} sind nicht ausreichend stark ausgeprägt, um eine valide Anpassung vorzunehmen. Daher wurde in dieser Arbeit lediglich ein qualitativer Vergleich der verschiedenen Proben durchgeführt.

Die für die verschiedenen Zusammensetzungen aufgenommenen Spektren in Abbildung 6.21 zeigen alle ein Signalmaximum bei 458,7 eV und somit nur minimal über den Literaturwerten für TiO_2. Trotz der sehr hohen Empfindlichkeit der Methode konnten die mittels XRD bestimmten Unterschiede in der Zusammensetzung nicht bestätigt werden. Dies liegt vor allem an den unterschiedlichen Eindringtiefen der Methoden. Während mittels XRD das Probenvolumen erfasst wird, ist XPS sehr oberflächensensitiv. Aus der Signallage lässt sich somit schließen, dass an der Oberfläche der Proben eine TiO_2-Schicht gebildet wurde. Dies erklärt auch die in weiteren Untersuchungen festgestellte relativ gute Temperaturstabilität der Phasen (s. Abschnitt 7.1.2).

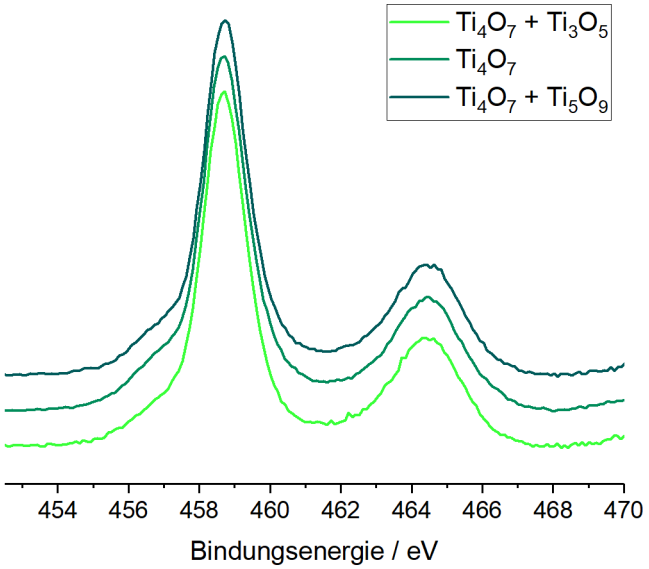


Abbildung 6.21.: Vergleich der Ti(2p)-Signale für verschiedene Phasenzusammensetzungen mit NP als Startmaterial.

Ähnliches gilt auch für den Vergleich der Ti_4O_7-Proben aus verschiedenen Startmaterialien wie in Abbildung 6.22 gezeigt.

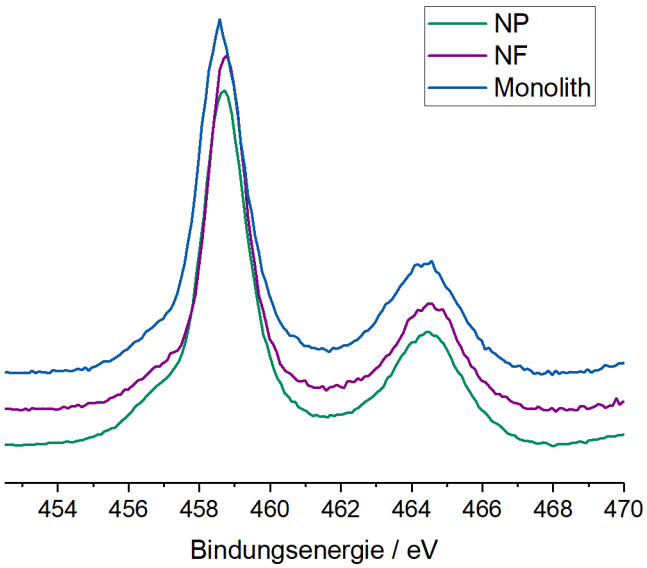


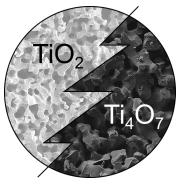
Abbildung 6.22.: Vergleich der Ti(2p)-Signale für Ti_4O_7-Proben mit unterschiedlichen Startmaterialien.

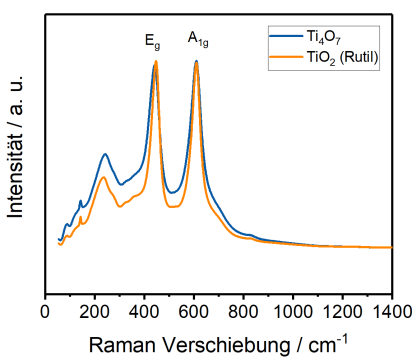
Auch wenn hier die Maximallage des 2p-Signals geringfügig schwankt (NP: 458,7 eV, NF: 458,8 eV, Monolith: 458,6 eV), liegen für alle drei Proben die Signale im Bereich von TiO_2 und nicht von Ti_4O_7. Unabhängig vom Startmaterial bildet sich somit eine TiO_2-Schutzschicht auf der Oberfläche der Proben.

Dies bestätigt sich auch in den gemessenen Raman-Spektren. Abbildung 6.23 zeigt ein Raman- und über verschiedene Aufbauten gemessene IR-Spektren von Ti_4O_7.

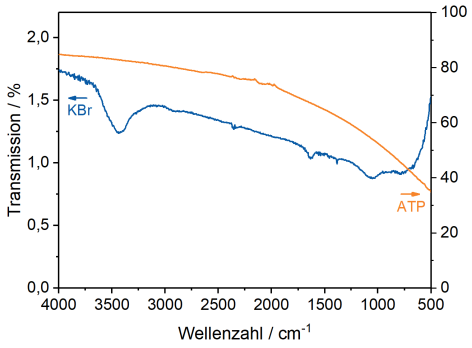
Tabelle 6.8.: Lage des 2p-Signals der verschiedenen Proben.

Probe	**Energie**
TiO_2 (Lit.)	458,5-458,6 eV
Monolith (Ti_4O_7)	458,6 eV
NP (Ti_4O_7)	458,7 eV
NF (Ti_4O_7)	458,8 eV
Ti_4O_7 (Lit.)	459,1 eV





(a)



(b)

Abbildung 6.23.: Raman-Spektren von Ti_4O_7 und Rutil bei Raumtemperatur im Vergleich (a) und IR-Spektren (b) von Ti_4O_7 .

Zur Aufnahme des Raman-Spektrums wurde zuerst eine geringe Laserleistung von 0,2 mW gewählt, um die Induktion von Oxidationsreaktionen an der Oberfläche zu vermeiden. Da bei dieser Laserleistung kein Spektrum aufgenommen werden konnte, wurde die Leistung auf 2 mW erhöht. Die intensive Schwingungsbanden bei 440 cm^{-1} und 610 cm^{-1} zeigen, dass TiO_2 in der Rutil-Struktur vorliegt. Eine Unterscheidung, ob diese durch lokales Erhitzen mit den Laser während der Messung gebildet wurde oder lediglich die bereits in der XPS beobachtete Schicht ab dieser Leistung detektiert werden konnte, war nicht möglich. Es war somit nicht möglich, die eigentliche Phase der Probe zu untersuchen.

In der Literatur zeigt Ti_4O_7 in der metallischen Phase über 150 K lediglich eine sehr breite Bande bei 140 cm^{-1}.[160] Unterhalb dieser Temperatur liegen die 3d-Elektronen nicht delokalisiert vor, sodass separierte, scharfe Banden detektiert werden können. Als Ursache für die starke Verbreiterung der Banden in der metallischen Phase werden Elektron-Phononen-Wechselwirkungen vermutet. Die Verbreiterung nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu.[161]

Für die Messung der IR-Spektren wurde sowohl ein KBr-Pressling als auch ein ATR-Aufbau getestet. Die Messung des KBr-Presslings ergab lediglich eine geringe Transmission von unter 2 %. Zusätzlich konnten keine Schwingungen des Ti_4O_7 erfasst werden, lediglich die breite O–H-Valenzschwingung von adsorbierten Wasser

[160] Vgl. Watanabe [2009].
[161] Vgl. Watanabe u. Ueno [2006].

bei 3500 c^{-1} wurde gemessen. Der ATR-Aufbau eignet sich prinzipiell besser für stark absorbierende Substanzen, da die Eindringtiefe deutlich geringer ist. Dadurch konnten zwar höhere Transmissionswert erreicht werden, Absorptionsbanden wurden jedoch trotzdem keine detektiert. Da in der Literatur keine IR-Daten von Ti_4O_7 gefunden werden konnten, entfällt ein direkter Vergleich.

Zusätzlich wurden UV-Vis-Messungen mit Hilfe eines Aufbaus zur Messung von Feststoffen durchgeführt. In Abbildung 6.24 ist das Spektrum dargestellt.

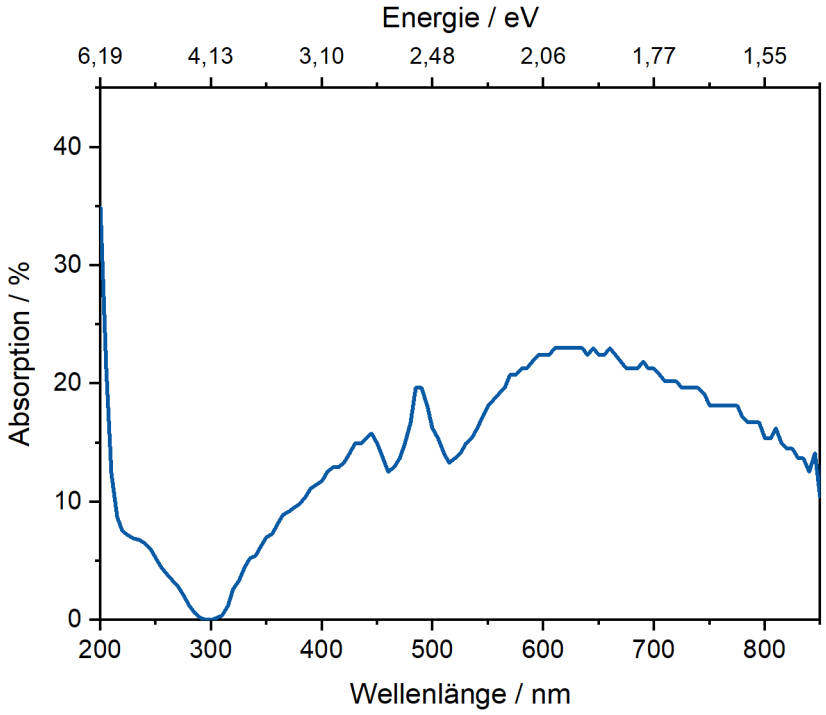
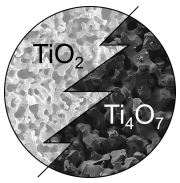


Abbildung 6.24.: UV-Vis-Spektrum von Ti_4O_7.

Im gesamten Bereich des sichtbaren Lichts zeigt Ti_4O_7 Absorption, was die schwarze Farbe des Materials bedingt. Die Absorption kann unterteilt werden in eine schmale Bande von 220–300 nm und einer breiten Bande von 300–850 nm. Dies stimmt mit in der Literatur an ähnlichen Proben gemessenen Spektren überein.[162] Die Fluktuation in dieser Bande bei 490 nm wurde in der Literatur nicht beschrieben, in der Arbeit von Watanabe *et al.* ist jedoch im gleichen Bereich ein Plateau zu erkennen.[163]

[162] Vgl. Zhu u. a. [2013].
[163] Vgl. Watanabe u. a. [2007a].



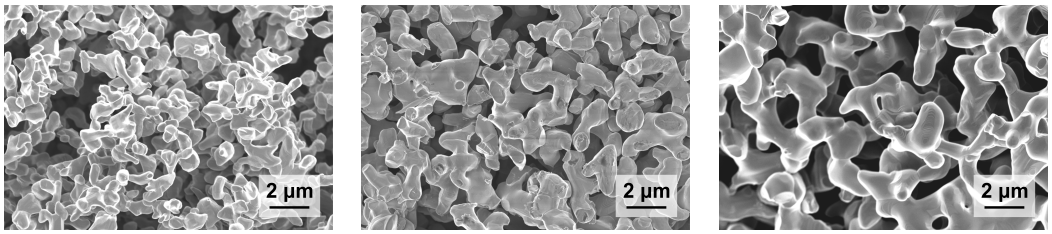
6.4.2. Morphologische Veränderungen

Durch SEM-Aufnahmen wurden Morphologieveränderungen der Nanomaterialien (NP, NF) nach der Reduktion festgestellt. Bei den Monolithen konnten ebenfalls Änderungen mittels MIP- und Physisorptionsmessungen beobachtet werden.

Um zu unterscheiden, ob diese auf Sinterprozesse durch die hohen Temperaturen während der Reduktion oder auf die Phasenumwandlungen an sich zurück zu führen sind, wurden Untersuchungen an NP durchgeführt.

Ursachen der Morphologieänderungen

Dafür wurden SEM-Aufnahmen der unterschiedlich lang reduzierten NP-Proben analysiert (s. Abb. 6.25).



(a) 0 h (b) 12 h (c) 24 h

Abbildung 6.25.: SEM-Aufnahmen der unterschiedlich lang reduzierten NP-Proben.

Ausgehend von einem feinen Pulver einzelner NP war bereits bei Erreichen der Reduktionstemperatur von 1200 °C die Ausbildung einer porösen Struktur zu beobachten. Da bereits gezeigt werden konnte, dass zu diesem Zeitpunkt noch keine Reduktion stattgefunden hat, müssen die Änderungen auf Sinterprozesse zurückgeführt werden.

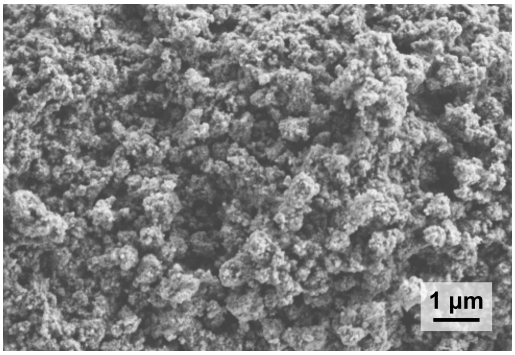
Während der Reduktion laufen diese Sinterprozesse weiter, sodass zwar die Morphologie an sich ähnlich bleibt, jedoch Strukturen mit größeren Durchmessern gebildet werden.

Diese grundliegenden Sinterprozesse laufen bei allen Startmaterialien ab. Bei der resultierenden Struktur muss jedoch zwischen den Nanomaterialien und den Monolithen unterschieden werden. Während bei NP und NF neue, poröse Morphologien

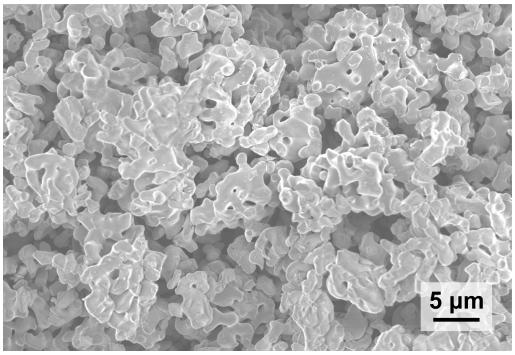
entstehen, tritt bei den Monolithen lediglich eine von dem Makroporendurchmesser abhängige Veränderung der bereits vorhandenen Porenstruktur auf.

Sinterstruktur der reduzierten Nanomaterialien

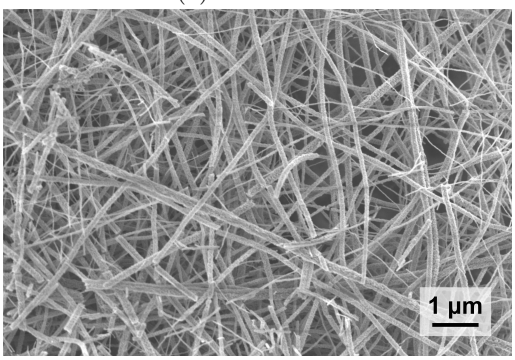
Abbildung 6.26 zeigt einen direkten Vergleich der Morphologien der Nanomatierialien vor und nach der Reduktion.



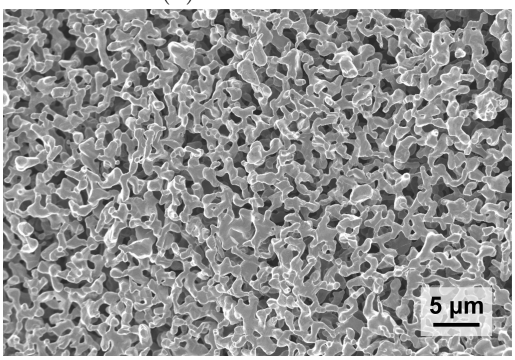
(a) NP vorher



(b) NP reduziert



(c) NF vorher

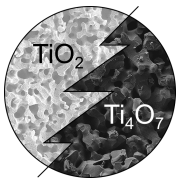


(d) NF reduziert

Abbildung 6.26.: Vergleich der NP- und NF-Morphologie vor und nach der Reduktion.

Die NP-Probe bestand aus Partikel von 30-100 nm Durchmesser, die weitere Agglomerate und Aggregate bildeten. Die NF zeigten einen einheitlichen Durchmesser von 100 nm und Längen von mehreren Mikrometern. Durch die Struktur der Fasermatte war diese Probe auch vor der Reduktion makroporös.

Auch wenn die Ausgangsstruktur zwischen Partikeln und Fasern sehr unterschiedlich war, ist die erhaltene Struktur sehr ähnlich. Die reduzierten Proben zeigen beide ein



Porensystem mit skelett-artiger Wandstruktur, die den in dieser Arbeit untersuchten Monolithen stark ähnelt.

Die Porenstruktur wurde mittels MIP-Messungen (s. Abb. 6.27) und der Auswertung der SEM-Bilder weiter untersucht. Dabei zeigte sich, dass die gebildeten Strukturen nicht nur optisch vergleichbar aussehen.

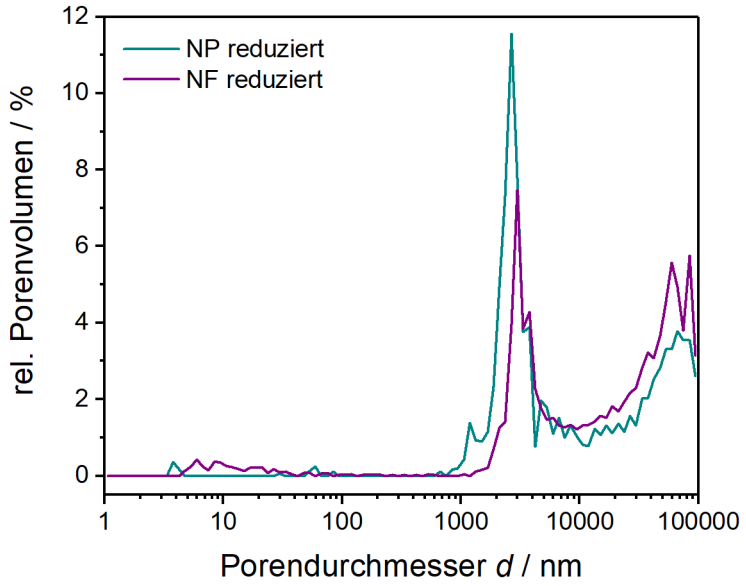


Abbildung 6.27.: MIP-Daten der reduzierten Nanomaterialien.

Die reduzierte NP-Probe zeigte Wanddurchmesser von 1100 nm und Makroporen von 2,5 μm. Die Probe aus NF zeigte mit 940 nm einen lediglich geringfügig kleineren Wanddurchmesser. Die Makroporen waren mit einem Durchmesser von 3,0 μm hingegen etwas größer als die der NP-Probe. Daraus resultiert für die NF-Probe eine etwas höhere Porosität von 92 % im Vergleich zu den 90 % der NP-Probe.

Zusätzlich zeigte sich in beiden Proben eine weitere, breite Porenverteilung im Bereich über 10 μm. Dabei handelt es sich nicht um intra-partikuläre Poren, sondern um Partikelzwischenräume.

Beim Vergleich der absoluten Porenvolumina wird jedoch ein Unterschied zwischen den beiden Proben deutlich: Das Porenvolumen der NP-Probe betrug 540 mm^3/g, wohingegen die NF-Probe bei 2400 mm^3/g lag. Dieser Unterschied resultiert vor allem aus dem größeren Anteil der interpartikulären Poren in der NF-Probe, die

durch den größeren Durchmesser das Gesamtporenvolumen deutlich stärker beeinflussen als die intrapartikulären Poren im Bereich von 3 μm.

Dadurch kann die zum Erhalten von phasenreinem Ti_4O_7 benötigte, im Vergleich zu der NP-Probe geringfügig erhöhte Masse der NF-Probe erklärt werden. Da diese Sinterstrukturen bereits beim Erreichen der Reduktionstemperatur von 1200 °C vorliegen, liefert die NF-Probe deutlich mehr Möglichkeiten für das Reduktionsgas, die Materialoberfläche zu erreichen. Daher muss in einem gleichen Zeitraum und bei gleichem Gasstrom und -konzentration mehr Ausgangsmaterial zur Verfügung gestellt werden.

Veränderung der Porenstruktur der Monolithe

Analog zum Zusammensintern der Nanostrukturen werden auch die Mesoporen der Monolithe durch die hohen Temperaturen zerstört. Dies setzt jedoch bereits bei deutlich geringeren Temperaturen ein, wie die in Abbildung 6.28 gezeigten Isothermen belegen.

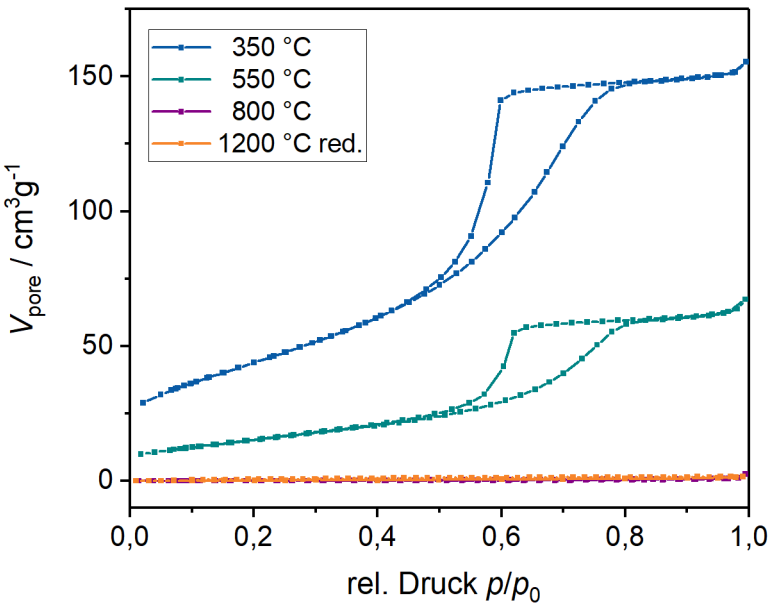
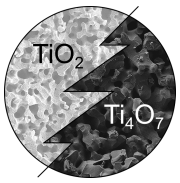


Abbildung 6.28.: Physisorptionsisothermen eines Monolithen nach unterschiedlichen Behandlungstemperaturen.

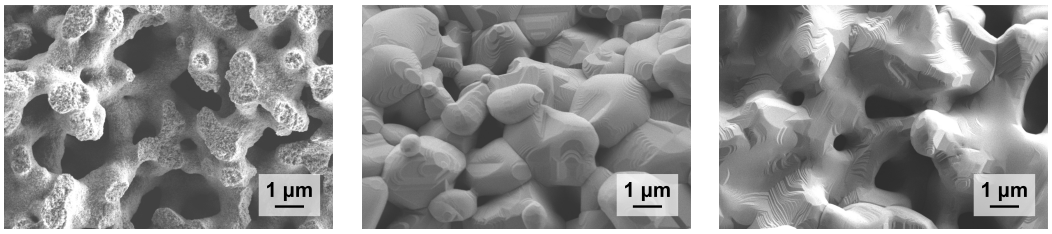


Bei einer Erhöhung der Calcinierungstemperatur auf 550 °C sinkt das Porenvolumen bereits deutlich. Bei 800 °C sind hingegen bereits nur noch so geringe Mesoporenmengen vorhanden, dass die eingesetzte Probenmenge deutlich erhöht werden musste, um überhaupt eine Isotherme aufnehmen zu können. Es wurde eine BET-Oberfläche von 0,2 m^2/g gemessen. Für die bei noch höheren Temperaturen behandelte, reduzierte Probe wurde eine ebenso geringe Anzahl an Mesoporen festgestellt. Zwar wurde eine Oberfläche von 1,7 m^2/g bestimmt, jedoch ist diese Angabe aufgrund der geringen Adsorptionsmenge in der Messung mit einem entsprechend großem Fehler behaftet. Somit kann nicht geschlussfolgert werden, dass sich die Oberfläche durch das Reduzieren wieder erhöht.

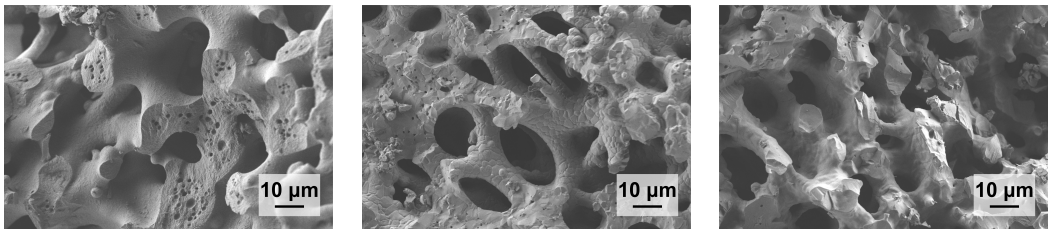
Es ist somit davon auszugehen, dass bereits vor Einsetzen des Reduktionsprozesses alle Mesoporen aufgrund von Sintereffekten verloren wurden. Die Oberfläche der Monolithe wird rein durch ihre Makroporenstruktur bestimmt und ist vergleichsweise gering. Da die monolithischen Proben bereits vor dem Reduzieren eine Makroporenstruktur besaßen, muss die Veränderung dieser analysiert werden. Dafür werden jeweils der Porendurchmesser und die Wandstärke des bei 350 °C calcinierten TiO_2-Monolithen mit denen des bei 1200 °C behandelten TiO_2Monolithen und des bei 1200 °C reduzierten Ti_4O_7-Monolithen verglichen. In Abbildung 6.29 sind SEM-Bilder der verschiedenen Stadien für zwei unterschiedliche Makroporengrößen dargestellt.

Während der Makroporendurchmesser der ersten Probenreihe (a-c) sich nur geringfügig erhöht, ändert sich die grundsätzliche Morphologie der Wandstruktur. Die skeletartigen Porenwände sintern durch die Temperaturbehandlung bei 1200 °C zu partikel-ähnlichen Gebilden, welche sich von der bei der gleichen Temperatur und Dauer reduzierten Proben nur durch einen geringen Vernetzungsgrad unterscheidet. Wird hingegen von größeren Makroporen gestartet (d-f), so verringert sich zwar der Porendurchmesser der erhaltenen Strukturen, jedoch sind diese rein optisch nicht von der ursprünglichen Morphologie der Wände zu unterscheiden.

Um dieses ausgehend von der anfänglich vorliegenden Makroporengröße unterschiedliche Verhalten zu erklären, wurden Quecksilberporosimetrie-Messungen an einer Vielzahl an Proben durchgeführt. In Abbildung 6.30 sind die Daten für einige Proben jeweils im Vergleich vor und nach der Reduktion gezeigt.



(a) calciniert: $d_{macro} = 0{,}9\ \mu$m (b) 1200 °C: $d_{macro} = 0{,}9\ \mu$m (c) reduziert: $d_{macro} = 1{,}2\ \mu$m



(d) calciniert: $d_{macro} = 10{,}7\ \mu$m (e) 1200 °C: $d_{macro} = 9{,}8\ \mu$m (f) reduziert: $d_{macro} = 6{,}3\ \mu$m

Abbildung 6.29.: SEM-Aufnahmen der Monolithstrukturen zu den verschiedenen Stadien mit Angabe der Makroporendurchmesser.

In allen drei Fällen zeigt sich deutlich das auch bereits in den Physisorptionsmessungen festgestellte Verschwinden der Mesoporen, welches bereits auf Sinterprozesse deutlich vor Einsetzen der Reduktion zurück geführt werden konnte.

Bei einem Makroporendurchmesser von deutlich unter 1 μm vor der Reduktion wird eine breite Verteilung der Makroporendurchmesser erhalten. Diese variiert zusätzlich sehr stark zwischen verschiedenen Reduktionsansätzen. Die hier gezeigte Probe besaß eine sehr breite Verteilung von 2 μm bis 100 μm. Andere Ansätze zeigten auch durchaus schmalere Makroporendurchmesserverteilungen. Dies lässt zusammen mit den in den SEM-Bilder beobachteten Änderungen der Wandstruktur auf einen kompletten Neuaufbau des Makroporennetzwerkes schließen.

Die aus den SEM-Bildern bestimmte Wandstärke beträgt dabei durchschnittlich 770 nm und ist somit nicht wie für die in dieser Arbeit hergestellten Monolithe typisch in der gleichen Größenordnung wie der Makroporendurchmesser, sondern deutlich kleiner. Das daraus resultierende Strukturverhältnis d_{pore}/d_{wall} von über 25 spricht nicht für eine Porenentstehung über den spinodalen Entmischungsprozess. Für die in dieser Arbeit erhaltenen Monolithe lag das Strukturverhältnis zwischen 0,3 und 1,5. Die extrem großen Mesoporen konnten in Form von Rissen auch mit bloßem

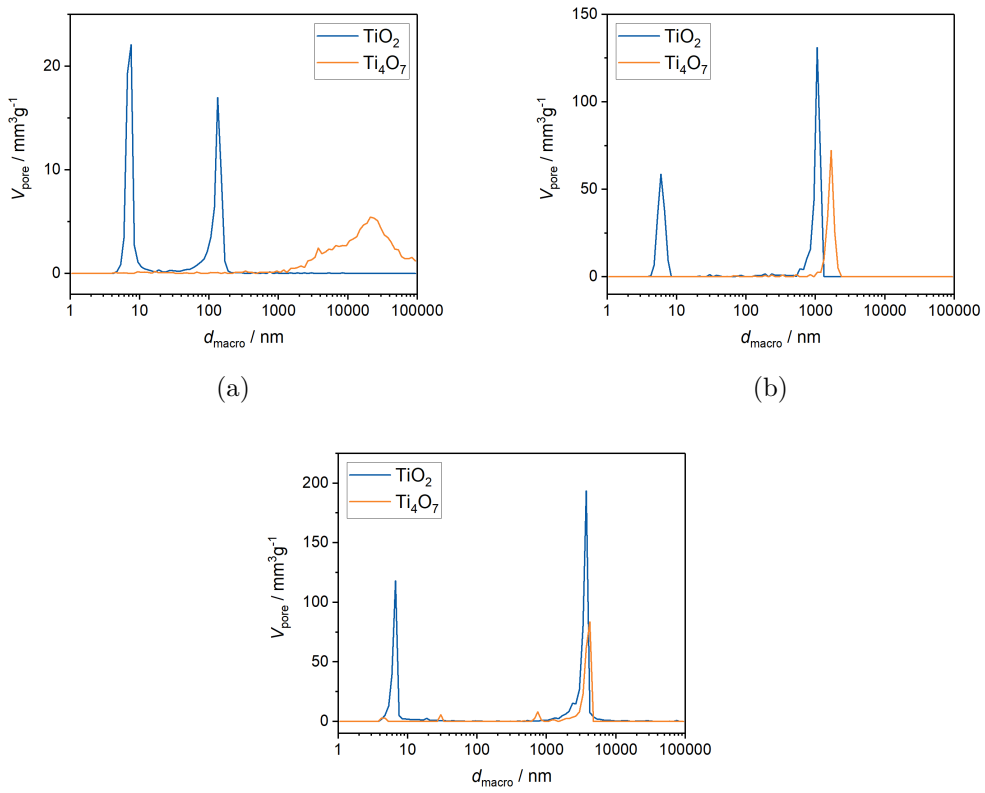


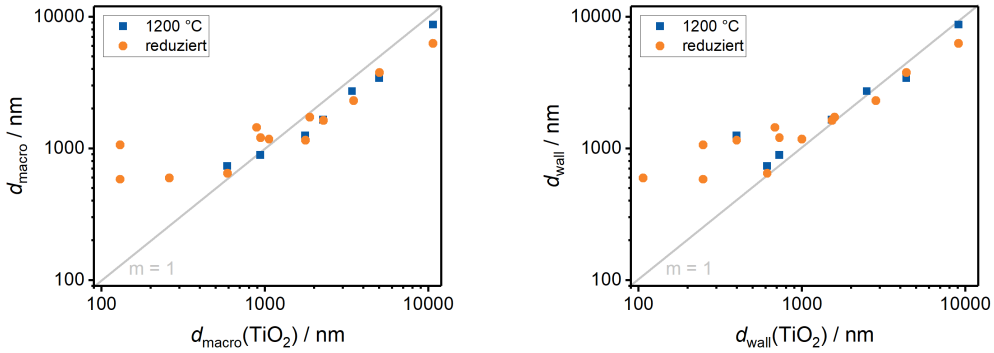
Abbildung 6.30.: MIP-Daten verschiedener Monolithe vor und nach dem Reduzieren.

Auge erkannt werden. Da jedoch insbesondere die Rissbildung für später angestrebte Anwendungen problematisch ist, muss vor der Reduktion ein ausreichend großer Makroporendurchmesser gewährleistet werden.

Wie die zweite Messreihe zeigt, reicht dabei ein Durchmesser von etwa 1 μm bereits aus. In diesem Fall vergrößert sich der Makroporendurchmesser zwar von 1060 nm auf 1640 nm auf, das Strukturverhältnis von 1,5 liegt jedoch in dem für die Monolithen typischen Bereich. Auch ist die Porenverteilung vergleichbar scharf wie bei dem Ausgangsmaterial.

Bei noch größeren Ausgangsporen von 3,5 μm fällt die Veränderung des Porendurchmessers noch geringer aus. Nach der Reduktion ergibt sich ein Makroporendurchmesser von 3,8 μm mit einem Strukturverhältnis von 1,9.

Um die Porenstruktur des reduzierten Materials gezielt beeinflussen zu können, wurde die Korrelation zwischen den Strukturparametern vor ($d_{macro}(TiO_2)$ und nach der Reduktion untersucht. Dafür wurden in Abbildung 6.31 die Durchmesser der reduzierten Monolithe gegen die des Ausgangsmaterials aufgetragen.

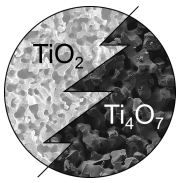


(a) Makroporendurchmesser (b) Wandstärke

Abbildung 6.31.: Durch die Temperaturbehandlung (in blau) bzw. Reduktion (in orange) resultierende Makroporendurchmesser (a) und Wandstärken (b) in Abhängigkeit der anfänglichen TiO_2-Struktur.

Für Durchmesser im TiO_2-Monolith unter dem Grenzwert von 1 μm zeigt sich eine breite Verteilung für den Durchmesser der Struktur in der reduzierten Probe. In diesem Bereich werden die erzeugten Strukturen durch Sinterprozesse komplett neu aufgebaut und obliegen daher großen Schwankungen. Durch Anpassen der Datenpunkte über einem ursprünglichen Durchmesser von 1 μm ergibt sich jedoch ein Schrumpfen der Porendurchmesser um 45 % und der Wandstärke um 39 %. Die hohe Qualität dieser Anpassung zeigt sich in den guten Korrelationswerten R^2 von 0,97 bzw. 0,99.

Ausgehend von der Struktur der TiO_2-Monolithe lässt sich somit mit hoher Genauigkeit die Strukturgrößen nach der Reduktion berechnen. Im Zuge der im folgenden Kapitel untersuchten elektrochemischen Eigenschaften der verschiedenen Ti_4O_7-Monolithe in Abhängigkeit der Struktur ermöglicht dies die gezielte Optimierung der Batterieeigenschaften.



6.5. Kapitelzusammenfassung

Während in Vorversuchen mit Natriumborhydrid und Zirkon-Schwamm kein phasenreines Ti_4O_7 erhalten wurde, lies sich dies durch den Einsatz von Wasserstoff-Gas als Reduktionsmittel realisieren. Mit den kommerziellen NP *UV100* wurden die optimalen Reduktionsparameter gefunden. Dabei zeigte sich, dass eine Temperatur von 1200 °C benötigt wird und die Phasenzusammensetzung über die Reduktionsdauer gesteuert werden kann. Die Reduktion verläuft somit über mehrere Teilreduktionen, in denen die verschiedenen Suboxide nach und nach gebildet werden und die insgesamt keiner einfachen Reaktionskinetik unterliegen. Um Ti_4O_7 zu erhalten, muss die Probe für 24 Stunden bei dieser Temperatur reduziert werden.

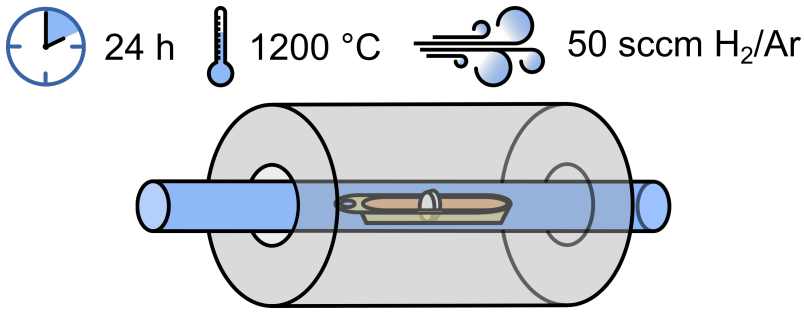
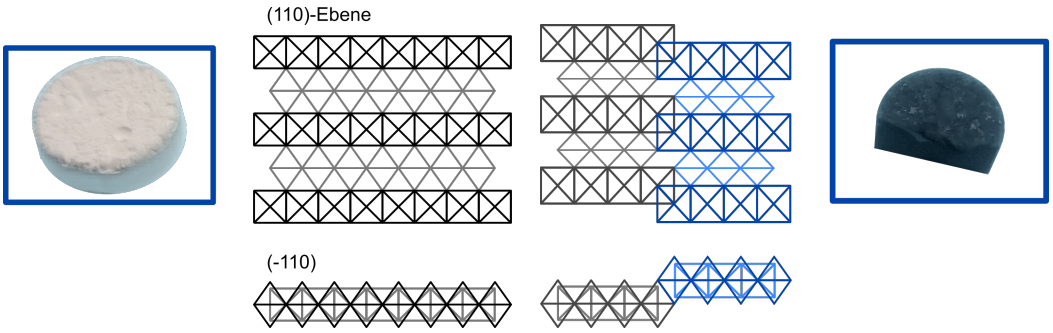


Abbildung 6.32.: Zusammenfassung der optimalen Reduktionsbedingungen.

Ausgehend von diesen Einstellungen konnte gezeigt werden, dass sowohl die Kristallitgröße des Ausgangsmaterials als auch die Kristallstruktur einen Einfluss auf das Reduktionsergebnis besitzen. Die gefundenen Parameter können daher nicht direkt auf andere Systeme übertragen werden. Obwohl die Bildung der Scherstruktur über die Rutil-Struktur abläuft, besitzen Ausgangsmaterialien mit Rutil-Struktur nicht zwangsweise eine höhere Umsetzrate als Anatas-Strukturen. Dies resultiert aus dem deutlich stärkeren Einfluss der Proben-Morphologie, die bei Pulverproben maßgeblich vom Sinterverhalten bestimmt wird.

Anhand der monolithischen Proben, die jeweils die gleichen Kristallstrukturen aufwiesen, konnte gezeigt werden, dass die Umsatzrate variiert. Um nach 24 Stunden Reduktionsdauer Ti_4O_7 zu erhalten, wurde daher die eingesetzte Monolithmasse angepasst. Durch die empirisch gefundenen Massen einiger weniger Proben konnte eine Korrelation zwischen dem Makroporendurchmesser und der benötigten Masse für Ti_4O_7 als Reduktionsprodukt gefunden werden. Monolithe mit größeren Makro-



(a) TiO_2 (b) Ti_4O_7

Abbildung 6.33.: Maßstabsgetreue Fotos eines TiO_2-Monolithen mit Rutilstruktur vor der Reduktion und des erhaltenen Ti_4O_7-Monolithen mit Scherstruktur.

porendurchmesser erforderten dabei tendenziell eine Erhöhung der Masse, da diese vergleichsweise schneller reduziert wurden. Das Porenvolumen und die Oberfläche besitzen hingegen keinen Einfluss.

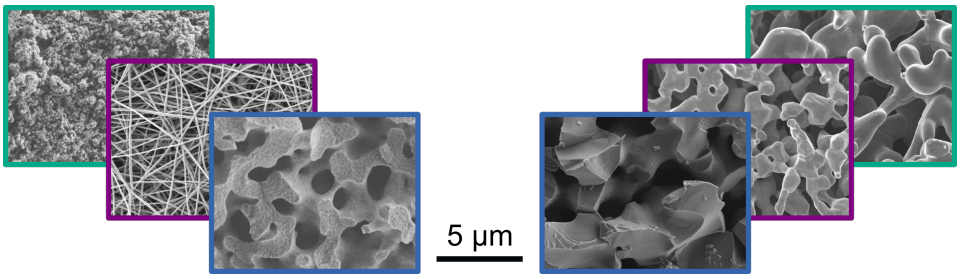


Abbildung 6.34.: Vergleich der NP- (grün), NF- (lila) und Monolith-Probe (blau) vor (links) und nach (rechts) der Reduktion.

Die aus den unterschiedlichen Startmaterialien erhaltenen Ti_4O_7-Proben zeigen in den Rietveld-Verfeinerungen vergleichbare Kristallitgrößen und Verspannungsparameter. Auch sehen die erhaltenen, makroporösen Strukturen sehr ähnlich aus, wobei zu beachten ist, dass diese Poren bei NP, NF oder Monolithen mit Ausgangsporendurchmesser unter 1 μm als Startmaterial durch Sinterprozesse entstanden sind im Gegensatz zu Proben, die aus Monolithen mit größere Makroporen gewonnen wurden. Dadurch unterscheiden sich auch die Porenvolumina.

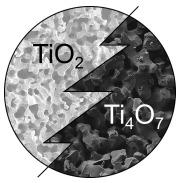
Dies ist für die nachfolgenden Untersuchungen im Hinblick auf die Anwendungseigenschaften von großem Interesse. Mögliche Unterschiede im Verhalten lassen sich dadurch auf die Morphologie und nicht auf die Zusammensetzung zurück führen.

Dadurch soll gezeigt werden, dass monolithische Proben durch die verbesserten mechanischen Eigenschaften Vorteile gegenüber den pulverförmigen Proben aus NP oder NF besitzen.

Die weitere Charakterisierung des Ti_4O_7 verdeutlicht die herausfordernde Analytik. Mittels XPS-, Raman- oder UV-Vis-Spektroskopie konnten nur sehr bedingt spezifische Informationen erhalten werden. Die durch die Temperaturbehandlung auftretenden morphologischen Änderungen konnten hingegen sehr gut erfasst werden, sodass es für die Monolithe sogar möglich ist, Ti_4O_7-Monolithe mit gezielter Porenstruktur herzustellen.

Die Veröffentlichung eines Teils der Ergebnisse dieses Kapitels ist geplant.[164]

[164] Vgl. Beck u. a..



7. Anwendungsbezogene Analytik der erhaltenen Materialien

Eine für viele Anwendungen wichtige Eigenschaft sowohl von TiO_2 als auch für Ti_4O_7 ist die hohe Stabilität der Materialien. Dabei sind neben der chemischen Beständigkeit auch die mechanischen Eigenschaften von Interesse. Darüber hinaus sind für monolithische Materialien die Durchflusseigenschaften sehr interessant, da diese sich über die einstellbare Porenstruktur steuern lassen können. Für den Einsatz von TiO_2-Monolithen in der HPLC-Technik ist dies ein direktes Qualitätsmerkmal, es hilft jedoch auch beim Verständnis des Reduktionsprozesses mit H_2. Zuletzt sind natürlich die elektrochemischen Eigenschaften von Ti_4O_7 entscheidend, da diese das Material besonders auszeichnen.

Leider entsprechen die vorgegebenen Monolithscheiben keiner gängigen Norm, weshalb keine geeigneten Messapparaturen gefunden werden konnten, um die mechanischen Eigenschaften mittels Zug- und Bruchtests zu ermitteln. Anhand der Probenvorbereitung für verschiedene Messungen konnte jedoch beim Mörsern der eindeutige Trend identifiziert werden, dass eine höhere Temperaturbehandlung immer mit einer Erhöhung der mechanischen Stabilität gekoppelt war. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich die chemische Stabilität in Bezug auf die Säure- und Basebeständigkeit insbesondere der anfälligeren Mesoporenstruktur der TiO_2-Monolithe untersucht sowie die Temperatur- und elektrochemische Beständigkeit von Ti_4O_7.

Die Durchflusseigenschaften wurden mittels Gasflussmessungen ermittelt. Dafür wurde eigens eine Probenhalterung entworfen und der Einfluss der Porenstruktur auf den resultierenden Gasstrom ermittelt.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit musste zwischen den verschiedenen Ti_4O_7-Proben differenziert werden. Insbesondere der Einfluss des Startmaterials auf die Eigenschaften des Produkts sollten untersucht werden. Zusätzlich wurde auch

hier nach der optimalen Porenstruktur für die spätere Verwendung in Batterien gesucht.

Zuletzt wurde die Ti_4O_7-Monolithe in Lithium-Metall-Batterien verbaut, um zu beweisen, dass diese ein geeignetes Elektrodenmaterial sind. Mit Hilfe von ersten Messungen sollte die Kapazität einer solchen Batterie sowie deren Langzeitstabilität abgeschätzt werden.

7.1. Chemische Stabilität

Zur Beurteilung der chemischen Stabilität wurden verschiedene Aspekte untersucht. Die Langzeitstabilität der Porenstruktur der TiO_2-Monolithe und der Phasenzusammensetzung der Ti_4O_7-Proben bei Lagerung ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen wurde bereits in den Abschnitten 5.1.5 bzw. 6.4 behandelt. Da in beiden Fällen keine Veränderungen festgestellt wurden, wurden weitere Versuchsreihen mit harscheren Bedingungen duchgeführt.

7.1.1. Säure- und Basebeständigkeit der TiO_2-Monolithe

TiO_2-Monolithe werden in speziellen HPLC-anwendungen eingesetzt, in denen die pH-Beständigkeit der üblicherweise verwendeten SiO_2-Monolithen nicht ausreicht. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob die hergestellten Monolithe auch die gewünschte Beständigkeit besitzen und die Porenstruktur dabei erhalten bleibt.

Dafür wurde jeweils eine Monolithscheiben (m = 200-250 mg) in 50 mL der Ätzlösung gegeben. Nach der Behandlung für die in Tabelle 7.1 angegebene Dauer und bei der angegebenen Temperatur wurden die Scheiben mehrfach gründlich mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser einen pH-Wert von 7 zeigte. Nach dem Trocknen konnten die Proben dann hinsichtlich ihrer Porenstruktur analysiert werden.

Konzentrierte Schwefelsäure wurde verwendet, um die Säurebeständigkeit zu untersuchen, Ammoniak wurde für die Basenbeständigkeit ausgewählt. Darüber hinaus wurde eine Harnstofflösung, sowie eine angesäuerte Harnstofflösung ausgewählt, da

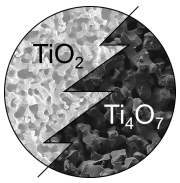


Tabelle 7.1.: Behandlungszeiten und -temperaturen zur Untersuchung der pH-Beständigkeit.

Ätzlösung	Dauer	Temperatur
H_2SO_4, $c = 96$ %	2 h	40 °C
	2 h	60 °C
	4 h	60 °C
	2 h	80 °C
NH_3, $c = 20$ %	2 h	40 °C
	2 h	60 °C
	4 h	60 °C
	2 h	80 °C
Urea-Lsg., $c = 30$ %	2 h	40 °C
	2 h	60 °C
	4 h	60 °C
	2 h	80 °C
Urea-Lsg., $c = 30$ %	2 h	40 °C
+ 1 mL HCl, $c = 1$ mol/L	2 h	60 °C
	4 h	60 °C
	2 h	80 °C

diese in der Literatur bereits für die Nachbehandlung von SiO_2-Monolithen verwendet wurden, um die Mesoporengröße post-synthetisch zu variieren.[165]

In Abbildung 7.1 sind die Mesoporenverteilung nach der Behandlung mit den verschiedenen Ätzlösungen für jeweils 2 h bei 60 °C im Vergleich zum unbehandelten Monolithen gezeigt. Es zeigen sich geringe Unterschiede in den Porenvolumen, jedoch keinerlei Änderung der Porengröße. Das Sinken des Porenvolumen kann neben geringen Messfehlern, insbesondere bei der Einwaage, auf geringe Mengen an Rückständen von der Behandlung stammen, welche aufgrund der Massenänderung dann in der Auswertung zu geringeren Volumen führen.

Zusätzlich konnte gezeigt werde, dass auch eine Verlängerung der Behandlungsdauer oder eine Erhöhung der Temperatur keine Änderung der Porenstruktur hervorrufen. In Abbildung 7.2 ist dies am Beispiel der Behandlung mit der Harnstofflösung gezeigt.

[165] Vgl. Von der Lehr u. a. [2017].

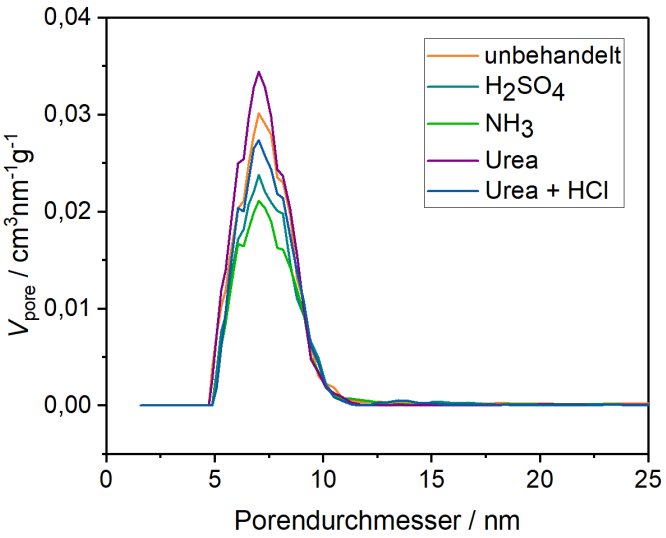


Abbildung 7.1.: Mesoporenverteilung nach der Behandlung mit den verschiedenen Ätzlösungen.

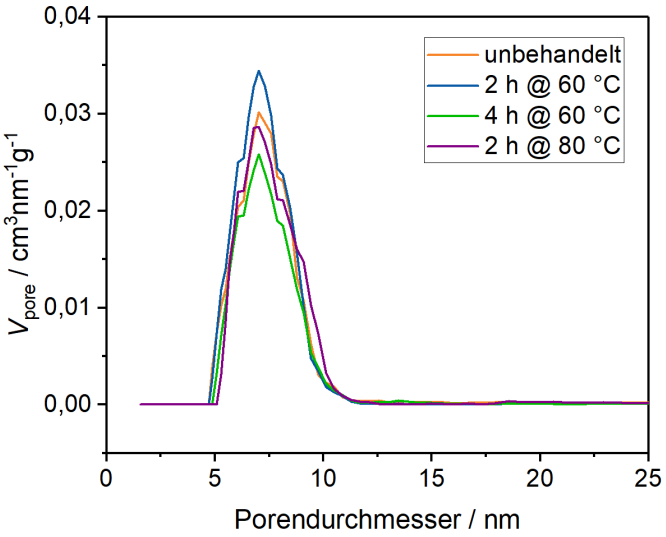


Abbildung 7.2.: Mesoporenverteilung nach den verschiedenen Behandlungen mit Harnstofflösung.

Auch wenn keine Änderung der Makroporen zu erwarten war, wenn die Mesoporenverteilung unverändert bleibt, wurde auch diese nochmals überprüft (vgl. Abb.

A.39). Da auch dort keine Verschiebung des Makroporendurchmessers festgestellt werden konnte, werden die TiO_2-Monolithe als weitestgehend pH-stabil betrachtet.

Um die Langzeitstabilität unter harschen Bedingungen besser untersuchen zu können, wurden einige Proben zusätzlich bei der Firma Schunk Group untersucht. Dafür wurden die Monolithscheiben jeweils 7 Tage in den entsprechenden Ätzlösungen bei Raumtemperatur gerührt und anschließend erneut mit Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen. Zur Untersuchung des Auflöseprozesses wurden Fotos (s. Abb. 7.3) aufgenommen. Als Testlösungen wurden Carosche Säure, eine Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid, wodurch die stark oxidative Peroxomonoschwefelsäure gebildet wird, Salpetersäure und Königwasser, eine Mischung aus Konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure, verwendet.

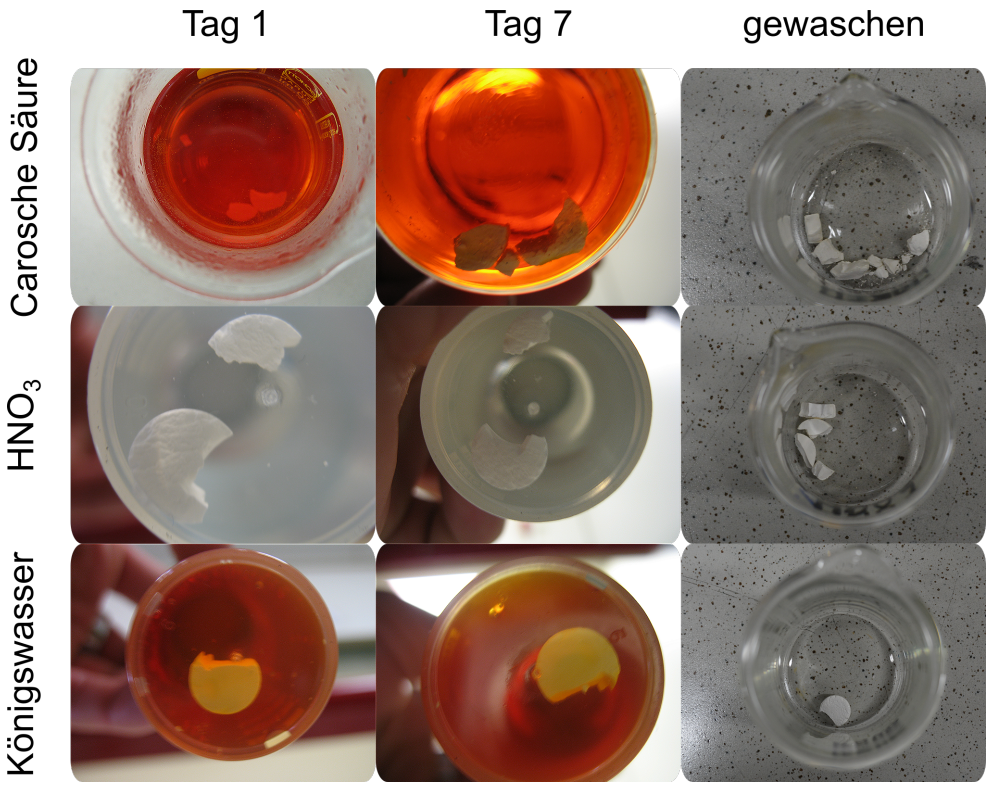


Abbildung 7.3.: Fotos der Monolithe zu verschiedenen Zeitpunkten des Beständigkeitstests.

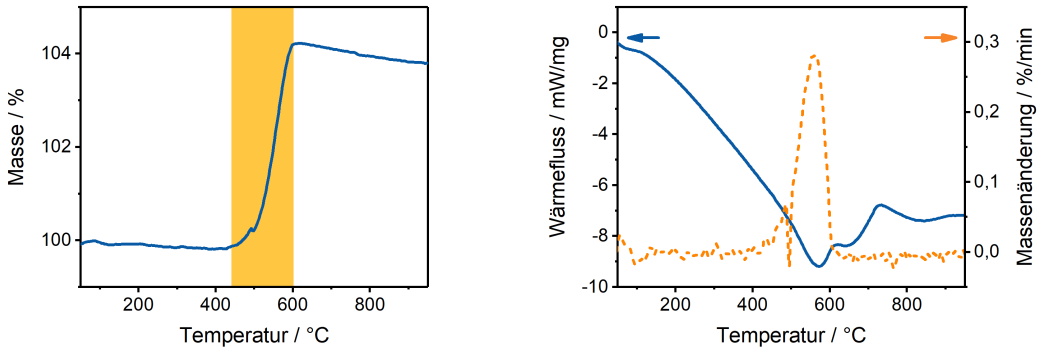
Wie auf den Fotos deutlich zu erkennen ist, zerfiel die Monolithscheibe zwar aufgrund des mechanischen Rührens teilweise in mehrere Stücke, löste sich jedoch nicht

auf. Makroskopisch betrachtet waren die Proben auch bei der Langzeitbehandlung unter diesen extremen Bedingungen stabil. Leider wurden die Proben nach dem Waschen nicht zurück erhalten, um weitere Studien zu der möglichen Veränderung der Porenstruktur durchführen zu können. Es ist jedoch davon auszugehen, dass in Anbetracht der auch nach 7 Tagen Behandlungszeit noch zu erkennenden, feinen Strukturen der Monolithe keine signifikanten Änderungen der Makroporenstruktur erfolgt.

Die Testreihe im Labormaßstab, sowie die Untersuchungen der Firma Schunk legen nahe, dass die TiO$_2$-Monolithe eine extrem hohe pH-Beständigkeit über die gesamte Spannweite der Skala besitzen. Dies ermöglicht die Verwendung in extremen Reaktionsmedien ohne Verlust der Porenstruktur oder Änderungen der Eigenschaften.

7.1.2. Temperaturbeständigkeit der Ti$_4$O$_7$-Proben

Um die Reoxidation von Ti$_4$O$_7$ zu TiO$_2$ zu untersuchen, wurden zuerst thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Dafür wurde eine Probe in Luftatmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min geheizt. Die Veränderung der Masse, sowie die kalorimetrischen Daten sind in Abbildung 7.4 gezeigt.



(a) (b)

Abbildung 7.4.: Veränderung der Masse der Ti$_4$O$_7$-Probe (a) und Vergleich der Massenänderung mit dem Wärmefluss (b) während des Hochheizens.

Zwischen 440 °C und 600 °C (orange hinterlegter Bereich) wird eine Massenzunahme von 4,41 % beobachtet. Ausgehend von den molaren Massen von Ti$_4$O$_7$ und TiO$_2$ wäre eine Zunahme von 5,27 % zu erwarten, wobei die Abweichung durch die

Zunahme der durch die wärmeren Luft im Ofen erzeugte Auftriebsströmung erklärt werden kann. Um den Zeitpunkt der Reoxidation genauer bestimmen zu können, wurde der gemessene Wärmefluss mit der Massenänderung verglichen. Es zeigt sich, dass die höchste Massenzunahme bei 560 °C sehr gut mit der leicht verzögerten, exothermen Reaktion bei 570 °C korreliert. Daher wird davon ausgegangen, dass die stärkste Reoxidation bei dieser Temperatur stattfindet. Zusätzlich konnte bei 730 °C eine endotherme Reaktion gemessen werden. Dies stimmt mit den für reine TiO_2-Monolithe bestimmten Übergangstemperatur von Anatas zu Rutil überein.

Mit Hilfe dieser Daten wurden temperaturabhängige XRD-Messungen gemacht. Die Probe wurde dafür in eine beheizbare Halterung gegeben und in Luftatmosphäre reoxidiert (Heizprogramm s. Abb. A.1) , wobei in regelmäßigen Abständen XRD-Messungen durchgeführt wurden. Vor jeder Messung wurden 53 Minuten gewartet, damit die Probe auch die angegebene Temperatur tatsächlich erreicht hatte, und ein Optimierungsprogramm zur Vermeidung von ausdehnungsbedingten Höhenfehlern gestartet. Die Messergebnisse sind in Abbildung 7.5 dargestellt.

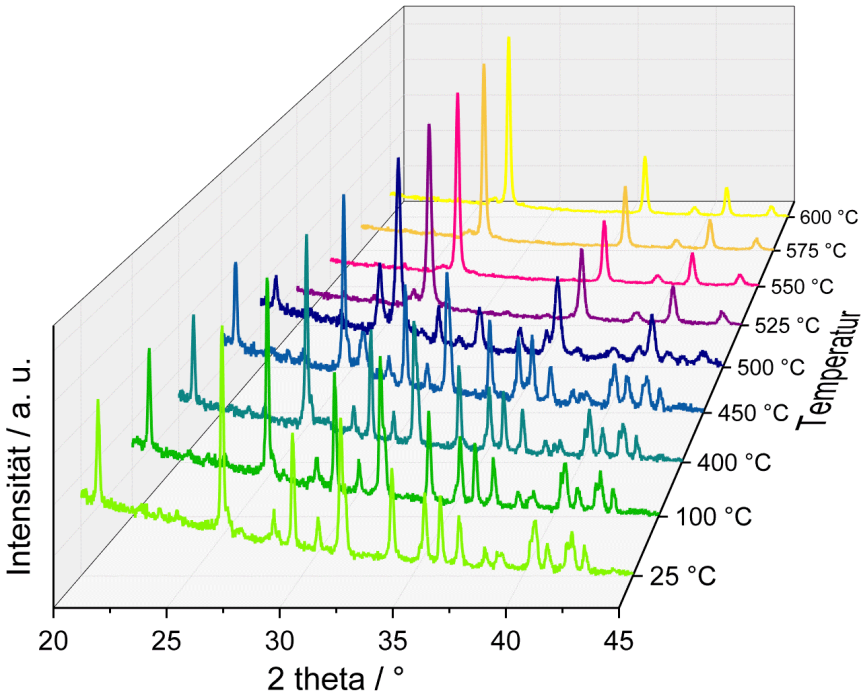


Abbildung 7.5.: Temperaturabhängige XRD-Daten zur Untersuchung der Reoxidierung von Ti_4O_7 zu TiO_2.

Ab einer Temperatur von 450 ° treten erste Reflexe der Rutil-Struktur von TiO_2 auf. Durch die Ähnlichkeit der Kristallstrukturen wird bei der Reoxidierung somit nicht die bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch stabilere Anatas-Phase gebildet. Auffällig ist, dass im Gegensatz zum Reduktionsprozess die höheren Homologen der Ti_nO_{2n-1}-Reihe nicht nachgewiesen werden konnten. Während die Reduktion schrittweise vonstatten geht, wird bei der Oxidation die Struktur somit direkt aufgebrochen.

Obwohl die Massenzunahme erst knapp unterhalb von 450 ° startet, lassen sich bereits erhebliche Anteile an TiO_2 nachweisen. Eine Abschätzung der Anteile anhand der Flächen der intensivsten Reflexe bei 26,3° bzw. 27,4° ergab einen Rutilanteil von 39 $\%_w$ (vgl. Abb. 7.6). Die Rutil-Reflexe nehmen in der Intensität zu, bis ab 550 ° ausschließlich diese Phase detektiert wird.

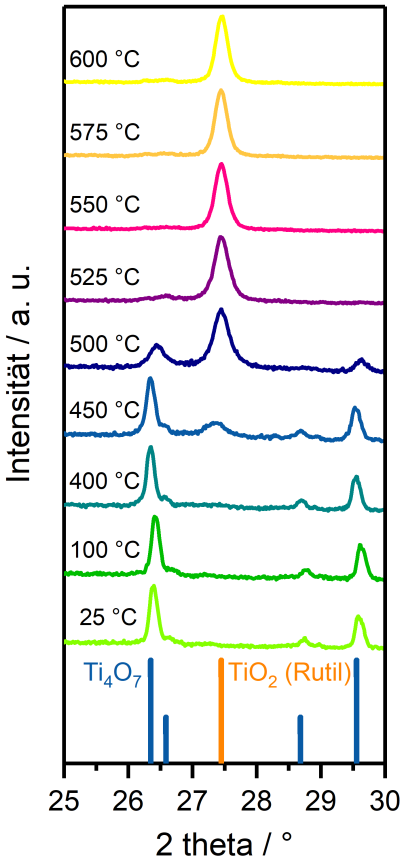
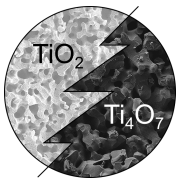


Abbildung 7.6.: Hauptreflexe von Ti_4O_7 und Rutil.

Die Starttemperatur der Reoxidation stimmt bei beiden Methoden gut überein und Ti_4O_7 kann in Luftatmosphäre bis 400 °C als stabil betrachtet werden. Während die TGA-Messungen jedoch auf eine bei niedrigeren Temperaturen langsam ablaufende Oxidierung hindeuten, zeigen die XRD-Ergebnisse eindeutig, dass auch bereits bei 450 ° erhebliche Mengen TiO_2 gebildet werden. Dieser Unterschied resultiert aus der zwischen den Heizrampen und XRD-Messungen eingeführten Equilibrierungszeit. Die Probe ist dadurch insgesamt länger der Temperatur ausgesetzt und kann demnach weiter reagieren als bei den kontinuierlich durchgeführten TGA-Messungen.

Unklar ist hingegen, warum in den DSC-Messungen nochmals ein endothermer Prozess beobachtet werden konnte. Da laut XRD bereits vorher kristallines Rutil gebildet wurde, kann keine Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil vorliegen. Zu



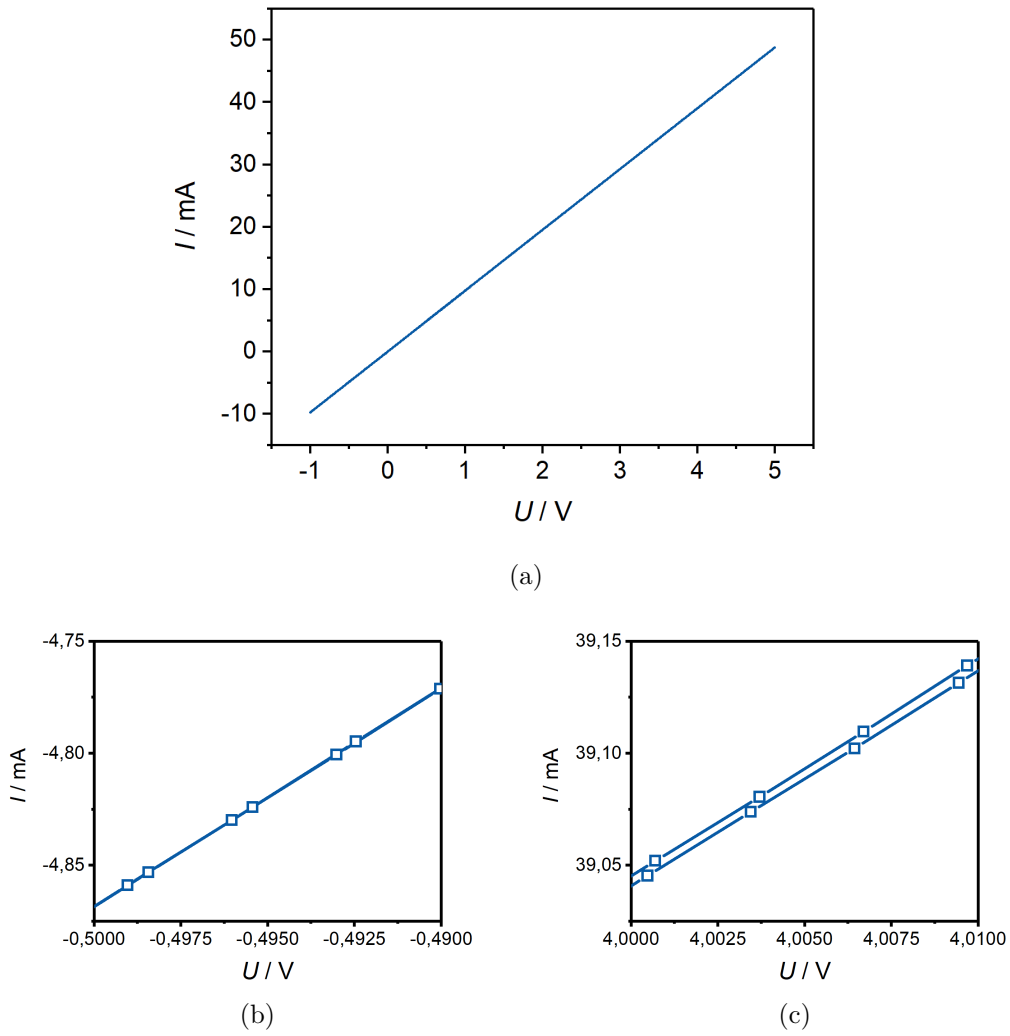
vermuten wäre ein Kristallisationsschritt von amorphem TiO_2, welches aufgrund der hohen Heizrampe und somit sehr schneller Oxidation gebildet wurde, zur kristallinen Rutil-Phase. Dies könnte durch Wiederholen der DSC-Messungen mit deutlich langsamerer Heizrate oder temperaturabhängigen XRD-Messungen mit deutlich erhöhter Heizrate und ohne Wartezeiten überprüft werden.

7.1.3. Elektrochemische Stabilität von Ti_4O_7

Zur Ermittlung der elektrochemischen Stabilität von Ti_4O_7 wurden Cyclovoltagramme aufgenommen. Das Hauptproblem bei dieser Analysemethode lag in den geringen Widerständen der Proben, was zu sehr hohen Stromstärken führte, für welche die Messaufbauten nicht ausgelegt waren. Daher musste ein Vorwiderstand verwendet werden, um die Proben überhaupt vermessen zu können. Als Vorwiderstand wurden 100 Ω verwendet, welche zu der Probe in Reihe geschaltet wurde. Dadurch addieren sich die Widerstände direkt zum Gesamtwiderstand. Die *I-U*-Kurven, wie sie in Abbildung 7.7a dargestellt sind, wurden mit einer Scanrate von 100 mV/s aufgenommen.

Um die Eigenschaften des Ti_4O_7 von denen des Vorwiderstands, der ca. 2 Größenordnungen höher ist als der Widerstand der Probe, unterscheiden zu können, müssen die Kurven im Detail betrachtet werden. Wie in den vergrößerten Ausschnitten 7.7b und 7.7c zu sehen ist, liegen bei negativen Spannungen, in denen Reduktionsprozesse zu erkennen wären, die beiden Kurven perfekt deckungsgleich. Unter dem rein ohmschen Verhalten des Vorwiderstands liegen somit keine Redoxprozesse verborgen. Bei positiven Spannungen kann zwar eine geringe Differenz im Kurvenverlauf festgestellt werden, jedoch ließen sich nirgends lokale Maxima finden, die eine ablaufende Oxidation hervorrufen würde. Zudem sind die Unterschiede der Messwerte so gering, dass sie bereits in den Bereich des Messfehlers des Geräts fallen.

Ti_4O_7 kann daher im getesteten Spannungsbereich zwischen -1 V und 5 V als elektrochemisch stabil betrachtet werden. Dies ist nicht nur für folgenden Charakterisierungsmethoden und Batterietest von entscheidender Bedeutung, sondern zeigt auch das breite Anwendungsfeld in möglichen Industrieprozessen.



(a)

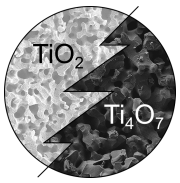
(b)

(c)

Abbildung 7.7.: Cyclovoltagramm von Ti_4O_7 mit einem Vorwiderstand von 100 Ω (a) sowie vergrößerte Ausschnitte der Messkurve (b und c).

7.2. Durchflusseigenschaften

Die Durchflusseigenschaften sind für mehrere Anwendungsgebiete von entscheidender Bedeutung. Insbesondere wäre natürlich die Anwendung in der HPLC-Analytik zu nennen, auf die bereits in der Einleitung eingegangen wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden allerdings die Durchflusseigenschaften in Bezug auf Gase unter-



sucht. Dies ist für den Reduktionsprozess der TiO_2-Monolithe zu Ti_4O_7 in H_2/Ar-Mischungen wichtig. Daher wurde auch Argon als Testgas gewählt.

7.2.1. Ummantelung und Messmethodik

Die Ummantelung der Monolithscheiben erfolgte mit Hilfe von kommerziellem Heißkleber und mittels 3D-Druck selbst hergestellter Gehäuse. In Abbildung A.10 ist die zum Druck verwendete Datei und in Abbildung 7.8 sind Fotografien der Gehäuse mit eingeklebter Probe dargestellt.

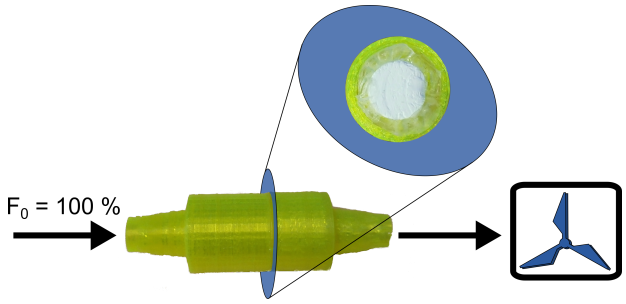


Abbildung 7.8.: Set-up der Durchflussmessungen mit Fotos der 3D-gedruckten Halterung mit eingeklebten Monolithscheiben.

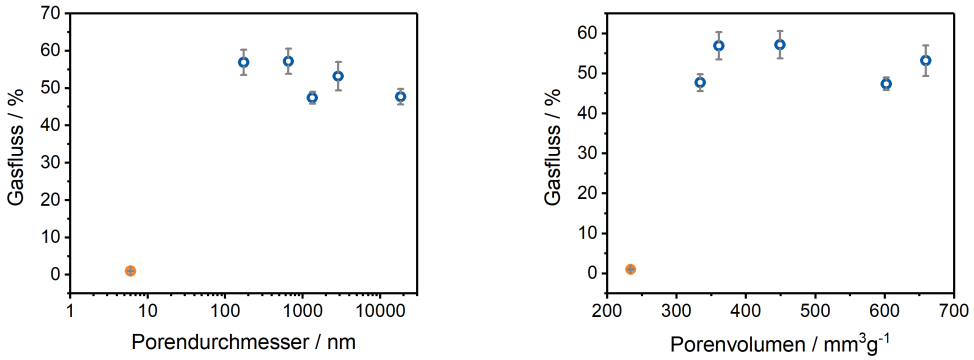
Die einzelnen Scheiben wurden aus der Synthese erhalten und wiesen Durchmesser von (9,00 ± 1,00) mm und eine Dicke von (3,25 ± 0,25) mm auf. Die Einhaltung dieser Maßvorgabe ist für die Vergleichbarkeit der Messergebnisse essenziell, weshalb nur Proben ausgewählt wurden, an denen entsprechend genaue Messungen mit geringen statistischen Abweichungen durchgeführt wurden. Die Monolithscheiben wurden auf den Flächen abgedeckt, sodass kein Klebstoff auf diese gelangen und ggf. Poren verstopfen konnte. Anschließend wurde auf den glatten Rand eine dünne Schicht des Heißklebers aufgebracht und antrocknen lassen. Der sich dadurch ergebende, flexible Rand um die Schreibe wurde dann wiederum genutzt, um die Monolithscheibe in die Halterung zu kleben, ohne dass Klebstoff auf die Flächen gelangen konnte. Zuletzt wurde die Halterung geschlossen und ein Gasstrom konnte angelegt werden.

Als Messgas wurde Argon gewählt. Dieses wurde mit einem Druck von 1 bar zunächst in eine leeres Gehäuse eingelassen und der resultierende Gasstrom gemessen. Um die Grenzen des Messgeräts nicht zu überschreiten, wurde der Gasstrom so reguliert, dass ein Fluss von 200 sccm detektiert wurde. Um geringe Schwankungen im

Gasstrom und und des Messgeräts auszugleichen, wurden jeweils pro Messung 35 Messpunkte notiert und statistisch gemittelt. Die sehr geringen Standardabweichungen von weniger als 3 % zeigen, dass diese Messmethode zu sehr reproduzierbaren Ergebnissen führt. Um Messungen besser vergleichen zu können, wurde vor jeder Messung einer Monolith-Probe der Gasstrom kontrolliert durch die Messung des leeren Gehäuses. Die gezeigten Ergebnisse beziehen sich somit immer jeweils auf diese Leermessung. Dadurch konnte auch Fehler bei der Probenpräparation direkt festgestellt werden, da im Fall von unvollständigem Einkleben der Monolithscheibe ein resultierender Gasstrom von $> 99{,}5$ % festgestellt wurde.

7.2.2. Gasstrommessungen

Die Ergebnisse der resultierenden Ar-Gasströme für die verschiedenen Monolithe sind in Abbildung 7.9 zusammengefasst dargestellt. Zum Vergleich mit der hierarchischen Porenstruktur wurde auch ein Monolith mit ausschließlich Mesoporen (in orange dargestellt) vermessen. Dadurch sollte explizit der Einfluss der Makroporen hervorgehoben werden.



(a) (b)

Abbildung 7.9.: Resultierender Gasstrom in Abhängigkeit der Porengröße (a) und des Ponrevolumens (b).

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass Makroporen für gute Durchflusseigenschaften essenziell sind. Der rein mesoporöse Monolith zeigt einen resultierenden Gasfluss von lediglich 1 %. Es zeigt sich zudem, dass kleine Makroporen tendenziell höhere Flüsse zeigen. Dies resultiert aus dem Auftreten von Strömungsturbulenzen, welche in kleinen Poren vermindert auftreten. Aus den hier gezeigten Daten ergibt sich

für Gasflussmessungen ein optimaler Makroporendurchmesser zwischen 200 nm und 700 nm.

Das Gesamtporenvolumen hingegen spielt eine untergeordnete Rolle. Für die hierarchisch porösen Monolithe konnte kein Trend gefunden werden. Zusätzlich wird dies untermauert von den Ergebnissen des rein mesoporösen Monolithen. Während das Porenvolumen nur gerinfügig unter dem der zusätzlich makroporösen Proben liegt, bricht der Fluss trotzdem fast vollständig zusammen.

Die insgesamt geringen Unterschiede zwischen den verschiedenen Porenstrukturen sind von Vorteil für die Gasphasenreduktion. Dadurch kann der Fluss an H_2 in allen Proben als annähernd gleich angesehen werden. Jedoch hat der resultierende Gasstrom von 50-60 % des angelegten Flusses gezeigt, dass davon ausgegangen werden muss, dass das Gas nach Möglichkeit um den Monolithen herum strömen wird. Im Reduktionsaufbau ist diese Möglichkeit natürlich gegeben, weshalb berücksichtigt werden muss, dass demnach weniger H_2 als eine dem Querschnitt des Monolithen entsprechenden Menge zur Reduktion in den Poren zur Verfügung steht.

Die bei größeren Poren auftretenden Strömungsturbulenzen sind eine mögliche Erklärung für beobachtete, unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Monolithe im Reduktionsprozess. Wie in Abbildung 6.16 gezeigt wurde, lassen sich bei gleichen Bedingungen höhere Mengen an Monolithen mit tendenziell großen Makroporen zum gleichen Produkt reduzieren. Turbulenzen würden für eine höhere Verweildauer des Reduktionsgases H_2 im Monolithen sorgen und daher mehr Zeit zum Reagieren ermöglichen. Um diesen Zusammenhang zweifelsfrei zu bestätigen, wären jedoch detaillierte Messungen nötig. Insbesondere Gasstrom-Messungen am Reduktionsaufbau wären sehr interessant.

Da die Gasfluss-Messungen unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Monolithen sind, lassen sich die Ergebnisse auch auf die Ti_4O_7-Monolithe übertragen. Sollten diese zum Beispiel als Trägermaterial für Katalysatoren in Gasphasen-Reaktionen eingesetzt werden, empfiehlt es sich, die Porenstruktur an die optimalen Reaktionsbedingungen der zu katalysierenden Reaktion anzupassen. Für die Anwendung im elektrochemischen Bereich sind Durchflussaufbauten untypisch, da zumeist Reaktionen an Grenzflächen von entscheidender Bedeutung sind. Insofern ist lediglich die Kontaktfläche mit dem Elektrolyten bzw. die Diffusion der reaktiven Spezien zur Oberfläche morphologisch zu optimieren.

7.3. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Während eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch durch die Verwendung von TiO_2 oder den höheren Homologen der Ti_nO_{2n-1}-Reihe erreicht werden könnte, zeichnet die Kombination dieser Eigenschaften mit der sehr hohen elektrischen Leitfähigkeit Ti_4O_7 als besonders interessantes Material aus. Daher wurde diese ausführlich analysiert.

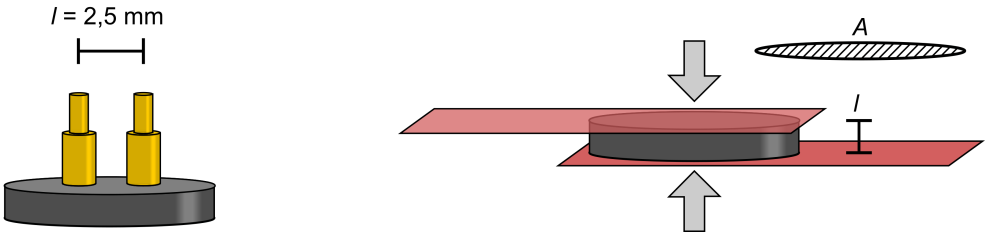
Dabei wurde insbesondere die Einflüsse von Nebenphasen, aber auch der morphologischen Struktur, die aus den unterschiedlichen Startmaterialien (Monolithe, NP, NF) und den unterschiedlichen Porenstrukturen der Monolithe erhalten wurde, untersucht.

7.3.1. Probenpräparation und Messaufbauten

Ein großes Problem stellte die Kontaktierung der pulverförmigen Proben dar. Diese wurden fein gemörsert und mittels uniaxialem Pressen bei einem Druck von 2 t für 2 h kompaktiert. Die so erhaltenen Presslinge konnten zwar aus dem Presswerkzeug ohne Beschädigung entfernt werden, neigten jedoch sehr stark zum Zersplittern parallel zur Pressrichtung. Sie ließen sich nicht in eine Aufdampfanlage einspannen und weder mit Leitsilberpaste, noch mit Kupfer-Klebeband konnte eine Probe ohne Zerbrechen kontaktiert werden. Optimierungsversuche des Pressvorgangs, sowie verschiedene Nachbehandlungen durch Tempern erzielten keine Verbesserungen.

Daher wurde dazu übergegangen, diese Proben mit einem 2-Punkt-Aufbau zu vermessen. Dieser ist schematisch in Abbildung 7.10a gezeigt. Die als Kontakte dienenden Goldstifte waren in einem Abstand von 2,5 mm auf Federn gelagert, sodass mittels einer Mikrometerschraube für alle Proben der gleiche Anpressdruck gewährleistet war. Um lokale Fehler auszugleichen, wurden an jeder Probe jeweils 20 Messpunkte genommen. Der Widerstand wurde mit einem Digitalmultimeter abgelesen, wobei die letzte Anzeigestelle Schwankungen unterlag und daher bei der Bestimmung der signifikanten Stellen nicht berücksichtigt wurde.

Durch die hohe mechanische Stabilität der Monolithe konnten diese ohne Vorbehandlung kontaktiert werden. Die durch die Synthese bestimmte Form der Monolithe passte jedoch nicht zu den vorhandenen Masken der Bedampfungsanlagen, sodass



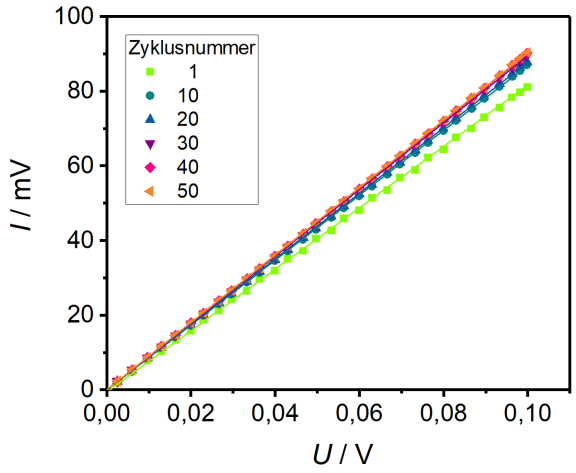
(a) (b)

Abbildung 7.10.: Aufbau zur Bestimmung des Widerstands der Presslinge (a) und Kontaktierung der monolithischen Proben (b) zur elektrochemischen Charakterisierung.

diese Möglichkeit nicht umgesetzt werden konnte. Zusätzlich hätte die Bedampfung mit einem Metall den Nachteil gehabt, dass durch die Poren keine glatte Schicht auftragbar gewesen wäre, sondern immer auch ein Teil des Materials in den Poren abgeschieden worden wäre und somit die Leitfähigkeit des Materials durch die entstehende Mischung beeinflusst hätte. Aus ähnlichen Gründen konnte kein Leitsilber verwendet werden. Selbst bei hohen Viskositäten konnte ein Kurzschluss im Material nicht immer verhindert werden. Daher wurde in dieser Arbeit Kupferklebeband verwendet. Dieses hat zusätzlich den Vorteil, dass die Proben nach der elektrochemischen Charakterisierung erneut für weitere Tests verwendet werden konnten.

Kupferklebeband besteht aus einem dünnen Kupferstreifen, welcher mit einem elektrisch leitfähigen, meist acryl-basierten Klebstoff bestrichen ist. Die Monolithproben wurden von beiden Seiten mit dem Klebeband kontaktiert (s. Abb. 7.10b) und zusätzlich zur Gewährleistung eines guten Kontakts mit einer Klammer eingespannt. Über das überstehende Kupferklebeband wurde der Aufbau dann an die elektrochemische Messstation angeschlossen. Testmessungen haben gezeigt, dass sich ein gewisses Einlaufverhalten ergibt. Je nach in der Klammer verbrachter Zeit änderte sich der in I-U-Kurven bestimmte Leitwert (vgl. Tab. 7.11b), wobei durch Wiederholung der Messungen bei zwischenzeitlicher Unterbrechung des Drucks wieder erneut das gleiche Einlaufverhalten zeigte. Dieses Verhalten wurden nicht nur bei Proben beobachtet, sondern auch bei Kontrollmessungungen, in denen die beiden Streifen Klebeband direkt aufeinander geklebt wurden. Es wird daher davon ausgegangen, dass dies an den Eigenschaften des Klebebands liegt. Um daraus resultierende Fehler in der Berechnung der Leitfähigkeiten zu vermeiden, wurden für alle Proben 50 Messzyklen aufgenommen und die Auswertung erst nach Erreichen eines konstan-

ten Wertes durchgeführt. Für laut XRD phasenreine Proben war dies nach ca. 10 Zyklen, für Mischungen nach 20-30 Zyklen der Fall. In Abbildung 7.11 sind dieses Einlaufverhalten und die den einzelnen Zyklen entsprechenden Leitwerte G dargestellt.



(a)

Zyklus	Leitwert
1	822 mS
10	869 mS
20	878 mS
30	894 mS
40	900 mS
50	902 mS

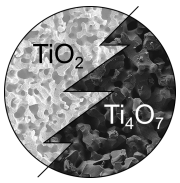
(b)

Abbildung 7.11.: Beispiel für das Einlaufverhalten der Proben in den I-U-Kurven und Tabelle mit den sich daraus ergebenden, unterschiedlichen Leitwerte für die entsprechenden Zyklen.

7.3.2. Einfluss der Phasenzusammensetzung

Da die Leitfähigkeit wie bereits in der Literatur beschrieben maßgeblich von der Phasenzusammensetzung abhängt, wurde diese als erstes untersucht. Dafür wurden Monolithe mit vergleichbarer Porosität und Wandstärken zwischen 0,9 μm und 1,3 μm wie beschrieben mit Kupferklebeband kontaktiert und I-U-Kurven aufgenommen. Entsprechend der für rein ohmsche Leiter erwarteten Gerade wurde eine Regressionsgerade durch die Messwerte gelegt. Die sich ergebende Steigung entspricht dabei dem Leitwert G und kann durch Ausmessen der Probengeometrie in die elektrische Leitfähigkeit umgerechnet werden (vgl. Gl. 7.1). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

$$\sigma = G\frac{l}{A} \tag{7.1}$$



mit	σ	=	elektrische Leitfähigkeit
	G	=	elektrischer Leitwert
	l	=	Probenlänge bzw. -höhe
	A		Probenfläche bzw. Leitungsquerschnitt

Tabelle 7.2.: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Phasenzusammensetzung der Monolith-Proben.

Hauptphase	Nebenphase (Anteil)	G / mS	σ / Scm^{-1}
Ti_3O_5		61	409
Ti_4O_7		877	5930
Ti_4O_7	Ti_5O_9 (12 $\%_m$)	175	5600
Ti_6O_{11}		144	1640

Wie zu erwarten, zeigt Ti_4O_7 die höchste Leitfähigkeit. Entgegen den Erwartungen ist die Toleranz gegenüber geringen Mengen an Ti_5O_9 jedoch recht hoch. Dies kann mit den im Vergleich zum Wanddurchmesser von 0,6 μm vergleichsweise kleinen Ti_5O_0-Kristalliten von 75 nm erklärt werden. Entsprechend der Perkolationtheorie[166] wird für ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit Seitenperkolation ab einem Anteil von bereits 19,8 % der Leitwert durch diese Phase bestimmt.[167] Somit ist die nur minimal geringere Leitfähigkeit der Probe mit Nebenphase nachvollziehbar.

Da es nicht gelungen ist, Ti_5O_9 phasenrein herzustellen, können leider keine direkten Vergleiche gezogen werden. Jedoch haben die Widerstandsmessungen an den NP-basierten Proben gezeigt, dass Verunreinigungen mit Ti_3O_5 zu einer signifikant stärkeren Erhöhung des Widerstands führen, als dies bei Ti_5O_9 der Fall ist (vgl. Abb. 7.12). Dies korrespondiert mit der in der Literatur erwarteten, schlechteren Leitfähigkeit von Ti_3O_5.

Die Messungen haben gezeigt, dass die phasenreine Synthese von Ti_4O_7 ein essentieller Punkt bei der Herstellung eines möglichst gut leitfähigen Materials ist. Insbesondere kleine Verunreinigungen mit Ti_3O_5 müssen vermieden werden. Verglichen mit Literaturwerten wurden tendenziell höhere Leitfähigkeiten gemessen als erwar-

[166] Vgl. Bunde u. Roman [1996] und Bunde u. Kantelhardt [2005].
[167] Vgl. Stauffer u. Aharony [2014].

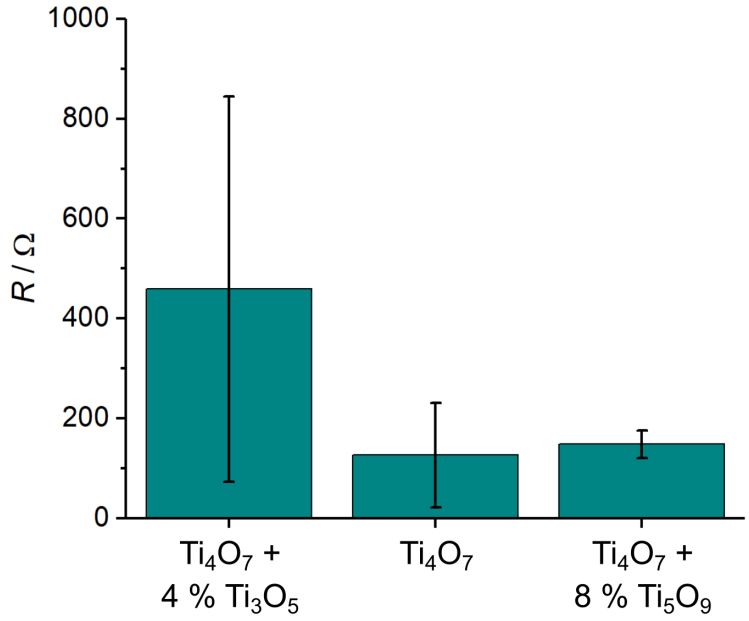
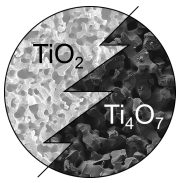


Abbildung 7.12.: Widerstände NP-basierter Proben mit verschiedenen Verunreinigungen.

tet. In Abbildung 7.13 sind die in dieser Arbeit ermittelten Werte im Vergleich zur Literatur dargestellt.

Der grundsätzliche Trend der Leitfähigkeiten der verschiedenen Titanoxide wird auch in dieser Arbeit korrekt erfasst. Da in der Literatur keine monolithischen Materialien untersucht wurden, können die grundsätzlich sehr hohen Leitfähigkeiten durch die Vorteile der kontinuierlichen Wandstruktur erklärt werden. Auch ergaben die Rietveldverfeinerungen sehr große Kristallitdurchmesser von 200-350 nm mit einem sehr geringen Verspannungskoeffizient von 3,5. Beides deutet auf eine sehr hohe kristallographische Ordnung hin, was wiederum die Leitfähigkeit begünstigt. Ob ein systematischer Fehler oder begünstigende Probeneigenschaften zu der Abweichung von den Literaturwerten führt, kann mangels Vergleichbarkeit der Proben und teilweise fehlenden Informationen zu Literaturproben nicht abschließend gesagt werden.



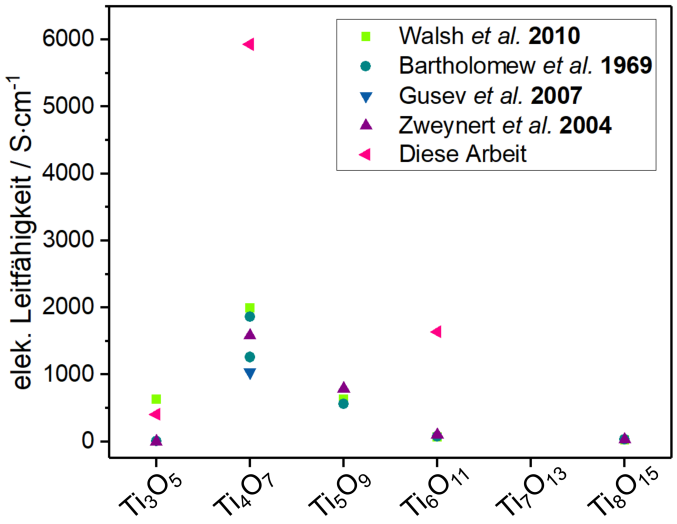


Abbildung 7.13.: Leitwerte der verschiedenen Titanoxide im Literaturvergleich.

7.3.3. Einfluss der Porenstruktur

Zur Überprüfung, ob die direkt mit der Porenstruktur zusammen hängende Wandstärke tatsächlich eine untergeordnete Rolle bei der elektrischen Leitfähigkeit der Ti_4O_7-Monolithe spielt, wurden verschiedene TiO_2-Monolithe mit vergleichbarer Porosität reduziert. Dies bedeutet, dass Monolithe ausgewählt wurden, deren Makroporendurchmesser nicht durch Variation des Polymer- oder Lösemittelgehalts oder durch Erhöhung der verwendeten EAA-Menge verändert wurden. Dabei wurde mittels Rietveldverfeinerungen der XRD-Daten sichergestellt, dass jeweils phasenreines Ti_4O_7 vorlag. Die Ergebnisse der Leitwertbestimmung sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Die Leitfähigkeiten wurden entsprechend mit Hilfe der Probengeometrien berechnet.

Die erhaltenen Leitfähigkeiten schwanken sehr stark im Bereich zwischen 1200 Scm^{-1} und 6000 Scm^{-1}. Die Probe mit einer Leitfähigkeit von 1200 Scm^{-1} muss dabei separat betrachtet werden, da diese aus einem TiO_2-Monolithen mit vergrößerten Mesoporen hergestellt wurde und daher die Wandstruktur vor der Reduktion deutlich unterschiedlich war, auch wenn nach der Temperaturbehandlung eine vergleichbare Struktur entstanden ist. Durch die damit einhergehenden, verstärkten Sinterprozes-

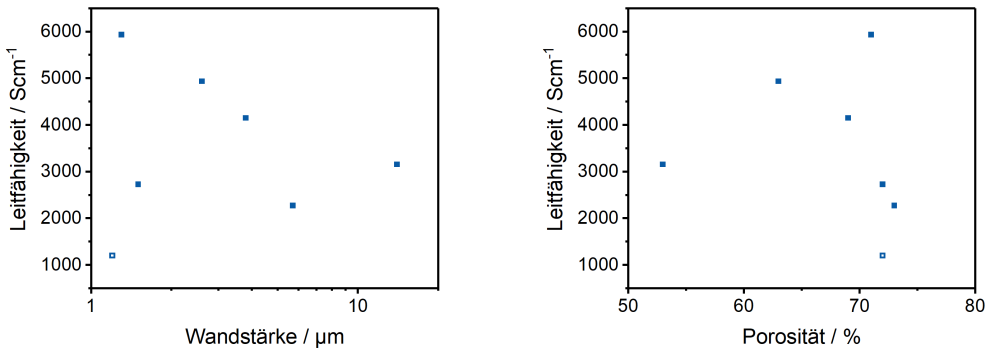
Tabelle 7.3.: Einfluss des Wanddurchmessers auf die Leitfähigkeit von Ti_4O_7.

$d_{wall}(TiO_2)$	$d_{wall}(Ti_4O_7)$	G / mS	σ / Scm^{-1}
0,7 μm	1,3 μm	877	5930
1,3 μm	1,5 μm	369	2730
2,5 μm	2,6 μm	291	4940
4,4 μm	2,9 μm	354	4150
9,1 μm	5,7 μm	336	2270
26 μm	14 μm	273	3160
0,8 μm[a]	1,2 μm	206	1200

[a]Probe mit vergrößerten Mesoporen

se, kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Wandaufbau nicht direkt vergleichbar ist. Ein klares Indiz dafür zeigt sich bereits in der deutlich kleineren Kristallitgröße von 110 nm.

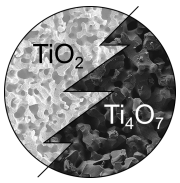
In Abbildung 7.14 sind die erhaltenen Leitfähigkeiten nochmals graphisch in Abhängigkeit der Kenngrößen der Porenstruktur dargestellt.



(a) (b)

Abbildung 7.14.: Leitfähigkeit der Monolithe in Abhängigkeit der Wandstärke (a) und der Porosität (b).

Wie aus den einfachen geometrischen Überlegungen heraus bereits vermutet, zeigt sich ein Trend der Leitfähigkeit bezüglich der Wandstärke. Auch die Porosität scheint nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die zwei Proben mit deutlich geringerer



Porosität zeigen mittlere Leitfähigkeiten, wohingegen sowohl der höchste, als auch der niedrigste Wert fast identische Porositäten besitzen.

Die Schwankungen können somit nicht direkt mit der Porenstruktur in Verbindung gebracht werden. Da sowohl die Phasenzusammensetzung, als auch Kristallitgröße für bis auf die Probe mit ehemals veränderter Mesoporosität identisch sind, bleibt nur die Vermutung, dass die unterschiedlichen Leitfähigkeiten von den jeweils einzelnen Proben abhängen. Zum einen spielt die Rauigkeit der Kontaktfläche bei den elektrochemischen Messungen eine wichtige Rolle. Auch wenn die Monolithe ähnliche Strukturmorphologien aufweisen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Kontaktierung nicht in allen Fällen gleich gut funktioniert. Auch können kleine Risse in den einzelnen Scheiben nicht ausgeschlossen werden, welche wiederum zu erheblichen Leitwertverlusten führen würden.

Um dies zu überprüfen, wurde eine weitere Scheibe des TiO_2-Monolithen, welcher nach der Reduktion zu Ti_4O_7 eine für die untersuchten Proben mittlere Leitfähigkeit von 4940 Scm^{-1} zeigte, reduziert und nach Überprüfen der vergleichbaren Phaseneigenschaften ebenfalls elektrochemisch untersucht. Diese Probe erreichte einen Leitwert von lediglich 1240 Scm^{-1}. Unter diesen Gesichtspunkt müssen die erhaltenen Werte als Einzelmessungen betrachtet werden und die direkte Reproduzierbarkeit der Probe hängt wesentlich von der Präparation von mechanisch defektfreien TiO_2-Monolithen ab.

7.3.4. Vergleich der verschiedenen Startmaterialien

Zuletzt wurden die erhaltenen Ti_4O_7-Monolithe mit den aus NP und NF erhaltenen Proben verglichen. Dazu wurden auch von den Monolithen mit Hilfe des 2-Punkt-Aufbaus die Widerstände bestimmt, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Parallel wurde ein Teil der Monolith-Probe analog zu dem vorgestellten Verfahren gemörsert und zu einem Pressling verarbeitet. Die Ergebnisse aller Messungen sind in Abbildung 7.15 dargestellt.

Es zeigt sich deutlich, dass Monolithe aufgrund der mit der kontinuierlichen Wandstruktur verbundenen geringeren Anzahl von interpartikulären Korngrenzen geringere Widerstände zeigen. Dieser Vorteil gegenüber den gepressten Pulverproben nimmt ab, wenn auch die Monolithe gemörsert und anschließend gepresst werden. Wie in

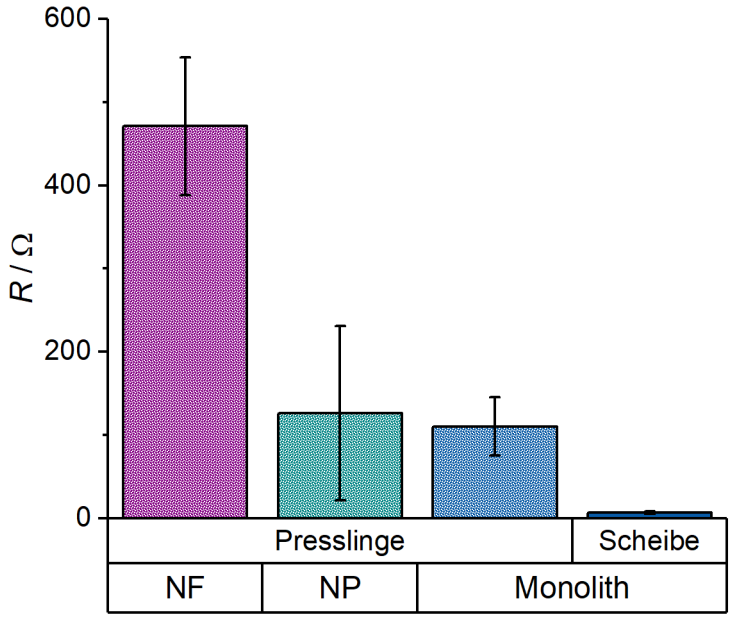
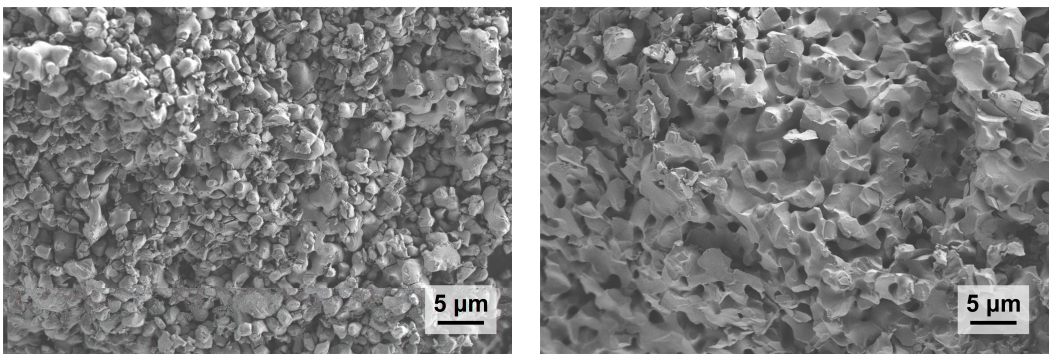


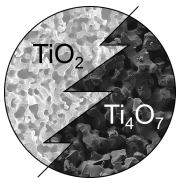
Abbildung 7.15.: Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit des Startmaterials und im Fall der Monolithen von der Probenpräparation.

Abbildung 7.16 jedoch zu erkennen ist, sind im Vergleich zu einer NP-basierten Probe weiterhin mehrere Mikrometer große Bruchstücke vorhanden, die den geringeren Widerstand bedingen.



(a) NP (b) Monolith

Abbildung 7.16.: SEM-Bilder zweier Ti_4O_7-Presslinge mit unterschiedlichen Startmaterialien.



Während die Messwerte der Monolithe jedoch auch bei mehrmaliger Präparation reproduzierbar waren, zeigten sich erhebliche Abweichungen für die anderen Proben. Sowohl zwischen verschiedenen Reduktionsansätzen des gleichen Startmaterials, als auch zwischen verschiedenen Presslingen der selben Ti_4O_7-Probe wurden massive Differenzen der Widerstandswerte erhalten, obwohl die Messungen selbst wiederum reproduzierbar waren. In Tabelle 7.4 sind die unterschiedlichen Werte aufgelistet.

Tabelle 7.4.: Vergleich der verschiedenen Pressling-Proben.

Startmaterial	Reduktionsansatz	Pressling	Widerstand R
NP	A	1	(1,2 ± 0,4) kΩ
NP	A	2	(400 ± 110) Ω
NP	A	3	(2,4 ± 0,7) kΩ
NP	B	1	(126 ± 105) Ω
NP	C	1	(420 ± 380) Ω
NF	A	1	(5,2 ± 2,3) kΩ
NF	A	2	(470 ± 80) Ω

Dies zeigt deutlich, dass das Pressen einen erheblichen Einfluss auf den Widerstand der erhaltenen Probe hat. Da trotz gleicher Probenmenge und der selben Pressprozedur keine vergleichbaren Proben erhalten wurden, wurde zum Vergleich mit den Monolithen jeweils der beste Wert herangezogen. Berücksichtigt man jedoch die teils deutlich höheren Widerstände, heben sich die positiven Eigenschaften der Monolithstruktur noch deutlicher heraus. Darüber hinaus ist die Reproduzierbarkeit natürlich ein wichtiger Faktor, weshalb für eine gleichbleibend hohe Qualität der Elektroden Monolithe aus Startmaterial unumgänglich sind.

Wie bereits im Theorieteil erwähnt, muss bei dem Vergleich der Widerstände bzw. Leitwerte die unterschiedliche Prosität der Materialien berücksichtigt werden. Die reduzierten Monolithe zeigen für Wandstärkenbereiche unter 10 μm typische Porositäten im Bereich von 72 ± 3 % (vgl. Abb. 7.14b). Dies stimmt sehr gut mit der für die reduzierten NF-Proben gemessene Porosität von 71 % überein. Für die auf NP beruhenden Proben wurden jedoch stark unterschiedliche Werte für die Porosität erhalten. Obwohl das Ausgansmaterial und die Behandlung identisch waren, unterschieden sich die Porositäten der Produkte von 65 %, was die Probe direkt vergleichbar zu den anderen beiden Systemen macht, bis hin zu 90 %, was einen höheren Widerstand verursachen würde.

Da jedoch anhand der Monolithen bereits gezeigt werden konnte, dass die Porosität lediglich eine untergeordnete Rolle spielt, können allein dadurch die Unterschiede der gemessenen Widerstände nicht vollends erklärt werden. Der hohe Einfluss der Kompaktierung der Pulverproben verdeutlicht, dass vielmehr die interpartikulären Korngrenzen entscheidend für die erhaltenen, elektrochemischen Eigenschaften sind.

Umrechnung der Widerstände in Leitwerte

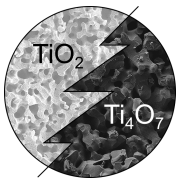
Die gemessenen Widerstände können nicht direkt in den spezifischen Widerstand und damit in die Leitfähigkeit umgerechnet werden, da durch den Messaufbau bedingt weder die Fläche A, noch die Probendicke l eindeutig definiert sind. Für Dünnschichsysteme gibt es Näherungsformeln zur Umrechnung der Widerstandwerte mit einem sogenannten 4-Punkt-Messprinzip, was jedoch auch nicht angewandt werden konnte aufgrund der zu kleinen Probenfläche.

Um mit Literaturwerten vergleichen zu können, wurde ausgehend von der Monolith-Probe und den mittels der *I-U*-Kennlinien bestimmten Leitfähigkeit dieser Probe die Widerstandswerte der NP- und NF-Probe in die entsprechenden Leitfähigkeiten umgerechnet. Dabei wird davon ausgegangen, dass aufgrund der gleichen Phasenzusammensetzung und der ähnlichen Morphologie der reduzierten Probe sich auch die Leitpfade in den Materialien vergleichen lassen. Somit kann ein Korrekturterm k_{korr} eingeführt werden, der für alle Proben gleich ist und das Verhältnis zwischen gemessenem Widerstand und spezifischen Widerstand des Materials wiedergibt (s. Gl. 7.2).

$$\rho = k_{korr} R \tag{7.2}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{k_{korr} R} \tag{7.3}$$

mit	ρ	=	spezifischer, elektrischer Widerstand
	k_{korr}	=	Korrekturterm
	R	=	elektrischer Widerstand
	σ	=	elektrische Leitfähigkeit



Durch Einsetzen der bekannten Werte für R und σ der Monolithprobe wurde der Korrekturfaktor zu $k_{korr} = 3{,}7{\cdot}10^{-5}$ cm bestimmt. Mit Hilfe dieses Wertes wurden die Widerstände der NP- und NF-basierten Proben auch in eine Leitfähigkeit umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.5 zusammen gefasst. Die angegebenen Fehler resultieren aus den Fehlern der Widerstandsmessungen.

Tabelle 7.5.: Berechneten Leitfähigkeiten der aus verschiedenen Startmaterialien erhaltenen Ti_4O_7-Proben.

Startmaterial	Probenform	R / Ω	σ / Scm^{-1}
Monolith	Scheibe	6,6 ± 1,4	4100 ± 870
Monolith	Pressling	110 ± 35	246 ± 78,2
NP	Pressling	126 ± 105	215 ± 179
NF	Pressling	471 ± 83	57,4 ± 10,1

Wie bereits diskutiert zeigt die Monolithscheibe die höchste Leitfähigkeit. Die Pressling-Proben liegen weit unter den in der Literatur erwarteten Werte zwischen 1000 Scm^{-1} und 2000 Scm^{-1}. Durch weiteres Verbessern der Kompaktierungsverfahren und Nachbehandlungsprozessen, wobei bei Temperaturbehandlungen wieder die Phasenreinheit von Ti_4O_7 beachtet werden muss, kann die Leitfähigkeit der NP- und NF-basierten Proben eventuell noch verbessert werden. Der damit einhergehende Aufwand käme dann jedoch wieder dem zusätzlichen Aufwand in der Monolithsynthese gleich, wodurch der einzige Vorteil der schnellen Verfügbarkeit der Startmaterialien wieder aufgehoben wäre. Zudem bleibt das Problem der mechanischen Stabilitẗ der Pulverproben.

7.4. Testläufe als Batteriematerial

Zuletzt wurde Ti_4O_7 direkt in Testbatterien eingesetzt. Es sollte gezeigt werde, dass das Material nicht nur die Grundvoraussetzungen der guten elektrischen Leitfähigkeit und hohen Stabilität erfüllt, sondern auch praktisch als Elektrodenmaterial für diese Anwendungen geeignet ist. Insbesondere die Zyklisierbarkeit einer Li-Ionen-Batterie mit Ti_4O_7 als Kathodenmaterial sollte gezeigt werden.

Mangels mechanischer Stabilität konnten dabei keine messbaren Proben mit NP und NF als Startmaterial verwendet werden, sodass der Einfluss des Startmaterials nur

insofern festgestellt werden kann, als dass lediglich die Monolithe weiterverarbeitet werden konnten. Da diese jedoch auch die besten elektrischen Leiteigenschaften zeigten, sind sie grundsätzlich für den Einsatz zu bevorzugen.

7.4.1. Aufbau der Testbatterie

Als Testbatterie wurde ein einfacher Aufbau einer Lithium-Metall-Batterie gewählt. Um das metallische Lithium vor Oxidation zu schützen, wurde die Präparation in einer unter Ar-Atmosphäre stehenden Handschubox, einer sogenannten Glovebox, durchgeführt. Um die geringen Sauerstoff- und Wasserrestgehalte nicht zu erhöhen, wurden die Ti$_4$O$_7$-Monolithe vor dem Einschleusen für mindestens 2 Tage im Trockenschrank bei 80 °C gelagert. Nach dem Zusammenbau der Batterie wurde diese bis auf einen Teil der Ableiter in luftdichte Folie eingeschweist, um transportabel zu sein.

Eine schematische Darstellung des Batterie-Aufbaus ist in Abbildung 7.17 dargestellt. Hierbei dient metallisches Lithium, welches als rundes Blättchen aus kommerzieller Folie der Firma Rockwood ausgestanzt wurde, als positive Elektrode und der poröse Ti$_4$O$_7$-Monolith als negative Elektrode. Zur Kontaktierung wurden beide Elektroden mit Ni-Ableitern versehen. Es wurde ein 2-Elektroden-Aufbau gewählt, sodass die Li-Elektrode gleichzeitig als Referenzelektrode diente. Die angegebenen Spannungen beziehen sich somit immer auf das Standardpotential von Li^+/Li, welches bei $E^0 = 3,0401$ V gegenüber der Standard-Wasserstoff-Elektrode liegt.[168]

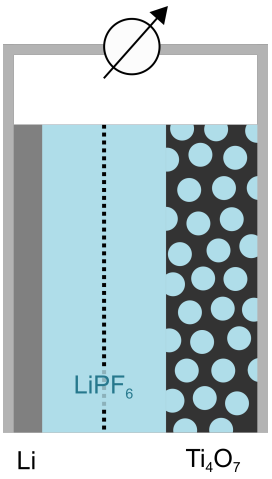
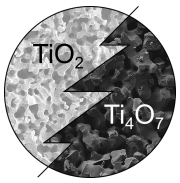


Abbildung 7.17. Batterieaufbau.

Die beiden Halbzellen wurden durch einen 150 μm dicken Glasmikrofaser-Filter[169], der für Li^+-Ionen durchlässig ist, getrennt. Als Leitsalz diente dabei $LiPF_6$, welches in einem Lösemittel aus zu gleichen Volumenanteilen gemischten Ethylcarbonat (kurz: EC) und Dimethylcarbonat (kurz: DMC) gelöst war.

[168] Vgl. Lide [2005].
[169] Glasmikrofaser Filter ohne Bindemittel *GF 50 150*, Batch 96.261 von der Firma Albet LabScience.



Entsprechend befand sich die frisch präparierte Probe immer im vollständig geladenen Zustand und die Zyklisierung beginnt immer mit dem Entladen. Dabei entspricht die positive Li-Elektrode der Anode, da metallisches Lithium zu Li^+-Kationen oxidiert wird. Entsprechend fungiert der mit einem negativen Potential belegte Ti_4O_7-Monolith als Kathode, zu dem die Li^+-Kationen wandern. Beim Ladevorgang vertauschen sich die Rollen entsprechend.

Da in der Literatur keine Daten zu einer Li-Metall-Batterie mit einer vollständig aus Ti_4O_7 bestehenden Elektrode gefunden wurde, ist unklar, welche Reduktionsprozesse an der Kathode beim Entladen auftreten. Neben der Abscheidung einer Lithiumverbindung sind Interkalationsprozesse möglich.

7.4.2. Untersuchung der ablaufenden Prozesse

Für die Testversuche wurde ein konstanter Strom von 100 μA eingestellt, um nicht durch zu große Stromstärken zusätzliche Effekte durch Erhitzung hervorzurufen oder ablaufende Prozesse zu überlagern. Dadurch ergaben sich für eine Zyklisierung zwischen 4 V und 1 V relativ lange Entlade- bzw. Ladezeiten. Diese Endpunkte wurden nach den von Nazar *et al.* publizierten Ergebnissen zu Lithium-Sauerstoff-Batterien mit einer aus Ti_4O_7-NP bestehenden Elektrode gewählt.[170]

In Abbildung 7.18 ist die Entladekurve der Testbatterie gezeigt. In dieser wurde ein phasenreiner Ti_4O_7-Monolith mit einem Ausgangsmakroporendurchmesser $d_{macro}(TiO_2)$ von 0,9 μm verwendet. Bei vergleichbaren Startmonolithen wurde nach der Reduktion ein Porendurchmesser $d_{macro}(Ti_4O_7)$ von 1,2 μm erhalten.[171]

Die Entladekurve zeigt einen für Interkalationsprozesse typischen S-förmigen Verlauf der Spannungskurve.[172] Das Ausbilden des Plateaus bei annähernd konstanter Spannung spricht gegen die Ausbildung einer separierten Lithiumverbindung wie z. B. im einfachsten Fall ohne zusätzliche Nebenreaktionen die Abscheidung von metallischen Lithium auf der Ti_4O_7-Oberfläche (vgl. Abb. 7.19a). In diesem Fall wäre eine vertikale Stufe in der Kurve zu erwarten anstatt der beobachteten horizontalen Stufe.

[170] Vgl. Kundu u. a. [2015].
[171] Um keine Verunreinigungen durch das Klebeblättchen zu riskieren wurde auf die Aufnahme an exakt dieser Monolithscheibe verzichtet und stattdessen die Referenzprobe unter gleichen Bedingungen hergestellt und charakterisiert.
[172] Vgl. Billaud u. a. [1993] und Inaba u. a. [1995].

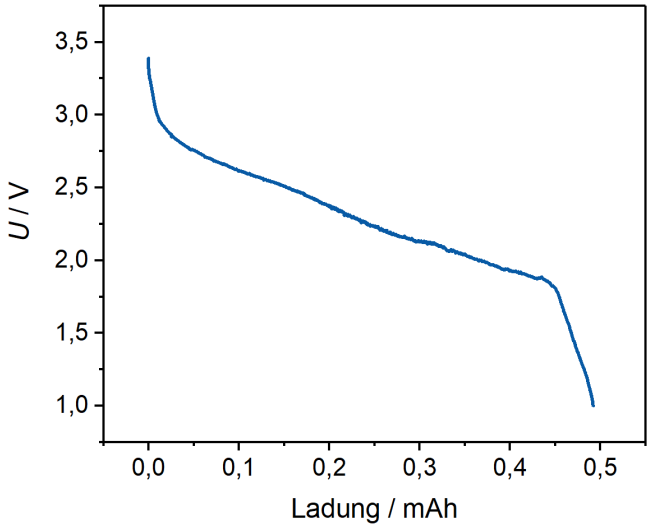


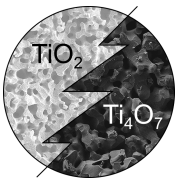
Abbildung 7.18.: Entladekurve der Ti_4O_7-Li-Metall-Testbatterie.

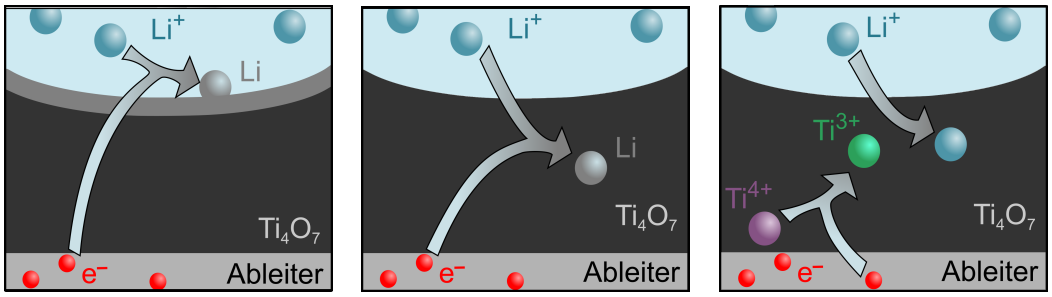
Interkalationprozesse mit Lithium sind für viele verschiedene Substanzen bekannt. In Standard-Lithium-Ionen-Akkus werden Lithium-Kationen zwischen einer graphitischen Kohlenstoffmatrix oder Lithiumtitanat und lithiumhaltigen Cobalt-Nickel-Manganoxiden mit variabler Zusammensetzung verschoben. .[173]

Ti_4O_7 enthält im Gegensatz zu diesen Verbindungen jedoch weder von sich aus bereits Lithiumionen, noch besitzt es wie Graphit eine Schichtstruktur und π-Elektronen-System, was beides begünstigend auf die Einlagerung von Fremdatomen wirkt. Durch die hohe Verzerrung der TiO_6-Oktaeder und den bereits sehr hohen Anteil an Ti^{3+}-Ionen lässt jedoch vermuten, dass eine Einlagerung als Li^+-Kation mit damit einhergehendem Wechsel der Titan-Oxidationsstufe von +IV als +III (s. Abb. 7.19c) gegeüber der Einlagerung von metallischem Lithium (s. Abb. 7.19b) bevorzugt wird. Des Weiteren wäre für die Bildung von metallischem Lithium in der Titanoxid-Matrix ebenfalls eine Spannungslinie mit vertikaler Stufe zu erwarten wie sie hier nicht beobachtet wurde.

Dafür spricht auch ein Vergleich der beteiligten Atom- bzw. Ionenradii (s. Tab. 7.6).[174] Metallisches Lithium besitzt einen im Vergleich zu den Ti-Kationen mehr

[173] Vgl. Janek u. Zeier [2016].
[174] Vgl. Lide [2005] bzw. Merck KGaA.





(a) Li-Abscheidung (b) Li-Interkalation (c) Li^+-Interkalation

Abbildung 7.19.: Die verschiedenen, möglichen Reduktionsprozesse an der Ti_4O_7-Kathode beim Entladen der Batterie.

als doppelt so großen Atomradius. In der Kristallstruktur von Ti_4O_7 sind keine Koordinationsplätze in einer annähernd ähnlichen Größe vorhanden, sodass der Einbau dieser Spezies zu erheblichen Umstrukturierungen führen würde. Lithium-Kationen hingegen besitzen einen mit den Titan-Kationen durchaus vergleichbaren Radius.

In einer Oktaederlücke (KZ=6) ist Li^+ größer als die Titan-Kationen, was diese Position unwahrscheinlich macht. Es wäre eine weitere, deutliche Verzerrung der Kristallstruktur von Nöten. Zudem sitzt Lithium in Verbindung mit Sauerstoff meist in Tetraederlücken.[175] Daher ist es am wahrscheinlichsten, dass Li^+ in einer Tetraederlücke eingebaut wird und zum Ladungsausgleich ein weiteres Ti^{4+}-Kation zu Ti^{3+} reduziert wird.

Tabelle 7.6.: Radii der Spezien.

Spezies (KZ)	**Radius / Å**
Li	1,54
Li^+ (4)	0,59
Li^+ (6)	0,76
Ti^{4+} (6)	0,61
Ti^{3+} (6)	0,67

Um den tatsächlich ablaufenden Prozess genau aufzuklären, sind weitere Untersuchungen nötig. Hauptproblem ist die Oxidationsempfindlichkeit des Lithiums, weshalb auch die vollständig entladene Batterie dauerhaft unter Luft- und Wasserausschluss gehalten werden muss, um Veränderungen der Lithiumverbindung auszuschließen. Durch den geringen Anteil werden XRD-Messungen vermutlich durch die intrinsischen Nachweisgrenzen nicht viele Informationen liefern können. Eine Rietveld-Analyse könnte jedoch ggf. vermehrte Spannungseffekte belegen.

[175] Vgl. Riedel u. Janiak [2011].

XPS-Messungen könnten die Oxidationsstufe der Lithium-Spezies liefern, was essentiell zur Bestätigung eines Mechanismus beitragen würde. Zusätzlich könnte die lokale Position des Lithiums im Kristall mittels EXAFS-Messungen ermittelt werden, wobei eine Untersuchung des XANES-Bereichs den Oxidationszustand des Lithiums bestätigen könnte. Darüber hinaus wären auch LEED-Messungen zur Bestimmung der Bindungsabstände hilfreich, da die Elektrodenreaktionen auch bei insgesamt geringen Umsatzmengen hauptsächlich die Oberflächenstruktur der Elektrode verändern werden.

7.4.3. Charakteristika der Ti$_4$O$_7$-Li-Metall-Batterie

Anhand der in Abbildung 7.18 gezeigten Messkurve lässt sich die Kapazität der Batterie durch die abgegebene Ladungsmenge bestimmen. Der Zusammenbruch der Spannung, was mit der vollständigen Entladung gleich zu setzen ist, beginnt ab einer Ladungsmenge von 0,45 mAh . Bezogen auf die eingesetzte Masse an Ti$_4$O$_7$ von 223 mg ergibt sich daraus eine spezifische Kapazität von 2,01 mAhg^{-1}.

Zum Zeitpunkt des Erreichens dieser Kapazität zeigt sich gleichzeitig der Aufbau einer großen elektrischen Kapazität. Diese liegt bei 1,09 F. Es werden somit sehr viele Ladungsträger lediglich oberflächlich gespeichert und der eigentliche Interkalationsprozess findet nicht in ausreichendem Maße statt. Während hohe Kapazitäten bei Kondensatoren für viele Anwendungen wünschenswert sind, um in kurzen Zeiträumen sehr viel Energie freisetzen zu können, sollten Batterien sehr niedrige elektrische Kapazitäten besitzen, da die Ladungsträger nicht getrennt vorliegen sollen, sondern effektiv zwischen den Halbzellen ausgetauscht werden.

Allerdings konnte diese Testbatterie wie in Abbildung 7.20 gezeigt, nicht wieder geladen werden. Nach einem rapiden Anstieg der Spannung auf ca. 3,75 V wurde ein Grenzwert erreicht, der auch nach langem Warten nicht überschritten wurde. Die definierte Spannung von 4 V urde nicht mehr erreicht. Dass es sich dabei jedoch um einen Einzelfall handelte, zeigten die Messungen an anderen Proben.

Zur Untersuchung der Ursache wurde daher unter Ar-Atmosphäre der Elektrolyt abgelassen und eine REM-Aufnahme der Probe gemacht. In dieser zu sehen ist, dass der Aufbau der Batterie beschädigt wurde (s. Abb. 7.21). Der Separator wurde zerstört und konnte daher die beiden Halbzellen nicht mehr voneinander Trennen.

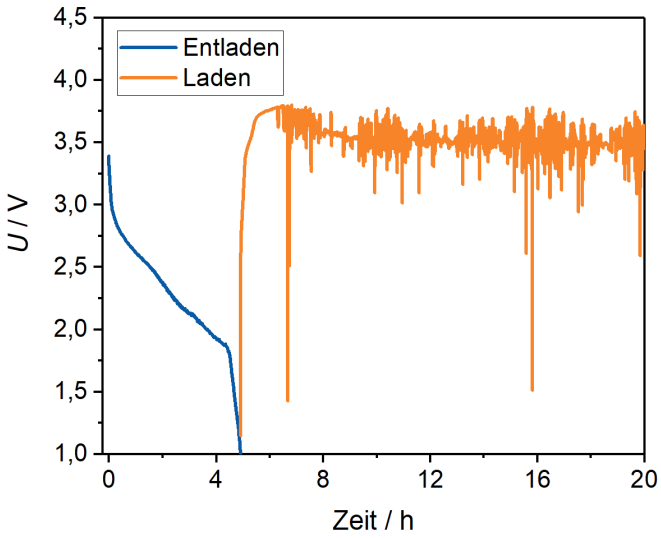
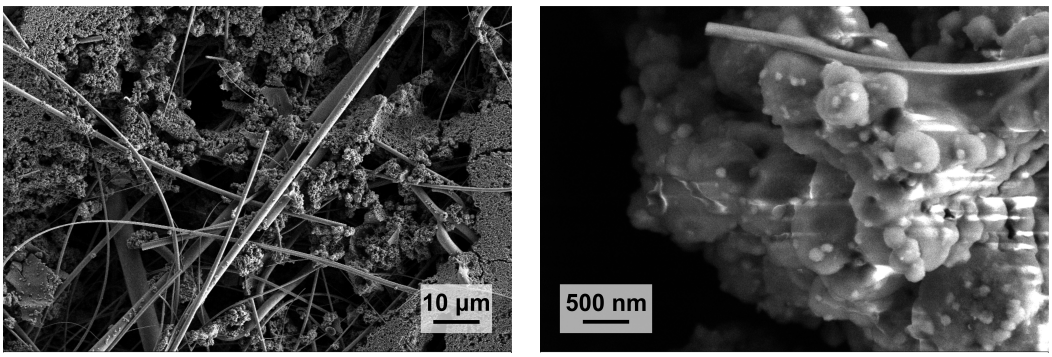


Abbildung 7.20.: Entladekurve der Ti_4O_7-Li-Metall-Testbatterie mit anschließend unvollständiger Ladekurve.

Faser- und Materialreste liegen ungeordnet vor. Ob dieser Schaden durch die Tiefenentladung oder trotz Vorsichtsmaßnahmen durch den Transport verursacht wurde, konnte nicht geklärt werden.



(a) (b)

Abbildung 7.21.: SEM-Aufnahme der ersten Ti_4O_7-Testbatterie nach dem versuchten Laden mit zerstörtem Separator (a) und heterogener Substanzzusammensetzung (b).

Zusätzlich ist zu erkennen, dass ein heterogenes Materialgemisch vorliegt. Von dem dunkleren Untergrund hebt sich ein heller erscheinendes Material ab, welches aus 60-

150 nm großen, runden Partikeln besteht. Davon ausgehend, dass der dunklere Hintergrund Ti_4O_7 ist, für das aufgrund der dichteren Kristallstruktur eine geringfügig höhere Austrittsarbeit als die 4,34 eV von TiO_2 zu erwarten ist,[176] ist davon auszugehen, dass die gebildeten Partikel aus Lithium bestehen, das eine Austrittsarbeit von nur 2,93 eV[177] besitzt, und somit im Elektronenmikroskop heller dargestellt wird.

Es konnte sich somit metallisches Lithium überall in der Batterie abscheiden und nicht nur wie beim Ladevorgang gedacht an der Lithium-Elektrode. Dadurch war ein weiteres Zyklisieren der Zelle nicht möglich. Ähnliche Effekte treten auch bei anderen Batterietypen wie dem Bleiakkumulator, in denen eine Elektrode beim Entladen aufgelöst wird, bei einer sogenannten Tiefenentladung auf. Daher gilt auch für die in dieser Arbeit untersuchten Testbatterien, dass das vollständige Entladen vermieden werden muss. Effektiv beträgt bei einem Sicherheitspuffer von 10 % die wiedernutzbare Kapazität der Batterie somit ca. 1,8 $mAhg^{-1}$.

7.4.4. Vergleich mit Literaturwerten

Vergleicht man den Wert von 1,8 $mAhg^{-1}$ mit den von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Linda Nazar [178] ermittelten Werte für die Lithium-Sauerstoff-Batterie mit Ti_4O_7-NP-Elektrode, zeigt sich das enorme Ausbaupotential der Testbatterie.

Nazar *et al.* erzielten mit ihrem System unter vergleichbaren Messbedingungen beim Entladen eine auf die eingesetzte Menge an Ti_4O_7 von etwa 3 mg bezogene Kapazität von 600 $mAhg^{-1}$. Bei der Verwendung der gleichen Elektrodenmaterialien ist dieser Wert somit deutlich höher als der in dieser Arbeit erreichte Wert. Als Bindemittel (10 $\%_m$) wurde bei der Elektrodenherstellung Polytetrafluoroethylen (kurz: PTFE) verwendet. Ein direkter Vergleich der beiden Ti_4O_7-Materialien ist in Tabelle 7.7 wiedergegeben.

Beim Vergleich der beiden Arbeiten zeigen sich vor allem enorme Unterschiede in den verwendeten Massen und der Oberfläche der Ti_4O_7-Materialien. Es ist davon auszugehen, dass auch geringere Massen des Ti_4O_7-Monolithen in dieser Arbeit ähnlich gute Resultate geliefert hätten. Durch den gefundenen Interkalations-Mechanismus

[176] Vgl. Kashiwaya u. a. [2018].
[177] Vgl. Lide [2005].
[178] Vgl. Kundu u. a. [2015].

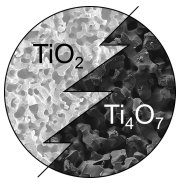


Tabelle 7.7.: Vergleich der Ti_4O_7-Proben aus der Arbeit von Nazar *et al.* und aus dieser Arbeit.

Messgröße	Nazar *et al.*	diese Arbeit
$m(Ti_4O_7)$	3 mg	223 mg
Morphologie	NP	Monolith
Bindemittel	PTFE (10 $\%_m$)	keines
S_{BET}	180 m^2/g	< 1 m^2/g
Porensystem	Mesoporen	Makroporen
V_{pore}	0,3 cm^3/g	0,1 cm^3/g
σ	5 S/cm	5930 S/cm
Batterietyp	Li–O_2	Li-Metall
Kapazität	600 mAh/g	1,8 mAh/g

muss davon ausgegangen werden, dass nicht die gesamte Masse des Monolithen zur Kapazität beitragen konnte, sondern lediglich der Bereich der Porenoberflächen interkaliert wurde. Daraus folgt, dass Monolithe mit dünneren Wandstrukturen tendenziell höhere Kapazitäten liefern können. Durch die Sintereffekte war es jedoch nicht möglich, dünnere Porenwände mit der verwendeten Reduktionsmethode zu erhalten.

Die Ti_4O_7-NP besitzen außerdem eine deutlich höhere Oberfläche als die Monolithe, was als Elektrode mehr Reaktionszentren bietet. Dafür müssen sie jedoch als Paste erst zu einer Elektrode präpariert werden, was analog zu den in dieser Arbeit untersuchten, pulverförmigen Proben die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu den Monolithen deutlich verringert. Trotzdem scheint die Leitfähigkeit ausreichend zu sein, um eine effektive Bildung des Li_2O_2 beim Entladen zu gewährleisten.

Der Aufbau einer Lithium-Sauerstoff-Batterie scheint außerdem Vorteile gegenüber der Lithium-Metall-Batterie, in der die Interkalation der Li^+-Kationen in das Ti_4O_7 erfolgen muss, zu besitzen. Außerdem sollte sich eine Erhöhung der Oberfläche sehr vorteilhaft auf die Elektrodeneigenschaften auswirken. Durch die hohen Reduktionstemperaturen konnten jedoch selbst vergrößerte Mesoporen der TiO_2-Startmonolithen nicht erhalten werden.

7.4.5. Test der Langzeitstabilität

Um die negativen Effekte der Tiefenentladung zu vermeiden, senkten Nazar *et al.* für das Durchfahren mehrere Zyklen die entnommene Ladung auf 1,0 mAh. Dies entspricht bei einer Stromstärke von 200 μA noch einer gewichtsbezogenen Kapazität von etwa 294 mAhg^{-1}. Diese Kapazität sank jedoch während der ersten fünf Zyklen auf etwa 198 mAhg^{-1}, was einem Abfall um 33 % entspricht. Mögliche Ursachen wurden nicht diskutiert, jedoch deuten die kontinuierlichen Änderungen sowohl in der Lade- als auch der Entladekurve auf morphologische oder chemische Änderungen durch z. B. Nebenreaktionen hin.

Daher wurde auch in dieser Arbeit der Einfluss des Durchlaufens mehrerer Zyklen untersucht. Auch hier wurde die entnommene Kapazität zur Vermeidung von Tiefenentladung verringert. In Abbildung 7.22 sind die ersten 100 Zyklen einer neu präparierten Batterie gezeigt. Dabei wurde der gleiche TiO$_2$-Monolith als Startmaterial verwendet wie in den bisher gezeigte Kurven, der ebenfalls zu phasenreinem Ti$_4$O$_7$ reduziert wurde, um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Der erste Zyklus einer Batterie ist zusätzlich durch präparative Effekte beeinflusst, weshalb dieser wenig vergleichbar ist. Im Anschluss an diesen wird ein sehr regelmäßiger Verlauf erhalten. Eine Ausnahme bildet der 80. Zyklus, bei dem während des Ladens die Spannung kurz zusammen brach. Dies kann wie bereits gezeigt durch Beschädigungen am Aufbau der Batterie auftreten. Da nach etwa 1,5 Stunden jedoch wieder der normale Kurvenverlauf einsetzte und die Batterie auf 4 V aufgeladen werden konnte, ist eine Störung am Messaufbau die wahrscheinlichere Ursache. Nach diesem Zyklus konnte die Batterie unverändert weiter zyklisiert werden, sodass kein bleibender Schaden entstand.

Für eine genauere Analyse der Kurvenverläufe wurden in Abbildung 7.23 die Entlade- und Ladekurven verschiedener Zyklen dargestellt. Durch die konstant auf 100 mA eingestellte Stromstärke ist die benötigte Zeit direkt proportional zur der Kapazität der Batterie.

Während nach dem ersten Zyklus ein Kapazitätsverlust beobachtet wurde, zeigen sowohl die Entlade- als auch die Ladekurven, dass sich die Kapazität der Batterie mit steigender Zyklenzahl erhöht. Somit ist nicht nur eine hohe Funktionsdauer der Batterie zu erwarten, sondern auch eine über die Lebensdauer betrachtet sehr geringer Kapazitätsverringerung.

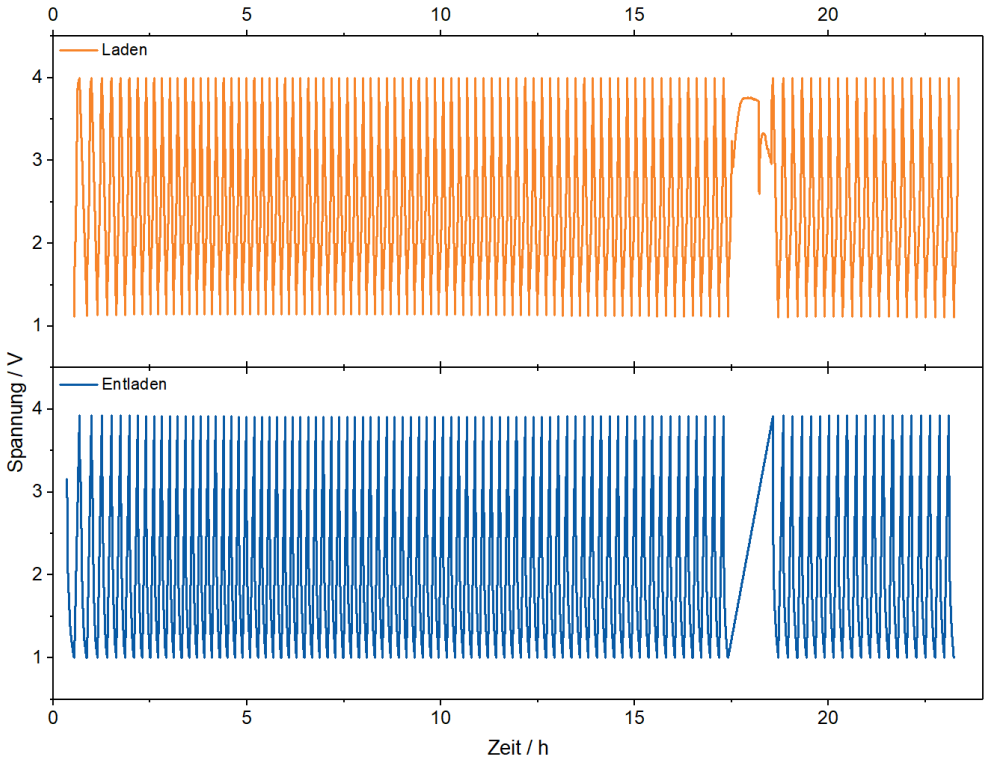


Abbildung 7.22.: Entlade- und Ladekurven einer Testbatterie während der ersten 100 Zyklen.

Für Anwendungen, in denen nur geringe Ströme benötigt werden, ein Wechsel der Batterie jedoch technisch herausfordernd ist, bietet eine solche Li-Ti_4O_7-Batterie somit eine gute Alternative zu bestehenden Batterietypen. Durch die gute Wiederaufladbarkeit bei geringen Kapazitätseinbußen kann eine hohe Lebensdauer erreicht werden. Ein Beispiel für eine solche Anwendung wären Hörgeräte.

7.4.6. Einfluss der Phasenzusammensetzung

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit haben bereits gezeigt, dass die höheren Homologen der Suboxide geringe Leitwerte besitzen, was grundsätzlich negative Auswirkungen auf die Eigenschaften als Elektrodenmaterial hat. In dem Vergleich der Ti_4O_7-Li-Batterie mit der Literatur hat sich jedoch gezeigt, dass trotz geringerer

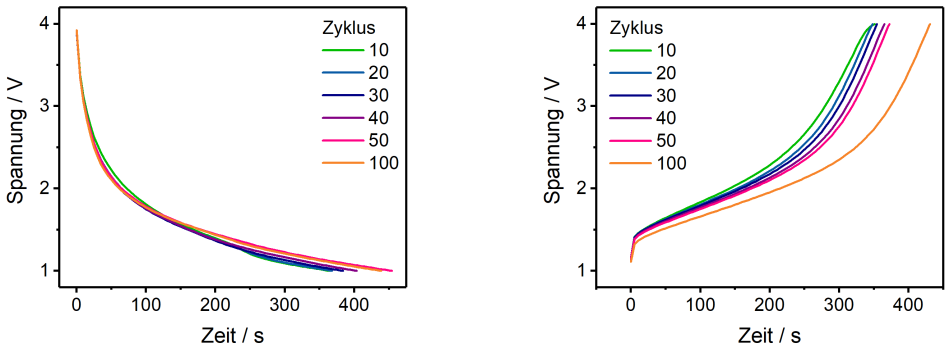


Abbildung 7.23.: Vergleich der Entlade- (a) und Ladekurven (b) der verschiedenen Zyklen.

Leitfähigkeit die Literaturdaten höhere Kapazitäten lieferten. Um zu zeigen, dass Ti_4O_7 trotzdem gegenüber den anderen Suboxiden Vorteile besitzt, wurde eine Testbatterie mit einem nicht vollständig reduzierten Monolithen als Elektrode gebaut.

Durch Erhöhen der Monolithmasse wurde bei der Reduktion ein Monolith aus Ti_6O_{11} erhalten. Die Morphologie ist dabei vergleichbar zu der des bisher gezeigten Ti_4O_7-Monolithen. Unterschiede können daher primär auf die Phasenzusammensetzung zurück geführt werden. In Abbildung 7.24 sind die Entladekurven im Vergleich gezeigt.

Die Batterie mit Ti_6O_{13} als Elektrode erreicht bereits bei 96 μAh die untere Zyklisiergrenze von 1,0 V, wobei sich das Plateau noch nicht vollständig ausgebildet hat. Die maximale Kapazität konnte daher nicht bestimmt werden. Der deutlich schnellere Spannungsverlust im Vergleich mit Ti_4O_7-Elektrode zeigt jedoch, dass die Batterie weniger leistungsstark ist.

Ausgehend von der Annahme, dass die Li^+-Kationen in die Scherstruktur eingebaut werden, leitet sich daraus eine Begünstigung der Interkalation durch die Strukturverzerrung ab, da in Ti_6O_{11} weniger Scherebenen vorliegen und die Struktur somit weniger verzerrt ist als in Ti_4O_7. Auch wenn die Phasenreinheit in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit eine untergeordnete Rolle spielt, besitzt Ti_4O_7 eine vorteilhafte Struktur im Vergleich mit den anderen Suboxiden.

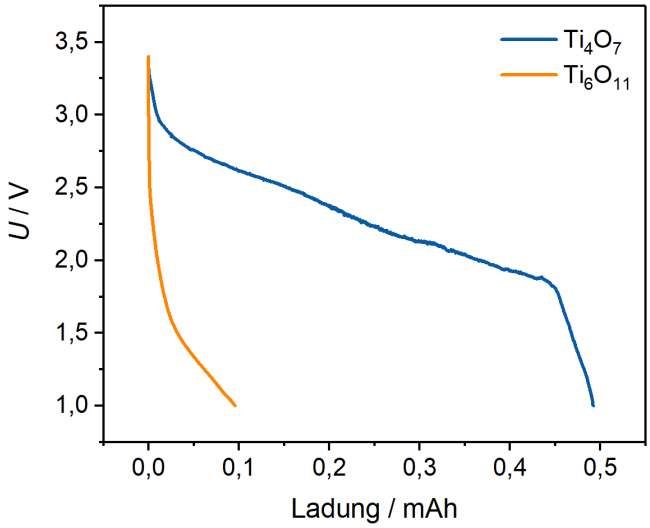


Abbildung 7.24.: Vergleich der Entladekurven mit Ti_4O_7 bzw. Ti_6O_{11} als Elektrodenmaterial.

7.4.7. Einfluss der verschiedenen Monolithstrukturen

Zuletzt wurde noch der Einfluss der Monolithstruktur auf die Batterieeigenschaften untersucht. Auch hier zeigten die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit keinen eindeutigen Trend, sodass eine Optimierung der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche ohne Leitungsverluste möglich ist.

Die Probemessungen mit Gasströmen zeigten dabei, dass das Porenvolumen im Durchfluss keinen Einfluss hat, wohingegen große Makroporendurchmesser tendenziell negative Auswirkungen besitzen. Da in der Batterie jedoch nicht der Fluss des Elektrolyten sondern Diffusions-Effekte den Massentransport ausmachen, lassen sich diese Ergebnisse nicht direkt übertragen. Trotzdem werden für geringe Makroporendurchmesser bessere Eigenschaften erwartet, da der Diffusionsweg zur Grenzfläche geringer ist und bei gleicher Porosität mehr Elektrodenoberfläche zur Verfügung steht.

Für die Untersuchung wurden zwei phasenreine Ti_4O_7-Monolithe als Elektroden verwendet, deren Morphologie sich durch die unterschiedlichen Ausgangsmonolithe maßgeblich unterscheiden. Während ein Monolith mit einem Makroporendurchmes-

ser von 1,2 μm an der unteren Grenze der durch die Hochtemperaturbehandlung möglichen Porenstruktur lag, besaß die zweite Probe mit 3,8 μm deutlich größere Poren. Entsprechend unterschieden sich auch die Wandstärken mit 1,3 μm bzw. 2,9 μm. In Abbildung 7.25 sind die beiden Entladekurven dargestellt.

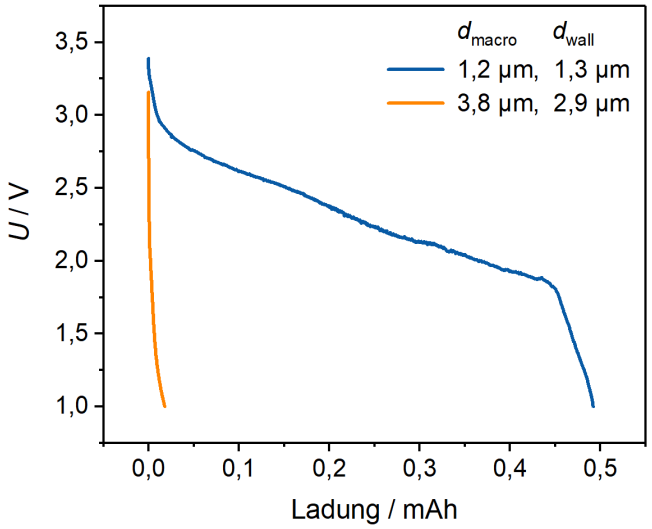
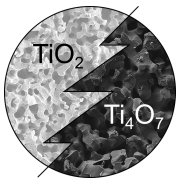


Abbildung 7.25.: Entladekurve der Ti$_4$O$_7$-Li-Metall-Testbatterie.

Der direkte Vergleich zeigt, dass die Ti$_4$O$_7$-Elektrode mit größeren Strukturen einen deutlich stärkeren Spannungsabfall zeigt. Bereits nach einer Kapazitätentnahme von 18 μAh wurde die Zyklisiergrenze erreicht. Die Ausbildung eines Plateaus ist nur ansatzweise erkennbar. Da auch diese Probe mehrfach entladen und geladen werden konnte, kann ein Präparationsfehler jedoch ausgeschlossen werden.

Kleinere Makroporendurchmesser wirken sich somit begünstigend auf die Kapazität der Batterie aus. Es ist davon auszugehen, dass noch kleinere Poren die Kapazität weiter steigern können. Durch den in dieser Arbeit gewählten Herstellungsprozess bei 1200 °C ließen sich jedoch keine kleineren Makroporen synthetisieren.

Weitere Untersuchungen inbesondere mit erhöhter Probenzahl können aufklären, ob diese Kapazitätzunahme rein auf die zur Verfügung stehenden Oberfläche liegt oder ob weitere Faktoren wie der Diffusionsweg relevante Einflüsse besitzen.



7.5. Kapitelzusammenfassung

Die Untersuchungen der chemischen Stabilität haben gezeigt, dass die hergestellten TiO_2-Monolithe auch in extremen pH-Bereichen ihre Porenstruktur nicht ändern. Dies macht sie zu einer guten Alternative für viele Anwendungen, in denen Silica-Monolithe nicht hinreichend stabil sind. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass Ti_4O_7 sowohl thermisch als auch elektrochemisch eine hinreichend hohe Stabilität aufweist, um für elektrochemischen Anwendungen ein hohes Potential zu zeigen.

Die Durchflusseigenschaften wurden anhand der TiO_2-Monolithe und einem Ar-Fluss getestet. Die chemische Natur ist dabei zweitrangig, da der Gastransport in den Makroporen nicht durch Materialwechselwirkungen bestimmt wird. Es zeigte sich, dass der Durchmesser der Makroporen den resultierenden Gasstrom beeinflusst, wobei ein optimaler Fluss bei Poren im Bereich von 200 nm bis 700 nm gefunden wurde.

Hingegen zeigten die Messungen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, dass die Porenstruktur keinen direkten Einfluss hat. Stattdessen ist es von entscheidender Bedeutung, dass insbesondere kein Ti_3O_5 als Nebenphase vorliegt, wohingegen geringe Mengen Ti_5O_9 die Leitfähigkeit nur geringfügig erniedrigen. Die für die Monolithe als Stück gemessenen Werte von 5930 S/cm lagen deutlich über denen der NP- oder NF-basierten Ti_4O_7-Proben und auch über den bisher in der Literatur geführten Werte, die ebenfalls auf pulverförmigen Proben beruhen. Für die Herstellung eines optimierten Elektrodenmaterials ist die Startmorphologie somit von entscheidender Bedeutung.

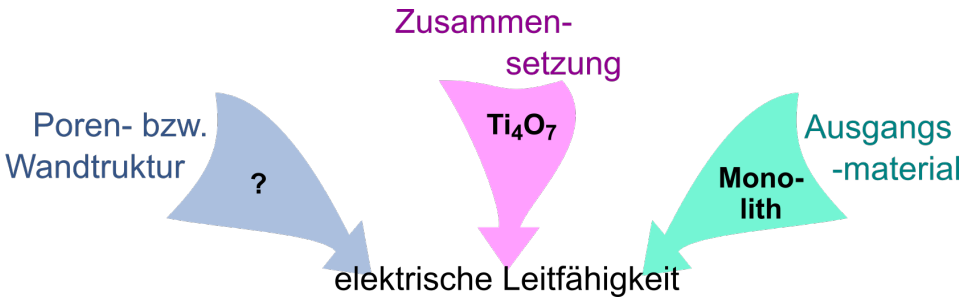
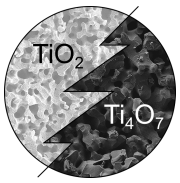


Abbildung 7.26.: Einflussgrößen der elektrischen Leitfähigkeit mit jeweils am optimalen Parameter.

Dabei konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Ti_4O_7-Monolithe in Li-Metall-Batterien als Gegenelektrode verwendet werden können und sehr gute Zyklenstabilitäten erreicht wurden. Die als Testaufbau gewählte Batterie beruht wahrscheinlich auf der Interkalation von Li^+-Kationen in die Scherebenen, weshalb Ti_4O_7 unabhängig von der erhöhten Leitfähigkeit Vorteile gegenüber den anderen Suboxiden besitzt.

Die erzielte Kapazität war mit 2 mAh/g vergleichsweise gering, was daraufhin deutet, dass die Interkalation nur oberflächlich stattfindet mangels geeigneter Kanäle für die Ionen in der Kristallstruktur. Eine Optimierungsmöglichkeit ist somit das Aufbrechen der Monolithstruktur zur Erhöhung der für die Interkalation zur Verfügung stehenden Oberfläche, wobei der damit einhergehende Verlust an Leitfähigkeit beachtet werden muss. Um dies zu umgehen, könnte alternativ eine Schicht für die Interkalation auf die Porenwände aufgetragen werden. Dadurch würde die hohe Leitfähigkeit optimal genutzt werden und gleichzeitig die Kapazität zur Speicherung der Li^+-Kationen erhöht werden.

Wenn die Kapazität durch solche Optimierung entsprechend gesteigert wurde, bietet dieser Batterietyp eine aus wenigen Elementen aufgebaute, über hohe Zyklenzahlen stabile Stromquelle mit geringen Ladungsverlusten, was für viele moderne Anwendungen von entscheidender Bedeutung ist.



8. Zusammenfassung und Ausblick

Das eingangs formulierte Ziel der Synthese von phasenreinem Ti_4O_7 und der Untersuchung verschiedener Materialstrukturen auf dessen Eigenschaften wurde erreicht.

Durch die gründliche Untersuchung des Synthesemechanismus der gewählten TiO_2-Monolithsynthese konnte die Meso- und Makroporenstruktur unabhängig voneinander in einem breiten Größenbereich von 6 nm bis 26 nm bzw. 100 nm bis 15 μm variiert werden. Dabei wurden zudem Fehler in dem bisher veröffentlichten Synthesemechanismus korrigiert.

Durch die Untersuchungen an TiO_2-NP als Modellsubstanzen konnte der Reduktionsprozess von TiO_2 zu Ti_4O_7 näher beleuchtet werden, sodass für verschiedene TiO_2-NP sowie NF und Monolithe optimale Reduktionsparameter zum Erhalten von Ti_4O_7 ohne Nebenphasen gefunden wurden. Dabei spielen vor allem das Sinterverhalten der verschiedenen Morphologien und bei Monolithen der Makroporendurchmesser entscheidende Rollen. Für Monolithe kann zudem die Porenstruktur des Ti_4O_7 gezielt durch die Auswahl der Ausgangsstruktur eingestellt werden. Die gefundenen, empirischen Zusammenhänge sollten in weiterführenden Untersuchung weiter konkretisiert und durch theoretische Betrachtungen verifiziert werden.

Mittels Rietveld-Verfeinerungen konnten Nebenphasen an Ti_3O_5 oder Ti_5O_9 auch in geringen Mengen analysiert werden, wohingegen spektroskopische Untersuchungsmethoden wenig phasenspezifische Informationen lieferten. Die Kombination mit Sputter-Aufbauten oder Messungen im Tieftemperaturbereich könnten ggf. bessere Ergebnisse liefern. Die Temperatur- und elektrochemische Beständigkeit des Ti_4O_7 ist für viele potentielle Anwendungen in einem ausreichenden hohen Bereich. Untersuchungen des Durchflussverhaltens anhand von Gasmessungen zeigten zudem, dass die Makroporenstruktur maßgeblichen Einfluss auswirkt.

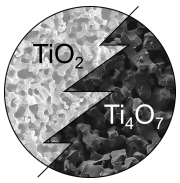
Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zeigten sich die Vorteile der monolithischen Ti_4O_7-Proben gegenüber den Pulverproben aus NP oder NF. Zum einen

vereinfachte die hohe mechanische Stabilität der Monolithe den Messaufbau, zum anderen wurden deutlich höhere Leitwerte erhalten. Mit bis zu 5930 S/cm wurden deutlich höhere Leitfähigkeiten als bisher in der Literatur veröffentlicht erhalten, wohingegen die Werte der pulverförmigen Proben durchaus im Bereich der Literaturwerte liegen. Nebenphasen verringern die Leitfähigkeit, wobei insbesondere eine zu starke Reduktion mit Bildung von Ti_3O_5 zu vermeiden ist. Durch Optimieren der Presslinge könnten die Leitfähigkeiten verbessert werden. Auch die Kombination mit anderen Substanzen zur Verbesserung der Korngrenzen könnte eine Verbesserung bringen, wobei dann in der Anwendung als Elektrode wiederum verschiedene Einflüsse berücksichtigt werden müssen.

Die als erstes Testmodell gewählte Li-Metall-Batterie mit Ti_4O_7-Monolithen als negative Elektrode bewies, dass eine solche Batterie grundsätzlich funktioniert, und erzielte eine Kapazität von 1,8 $mAhg^{-1}$ bezogen auf eingesetzte Masse Ti_4O_7. Die Messung lassen auf einen Interkalationsprozess der Li^+-Kationen schließen, sodass anzunehmen ist, dass lediglich ein sehr geringen Anteil der Elektrode effektiv genutzt wurde. Die hohe elektrische Leitfähigkeit spielt somit in der Anwendung eine untergeordnete Rolle, allerdings besitzt Ti_4O_7 durch die höhere Anzahl an Scherebenen trotzdem Vorteile. Durch Kombination des Ti_4O_7-Monolithen mit einem für die Interkalation günstigeren Material oder durch Erhöhung der zur Verfügung stehenden Oberfläche z. B. durch eine weitere Verringerung der Porendurchmesser sind daher deutliche Steigerungen der Kapazität zu erwarten. Durch die guten Durchflusseigenschaften der Monolithen ließen sich solche Modifikationen einfach implementieren.

Durch die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse lassen sich zukünftig mehr Ausgangsmaterialien gezielt zu phasenreinem Ti_4O_7 reduzieren. Die erhaltene Struktur und Eigenschaften sind dabei von dem gewählten Startmaterial abhängig, was unterschiedliche Angaben in der Literatur erklärt und eine ausfürliche Charakterisierung der Materialien zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit verschiedener Proben bedingt. Phasenreine Ti_4O_7-Proben besitzen insbesondere in monolithischer Form sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten und sind somit nicht nur für den Einsatz als Batterieelektroden sehr interessant.

Als nächster Schritt bietet sich auf Grundlage des erbrachten *Proof of Concecpt* die Optimierung einer Ti_4O_7-Elektrode zur Interkalation von Li^+-Kationen durch z. B. das Aufbringen von nanoskaligen Ti_4O_7-NP auf die Porenwände eines Ti_4O_7-Monolithen an.



Selbstständigkeitserklärung

Ich, Giuliana Beck, versichere hiermit, dass ich meine Dissertation mit dem Thema

> *TiO_2-Monolithe mit einstellbarer Porenstruktur als Ausgangsmaterial für optimierte Ti_4O_7-Elektrodenmaterialien*

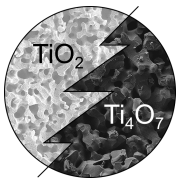
selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, wobei ich alle wörtlichen und sinngemäßen Zitate als solche gekennzeichnet habe. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Bei den von mir durchgeführten und in der Thesis erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der 'Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis' niedergelegt sind, eingehalten. Ich stimme einer Überprüfung der Thesis mittels Anti-Plagiatssoftware gemäß §25 Abs. 6 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge zu.

Mir ist bekannt, dass ich meine Dissertation zusammen mit dieser Erklärung fristgemäß nach Vergabe des Themas in dreifacher Ausfertigung und gebunden im Prüfungsamt der Justus-Liebig-Universität abzugeben oder spätestens mit dem Poststempel des Tages, an dem die Frist abläuft, zu senden habe.

Bad Hersfeld, den 23. Februar 2020

Giuliana Beck



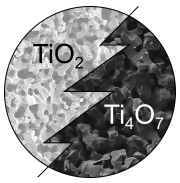
Abkürzungsverzeichnis

Physikalische Größen und Einheiten

Größe		**Einheit**	
Zeichen	Name	Symbol	Name
T	Temperatur	K, °C	Kelvin, Grad Celsius
t	Zeit	s, h	Sekunde, Stunde
I	Stromstärke	A	Ampère
n	Stoffmenge	mol	Mol
m	Masse	kg	Kilogramm
l	Länge	1 m = 10^{10} Å	Meter, Ångström
V	Volumen	1 m^3=10^3 L	Liter
p	Druck	1 $\frac{N}{m^2}$ = 1 Pa	Pascal
ν	Frequenz	$\frac{1}{s}$ =Hz	Hertz
c	Konzentration	$\frac{mol}{L}$, %	Mol pro Liter, Prozent
P	Leistung	$\frac{J}{s}$ =W	Watt
U	Spannung	V	Volt
R	elek. Widerstand	Ω	Ohm
ρ	spez. elek. Widerstand	$\frac{\Omega}{m}$	Ohm mal Meter
G	elek. Leitwert	S	Siemens
σ	elek. Leitfähigkeit	$\frac{S}{m}$	Siemens pro Meter

Chemische Begriffe

NP	Nanopartikel
NF	Nanofaser
Mono	Monolith
PEO	Polyethylenoxid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
EAA	Ethylacetoacetat
PTFE	Polytetrafluoroethylen
Pr	Propyl-Rest
^{i}Pr	iso-Propyl-Rest
Et	Ethyl-Rest
Bu	Butyl-Rest
MIM	3-Methylimidazolium-Rest
EC	Ethylencarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
BG	Bandlücke
VB	Valenzband
CB	Leitungsband
LM	Lösenmittel
LMT	Lösemitteltausch
SSB	Feststoffbatterie
DN	Donorzahl
Lsg.	Lösung
d_{macro}	Makroporendurchmesser
d_{meso}	Mesoporendurchmesser
V_{macro}	Makroporenvolumen
V_{meso}	Mesoporenvolumen
V_{pore}	gesamtes Porenvolumen
d_{cryst}	Kristallitdurchmesser
entmin.	entmineralisiert
calc	calciniert
un	nicht calciniert
vLMT	entnommen vor dem LMT

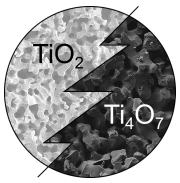


Methoden und Gerätschaften

XRD	Röntgendiffraktometrie
REM oder SEM	Rasterelektronenmikroskop
MIP	Quecksilberporosimetrie
TGA	thermogravimetrische Analyse
UV	ultraviolette Strahlung
Vis	sichtbares Licht
IR	Infrarotstrahlung
CV	Cyclovoltametrie
EIS	Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
UPLC	Ultrahochleistungsflüssigchromatographie
TGA	thermo-gravimetrische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
NMR	Kernspinresonanz
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
XAS	Röntgenabsorptions-Spektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie
BET	Brunauer, Emmett, Teller
NLDFT	Nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie
COD	Crystallographc Open Database
CIF	Crystallographic Information File
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MW	Molekulargewicht
EXAFS	Analysemethode der Feinstruktur mittels XAS
XANES (NEXAFS)	Analysemethode der Elektronenzustände mittels XAS
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
sccm	Standardmilliliter pro Minute
rpm	Umdrehungen pro Minute
a. u.	willkürliche Einheit
NHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
KZ	Koordinationszahl

Sonstiges

vgl.	vergleiche
s.	siehe
Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
Gl.	Gleichung
Abs.	Abschnitt
evtl.	eventuell
bzw.	beziehungsweise
z. B.	zum Beispiel
et al.	und weitere



Abbildungsverzeichnis

1.1. Entwicklung des Anteils erneuerbarer Energien an der Stromgewinnung in Deutschland. . . . 1
1.2. Aufschlüsselung der Stromgewinnung aus erneuerbaren Energien nach verwendeter Technik. . . . 2
1.3. Stromerzeugung und Stromverbrauch am 5. und 6. März 2018 in Deutschland. . . . 3
1.4. Schematische Darstellung der Speicherung der temporär schwankenden, regenerativ erzeugten Strommengen in Batterien als Smart Grid. 3

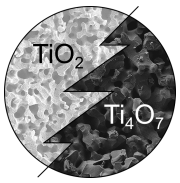
2.1. Schematische Darstellung der Entwicklung der Monolithstruktur. . . 13
2.2. Foto von Arne Magnéli. . . . 14
2.3. Überblick über literaturbekannte Scherstrukturen. . . . 16
2.4. Bildung einer (121)-Scherstruktur zur Vermeidung von Ladungsvakanzen (in rot dargestellt) in der Rutil-Struktur. . . . 17
2.5. Zusammensetzungen der einzelnen Suboxide. . . . 17
2.6. Phasendiagramm des Ti–O-Systems. . . . 18
2.7. Schematische Darstellung der kristallographischen Scherung in Ti_4O_7. O^{2-} in rot (a) bzw. grau (b), $Ti^{3+/4+}$ in gelb, orange, grün und blau. 19
2.8. Einheitszelle von Ti_4O_7. . . . 20
2.9. Zitationsreport der Publikationen zu Ti_4O_7. Der orange Balken zeigt eine Hochrechnung für das Jahresende 2018. . . . 22
2.10. Elektrische Leitfähigkeiten der verschiedenen Suboxide der Ti_nO_{2n-1}-Reihe. . . . 23
2.11. Reflexpositionen der verschiedenen Ti_nO_{2n-1} Suboxide laut der Referenzen. . . . 33

3.1. Oktaedrische Koordinationsspäre (a) und korrespondierende Ligandenfeldaufspaltung (b). . . . 35

3.2. Darstellung der auf den Achsen liegenden e_g- (oben) und dazwischen liegenden t_{2g}-Obitale (unten). . . . 36
3.3. Schematischer Ablauf des Sol-Gel-Prozesses. . . . 38
3.4. Die grundliegenden Reaktionen des Sol-Gel-Prozesses am Beispiel von $Ti(OPr)_4$ 39
3.5. Phasendiagramm mit Mischungslücke (oben), sowie der Verlauf der freie Enthalpie bei der Temperatur T_1. . . . 40
3.6. Reaktionsgleichung der Reduktion von TiO_2 zu Ti_4O_7 mit H_2 als Reduktionsmittel. . . . 41

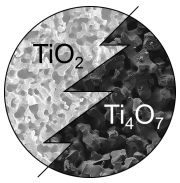
4.1. Typische Makroporenverteilung und die mittels verschiedener Methoden ermittelten Angaben zum Porendurchmesser. . . . 49
4.2. Darstellung der ermittelten Wandstärke d_{wall}, sowie die Verteilungskurven in Abhängigkeit der gewählten Messpunktanzahl. . . . 52
4.3. Abhängig von der Porosität P und dem Leiterquerschnitt ergeben sich verschiedene Widerstände. . . . 53

5.1. Schematische Darstellung der Monolith-Synthese mit Fotos der einzelnen Schritte. . . . 56
5.2. Struktur des Komplexes. . . . 56
5.3. Teilweise kondensiertes Netzwerk. . . . 57
5.4. Abbaureaktionen von EAA. . . . 57
5.5. Analyse des Calcinierungsprozesses. (a) TGA-Daten eines uncalcinierten Monolithen. (b) MS-Signale von H_2O und CO_2 bzw. N_2O während der Calcinierung. . . . 58
5.6. Untersuchung der Porenentwicklung 60
5.7. Schematische Darstellung der Porenentwicklung 61
5.8. Aufbau der Ti-reichen Phase aus mit Liganden umgegebenen Nanokristallen. . . . 62
5.9. Fotos verschiedener Monolithformen. . . . 62
5.10. Untersuchung der Phasenzusammensetzung mittels XRD (a) und Raman (b). . . . 63
5.11. MIP-Daten des Standard-Monolithen. . . . 64
5.12. SEM-Bilder der typischen Skelettstruktur der Makroporen mit durch die Mesoporen bedingter rauer Oberfläche. . . . 65
5.13. Hystheresescan der Isothermen. . . . 66



5.14. Untersuchung der Mesoporestruktur: (a) N_2-Isotherme und (b) Mesoporenverteilung anhand von NLDFT-Auswertungen. 67
5.15. Vergleich der ermittelten Porverteilungen für die verschiedenen Adsorbate und analysierten Isothermenzweige. 68
5.16. Veränderung der Kristall- und Porenstruktur mit Erhöhung der Calcinierungstemperatur. 69
5.17. Wassersorptionsmessungen der bei verschiedenen Temperaturen calcinierten Monolithe. 70
5.18. Auswertung der Wassersorptionsisothermen 72
5.19. Kondensation benachbarter Titanol-Gruppen. 72
5.20. Reproduzierbarkeit des Makroporendurchmessers in Abhängigkeit vom verwendeten Wasserbad (a) und der gewählten Befestigung darin (b). 74
5.21. Einfluss der Schrittanzahl (a) und der verwendeten Lösemittelmegen (b) im LMT. 75
5.22. MIP-Daten von verschiedenen Positionen in einem Monolithen (in verschiedenen Blautönen) und eines Monolithen aus demselben Sol-Ansatz. 76
5.23. Verteildung der erhaltenen Makroporendurchmesser ohne und mit Verwendung von Kolbenhubpipetten. 77
5.24. Untersuchung der Porenveränderungen nach drei Jahren. (a) MIP Daten zeigen keine Veränderung der Porenstruktur. (b) Physisorptionsmessungen bestätigen keine Verschiebung von d_{meso}. 78
5.25. Keto-Enol-Tautormerie von EAA. 79
5.26. ^{1}H-NMR: EAA 80
5.27. ^{13}C-NMR: EAA 81
5.28. HSQC: EAA 81
5.29. Die untersuchten Einflüsse auf die KET. 82
5.30. IR-Spektrum des geformten Komplexes zwischen $Ti(OPr)_4$ und EAA. 85
5.31. Sechsring zwischen Ti^{4+} und EAA. 85
5.32. ^{1}H-NMR: $Ti(OPr)_4$ + EAA 86
5.33. ^{13}C-NMR: $Ti(OPr)_4$ + EAA 87
5.34. HSQC: $Ti(OPr)_4$ + EAA 89
5.35. Bipyramidale Monomer- (a) und oktaedrische Dimerstruktur (b) von [Ti EAA $(OPr)_3$]. 90
5.36. UV-Vis-Spektren der verschiedenen Ti-Komplexe. 91
5.37. Fotos der Komplex-Lösungen. 92

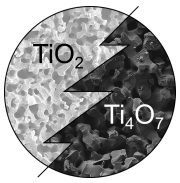
5.38. IR-Spektren des [Ti EAA $(OPr)_3$]-Komplexes nach der Zugabe von Wasser oder Nitrat-Lösung. . . . 93
5.39. Darstellung der als Liganden fungierenden Komponenten (a) und des Austausches zwischen diesen (b). . . . 94
5.40. Übersicht der untersuchten Parameterbereiche. . . . 100
5.41. Unabhängigkeit des Mesoporendurchmessers von den erhaltenen Makroporendurchmesser für die verschiedenen Parametervariationen. . . . 101
5.42. Übersicht über die Makroporenveränderung für die Variation der verschiedenen Parametern. . . . 101
5.43. Makroporendurchmesser: PrOH-Variation 102
5.44. SEM-Bilder zweier Monolithe mit unterschiedlichen PrOH-Volumenanteilen in der Synthese. . . . 103
5.45. Makroporendurchmesser: EAA-Variation 104
5.46. SEM-Bilder zweier Monolithe mit unterschiedlichen EAA-Volumina in der Synthese. . . . 105
5.47. Makroporendurchmesser: PEO-Variation 106
5.48. SEM-Bilder von Monolithe mit unterschiedlichen Polymermengen in der Synthese. . . . 107
5.49. Makroporendurchmesser: H_2O-Variation 108
5.50. Makroporendurchmesser in Abhängigkeit der NO_3^--Stoffmenge. . . . 109
5.51. SEM-Bild eines mittels 4 mmol NO_3^--Anionen synthetisierten Monolithen mit den durch Variation eines Parameters größten erhaltenen Makroporen. . . . 110
5.52. Makroporendurchmesser: T_{gel}-Variation 111
5.53. SEM-Bilder zweier Monolithe mit unterschiedlichen Gelierungstemperaturen. . . . 112
5.54. Makroporendurchmesser: t_{gel}-Variation 113
5.55. Übersicht über die jeweils bei der Makroporenveränderung dominierenden Prozesse. . . . 115
5.56. Entwicklung der Porosität in Abhängigkeit der Gelierungszeit. . . . 116
5.57. Entwicklung der Porosität in Abhängigkeit der Nitratmenge. . . . 117
5.58. Entwicklung der Porosität in Abhängigkeit der Polymermenge. . . . 117
5.59. Übersicht über die einflussstärkeren Parameter in den getesteten Kombinationen. . . . 118
5.60. Übersicht über die auf kumulative Effekte getesteten Kombinationen. 120
5.61. Struktur von *R*MIM BF_4. . . . 123



5.62. IR-Spektren der Reaktionslösung ohne und mit Zugabe von BMIM BF_4. 125
5.63. TGA-Daten des bereits vorab bei 350 °C calcinierten, mit C_{16}MIM BF_4 templatierten Monolithen. 127
5.64. Analyse der Makroporenstruktur der mit C_{16}MIM BF_4 templatierten Monolithen mittels MIP (a) und ein SEM-Bilder der erhaltenen Porenstruktur (b). 128
5.65. SEM-Aufnahmen der Porenwandoberfläche nach den verschiedenen Temepraturbehandlungen. 128
5.66. Untersuchung der Mesoporenstruktur der mit IL templatierten Monolithen in Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur. 129
5.67. Hystheresescan der Isotherme des IL-templatierten Monolithen. . . . 130
5.68. Analyse des Einflusses der Alkylkette auf die erhaltene Porenstruktur mittels MIP (a) und N_2-Physisorption (b). 131
5.69. SEM-Aufnahmen der mit verschiedenen IL templatierten Monolithen. 131
5.70. Analyse des Einflusses der eingesetzten BMIM BF_4-Menge auf die erhaltene Porenstruktur mittels MIP (a) und N_2-Physisorption (b). . 133
5.71. Analyse des Einflusses der eingesetzten C_{16}MIM BF_4-Menge auf die erhaltene Porenstruktur mittels MIP (a) und N_2-Physisorption (b). . 134
5.72. SEM-Aufnahmen der mit verschiedenen Mengen C_{16}MIM BF_4 templatierten Monolithen. 135
5.73. Analyse der Porenstruktur mittels MIP (a) und Physisorption (b) der IL-templatierten Monolithen mit variiertem PEO-Gehalt. 135
5.74. Darstellung der Makroporenstruktur der IL-templatierten Monolithen mit verschiedenen PEO-Gehalten mittels SEM-Aufnahmen. 136
5.75. Schematische Darstellung der Anordnung der sich bildenden Nanokristalle und IL-Mizellen. 137
5.76. Schematische Darstellung der IL-templatierten Mesoporenentwicklung während der Synthese. 138
5.77. Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen den Synthese Komponenten. 140
5.78. Schematische Darstellung der einstellbaren Makroporenbereiche der verschiedenen Parameter. 140
5.79. Einstellbaren Porenbereiche durch IL-Templatierung. 141

6.1. SEM-Aufnahmen der verschiedenen Startmaterialien. 143

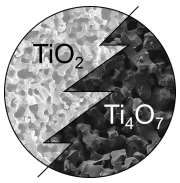
6.2. Reaktionsgleichung der Reduktion von TiO_2 zu Ti_4O_7 im H_2-Strom. 144
6.3. Schematische Darstellung des Reduktionsaufbaus. 145
6.4. XRD-Daten der bei unterschiedlichen Temperaturen im H_2/Ar-Strom behandelten NP-Proben. 146
6.5. Diffraktogramm der in reinem H_2 bei 1050 °C reduzierten Probe. . . 148
6.6. XRD-Daten der unterschiedlich lang reduzierten Proben mit jeweils den markanten Reflexen der unterschiedlichen Phasen als Referenz. . 149
6.7. Rietveld-Verfeinerungen der XRD-Daten der am längsten reduzierten NP-Proben (a) und die daraus bestimmten Ti_5O_9-Verunreinigungen (b). 151
6.8. Aus den XRD-Daten bestimmte Phasenzusammensetzungen nach den verschiedenen Reduktionszeiten. 153
6.9. Schematische Darstellung des Mechanismus' der Scherebenenbildung. 155
6.10. Schematische Darstellung der erhaltenen Reduktionsprodukte bei unterschiedlichen H_2-Konzentrationen. 157
6.11. Schematische Darstellung des Heizprogramms der Reduktion sowie der weiteren Parameter. 158
6.12. Diffraktogramme (a) und der Anteil der Rutil-Struktur (b) der bei 800 °C gesinterten NP. 160
6.13. Diffraktogramme der jeweils 12 h unter Standardbedingungen reduzierten NP-Proben. 161
6.14. Diffraktogramm der für 24 h reduziierten Probe aus Hombikat *N10* mit Ti_3O_5 als Nebenphase. 162
6.15. Auftragung der gefundenen Massen gegen die verschiedenen Morphologiegrößen. 165
6.16. Abhängigkeit der benötigten TiO_2-Masse für phasenreines Ti_4O_7 (in blau mit Trendlinie)vom Makroporendurchmesser im Vergleich zu NP- und NF-Proben. Die Gegenprobe mit absichtlich erhöhter Masse (pinkes Quadrat) enthielt Nebenphasen. 167
6.17. Rietveld-Verfeinerung der Probe $M0,9$ zeigt Ti_5O_9 als Nebenphase bei erhöhter Probenmasse in der Reduktion. 168
6.18. Rietveld-Anpassungen der durch Anpassung der eingesetzten Massen aus verschiedenen Startmaterialien erhaltenen Ti_4O_7-Proben. 170
6.19. Diffraktogramm einer Ti_4O_7-Probe direkt nach der Synthesen und 26 Monate später. 171



6.20. Darstellung der Ti(2p)-Signale der verschiedenen Proben mit dem zur Korrektur herangezogenen Untergrund (grau). 172
6.21. Vergleich der Ti(2p)-Signale für verschiedene Phasenzusammensetzungen mit NP als Startmaterial. 173
6.22. Vergleich der Ti(2p)-Signale für Ti_4O_7-Proben mit unterschiedlichen Startmaterialien. 174
6.23. Raman-Spektren von Ti_4O_7 und Rutil bei Raumtemperatur im Vergleich (a) und IR-Spektren (b) von Ti_4O_7 175
6.24. UV-Vis-Spektrum von Ti_4O_7. 176
6.25. SEM-Aufnahmen der unterschiedlich lang reduzierten NP-Proben. . 177
6.26. Vergleich der NP- und NF-Morphologie vor und nach der Reduktion. 178
6.27. MIP-Daten der reduzierten Nanomaterialien. 179
6.28. Physisorptionsisothermen eines Monolithen nach unterschiedlichen Behandlungstemperaturen. 180
6.29. SEM-Aufnahmen der Monolithstrukturen zu den verschiedenen Stadien mit Angabe der Makroporendurchmesser. 182
6.30. MIP-Daten verschiedener Monolithe vor und nach dem Reduzieren. . 183
6.31. Durch die Temperaturbehandlung (in blau) bzw. Reduktion (in orange) resultierende Makroporendurchmesser (a) und Wandstärken (b) in Abhängigkeit der anfänglichen TiO_2-Struktur. 184
6.32. Zusammenfassung der optimalen Reduktionsbedingungen. 185
6.33. Maßstabsgetreue Fotos eines TiO_2-Monolithen mit Rutilstruktur vor der Reduktion und des erhaltenen Ti_4O_7-Monolithen mit Scherstruktur. 186
6.34. Vergleich der NP- (grün), NF- (lila) und Monolith-Probe (blau) vor (links) und nach (rechts) der Reduktion. 186

7.1. Mesoporenverteilung nach Behandlung mit den Ätzlöungen. 192
7.2. Mesoporenverteilung nach den verschiedenen Behandlungen mit Harnstofflösung. 192
7.3. Fotos der Monolithe bei dem Beständigkeitstest. 193
7.4. Veränderung der Masse der Ti_4O_7-Probe (a) und Vergleich der Massenänderung mit dem Wärmefluss (b) während des Hochheizens. . . 194
7.5. Temperaturabhängige XRD-Daten zur Untersuchung der Reoxidierung von Ti_4O_7 zu TiO_2. 195
7.6. Hauptreflexe von Ti_4O_7 und Rutil. 196

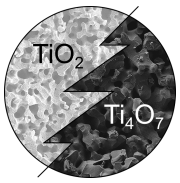
7.7. Cyclovoltagramm von Ti_4O_7 mit einem Vorwiderstand von 100 Ω (a) sowie vergrößerte Ausschnitte der Messkurve (b und c). 198
7.8. Set-up der Durchflussmessungen mit Fotos der 3D-gedruckten Halterung mit eingeklebten Monolithscheiben. 199
7.9. Resultierender Gasstrom in Abhängigkeit der Porengröße (a) und des Ponrevolumens (b). 200
7.10. Aufbau zur Bestimmung des Widerstands der Presslinge (a) und Kontaktierung der monolithischen Proben (b) zur elektrochemischen Charakterisierung. 203
7.11. Beispiel für das Einlaufverhalten der Proben in den *I-U*-Kurven und Tabelle mit den sich daraus ergebenden, unterschiedlichen Leiwerte für die entsprechenden Zyklen. 204
7.12. Widerstände NP-basierter Proben mit verschiedenen Verunreinigungen. 206
7.13. Leitwerte der verschiedenen Titanoxide im Literaturvergleich. 207
7.14. Leitfähigkeit der Monolithe in Abhängigkeit der Wandstärke (a) und der Porosität (b). 208
7.15. Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit des Startmaterials und im Fall der Monolithen von der Probenpräparation. 210
7.16. SEM-Bilder zweier Ti_4O_7-Presslinge mit unterschiedlichen Startmaterialien. 210
7.17. Aufbau der Testbatterie 214
7.18. Entladekurve der Ti_4O_7-Li-Metall-Testbatterie. 216
7.19. Die verschiedenen, möglichen Reduktionsprozesse an der Ti_4O_7-Kathode beim Entladen der Batterie. 217
7.20. Entladekurve der Ti_4O_7-Li-Metall-Testbatterie mit anschließend unvollständiger Ladekurve. 219
7.21. SEM-Aufnahme der ersten Ti_4O_7-Testbatterie nach dem versuchten Laden mit zerstörtem Separator (a) und heterogener Substanzzusammensetzung (b). 219
7.22. Entlade- und Ladekurven einer Testbatterie während der ersten 100 Zyklen. 223
7.23. Vergleich der Entlade- (a) und Ladekurven (b) der verschiedenen Zyklen. 224
7.24. Vergleich der Entladekurven mit Ti_4O_7 bzw. Ti_6O_{11} als Elektrodenmaterial. 225
7.25. Entladekurve der Ti_4O_7-Li-Metall-Testbatterie. 226



7.26. Einflussgrößen der elektrischen Leitfähigkeit mit jeweils am optimalen Parameter. . . . 227

A.1. XRK-Heizprogramm . . . iii
A.2. XRD-Messungen der kommerziellen NP. . . . xiii
A.3. SEM-Aufnahmen der kommerziellen NP. . . . xiv
A.4. Diffraktogramm der calcinierten NF. . . . xvi
A.5. N_2-Physisorptionsisotherme der NF (a) und die daraus abgeleitete Porengrößenverteilung (b). . . . xvi
A.6. SEM-Aufnahmen der calcinierten NF. . . . xvii
A.7. Foto der Glasampulle nach der Reduktion mit schwarzen Monolithscheiben und weißer Verunreinigung. . . . xix
A.8. XRD-Messungen zeigen Ti_5O_9-Reste auf der aus Ti_4O_7 bestehenden Monolithoberfläche, wohingegen das Probenvolumen aus höheren Suboxiden besteht. . . . xx
A.9. XRD-Messungen zeigen TiO_2 als Hauptprodukt und nur sehr geringe Mengen Ti_4O_7. . . . xxii
A.10. Vorlagedatei zum Drucken der Monolithhalter für Gasdurchflussmessungen. . . . xxvii
A.11. RV: Standard-Monolith . . . xxix
A.12. Raman: TiO_2-Monolith . . . xxix
A.13. XRD: TiO_2-Monolithe mit variierter Makroporenstruktur . . . xxxi
A.14. Raman: TiO_2-Monolith mit variierter Makroporenstruktur . . . xxxi
A.15. Untersuchung der Phasenzusammensetzung der mit IL templatierten Monolithen mittels XRD (a) und Raman (b). . . . xxxii
A.16. XRD-Daten der unterschiedlich lang reduzierten NP-Proben. . . . xxxiii
A.17. ^{1}H-NMR: PrOH . . . xxxvii
A.18. ^{13}C-NMR: PrOH . . . xxxvii
A.19. ^{1}H-NMR: $Ti(OPr)_4$ . . . xxxviii
A.20. ^{13}C-NMR: $Ti(OPr)_4$ . . . xxxix
A.21. IR: $Ti(OPr)_4$ . . . xl
A.22. IR: EAA . . . xli
A.23. IR: EAA + Wasser . . . xlii
A.24. COSY: $Ti(OPr)_4$ + EAA . . . xliii
A.25. ^{1}H-NMR: $Ti(OPr)_4$ + EAA + NO_3^- . . . xliv
A.26. ^{13}C-NMR: $Ti(OPr)_4$ + EAA + NO_3^- . . . xlv

A.27.IR: BMIM BF_4 xlvi
A.28.TGA: M22 gewaschen xlvii
A.29.TGA: BMIM BF_4 und C_{16}MIM BF_4 xlvii
A.30.SEM: Porenentwicklung xlviii
A.31.MIP: Druckabhängigkeit xlix
A.32.Phys: Makroporendesign xlix
A.33.MIP-Messungen der Parametervariationen zur Bestimmung des Einflusses auf den Makroporendurchmesser. l
A.34.Physisorptionsisothermen der Parametervariationen zur Bestimmung des Einflusses auf den Makroporendurchmesser. li
A.35.MIP und SEM: Größte Makroporen lii
A.36.Phys: Salztemplatierte Monolithe liii
A.37.MIP und SEM: Salztemplatierte Monolithe liii
A.38.Analyse der Porenstruktur des IL-templatierten Monolithen ohne Polymerzugabe in der Synthese mittels MIP (a) und N_2-Physisorption (b). liv
A.39.MIP-Daten eines geätzten Monolithen. liv
A.40.Erste empirische Hilfslinie zur Bestimmung der benötigten Reduktionsmassen. lv
A.41.Abhängigkeit der benötigten TiO_2-Masse für phasenreines Ti_4O_7 von der Oberfläche im Vergleich zu NP- und NF-Proben. lvi
A.42.Abhängigkeit der benötigten TiO_2-Masse für phasenreines Ti_4O_7 vom Porenvolumen im Vergleich zu NP- und NF-Proben. lvi



Tabellenverzeichnis

2.1. In der Literatur aufgeführte H_2-Reduktionsbedingungen für TiO_2. . 27
2.2. In der Literatur aufgeführte H_2-Reduktionsbedingungen mit TiO_2-Vorläufern. 28

4.1. Ermittelten Standardabweichungen. 51

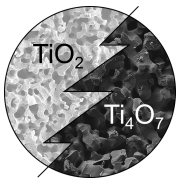
5.1. Keto-Anteil für verschiedene LM-Zusammensetzungen. 83
5.2. Keto-Anteil für verschiedene Ti:EAA-Verhältnisse. 95
5.3. Veränderung des Komplexes aufgrund der LM-Menge. 96
5.4. Untersuchten Parameterbereiche. 99
5.5. Empfindlichkeit des Porensystems bezüglich einzelner Komponentvariationen. 114
5.6. Verwendeten Mengen der verschiedenen ILs. 124

6.1. Zusammenfassung der gefundenen Phasenzusammensetzungen zu den unterschiedlichen Reduktionszeiten t_{red}. 153
6.2. Kenndaten der kommerziellen NP-Proben. 159
6.3. Quantifizierung des Ti_5O_9-Anteils nach 12 h Reduktionsdauer. . . . 161
6.4. Zusammenfassung der Ausgangsbedingungen der verschiedenen Kristallstrukturen. 163
6.5. Zusammenfassung der Ausgangsmorphologien. 164
6.6. Empirisch gefundene Massen für die verschiedenen Morphologien. . . 164
6.7. Ermittelte Massen in Abhängigkeit des Makroporendurchmessers. . . 167
6.8. Lage des 2p-Signals der verschiedenen Proben. 174

7.1. Untersuchung der pH-Beständigkeit. 191
7.2. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Phasenzusammensetzung der Monolith-Proben. 205
7.3. Einfluss des Wanddurchmessers auf die Leitfähigkeit von Ti_4O_7. . . . 208
7.4. Vergleich der verschiedenen Pressling-Proben. 211

7.5. Berechneten Leitfähigkeiten der aus verschiedenen Startmaterialien erhaltenen Ti_4O_7-Proben. 213
7.6. Radii der Spezien. 217
7.7. Vergleich der Ti_4O_7-Proben aus der Arbeit von Nazar *et al.* und aus dieser Arbeit. 221

A.1. Referenzen der für die Anpassung verwendeten CIF-Dateien iv
A.2. Liste der verwendeten Chemikalien viii
A.3. Lösemitteleigenschaften. xii
A.4. Einwaagen der Ethylenimin-Ansätze. xxii
A.5. Parametervariationen zur Bestimmung der Einflussstärke. xxv
A.6. Parametervariationen zur Untersuchung kumulativer Effekte. xxvi
A.7. PDF-Nummern der verwendeten Referenzkarten xxviii
A.8. Mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltene Anatas-Strukturparameter des Standard-Monolithen. xxx
A.9. Mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltene Strukturparameter nach unterschiedlichen Reduktionszeiten der NP *UV100*. xxxiv
A.10. Mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltene Strukturparameter der verschiedenen, 12 Stunden lang reduzierten Anatas-NP. xxxv
A.11. Mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltene Strukturparameter der 12 Stunden lang reduzierten Rutil-NP. xxxv
A.12. Mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltene Strukturparameter der unter Standard-Bedingungen reduzierten NF-Probe. xxxvi



Literaturverzeichnis

[Pat] Ebonex. Technisches Datenblatt zur Verfügung gestellt von Vector Corrosion Technologies, . – aufrufbar unter https://www.vector-corrosion.com/ebonex-, aufgerufen am 19.05.2019. 43

[MSD 2012] Sicherheitsdatenblatt: Polyethylenglycol 10000. zur Verfügung gestellt von Sigma-Aldrich, **2012**.. – CAS-Nr. 25322-68-3, aufgerufen am 29.03.2018 99

[MSD 2015] Sicherheitsdatenblatt: Ammoniumnitrat. zur Verfügung gestellt von Roth, **2015**.. – CAS-Nr. 6484-52-2, aufgerufen am 12.06.2018 98

[Kri 2017] Liste kritischer Rohstoffe für die EU 2017. **2017** 6

[UBA 2018] Erneuerbare Energien in Deutschland, Daten zur entwicklung im Jahr 2017. **2018** 1

[REN 2018] Renewables 2018, Global Status Report (GSR). **2018**. – Der jährlich erscheinende REN21 GSR gilt als das Standardwerk in der Branche der erneuerbaren Energien. 1

[UBA 2019] Vorläufigen Daten zur Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien im Jahr 2018. **2019** 2

[Abbate u. a. 1995] Abbate, M. ; Potze, R. ; Sawatzky, C. G. A. S. G. A. Schlenker ; Lin, H. J. ; Tjeng, L. H. ; Chen, C. T. ; Teehan, D. ; Turner, T. S.: Changes in the electronic Structure of Ti4O7 across the semiconductor-semiconductor-metal transitions. In: *Physical Review B* 51 (**1995**), S. 10150–10153. 38, 39, 55

[Adamaki u. a. 2014a] Adamaki, V. ; Clemens, F. ; Ragulis, P. ; Pennock, S. R. ; Taylor, J. ; Bowen, C. R.: Manufacturing and characterization of Magnéli phase conductive fibres. In: *J. Mater. Chem. A* 2 (**2014**), S. 8328–8333. 61

[Adamaki u. a. 2014b] Adamaki, V. ; Clemens, F. ; Taylor, J. ; Mays, T. J. ; Bowen, C. R.: Re-oxidation mechanism and kinetics of fine scale Ti-Magnéli phases

in fibre form using thermo-gravimetric analysis. In: *J. Mater. Sci.* 49 (**2014**), S. 7597–7603. 61

[Albu u. a. 2007] Albu, S. P. ; Ghicov, A. ; Macak, J. M. ; Hahn, R. ; Schmuki, P.: Self-organized, free-standing TiO_2 nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. In: *Nano Lett.* 7 (**2007**), S. 1286–1289. 10

[Andersson 1954] Andersson, G.: Studies on vanadium oxides. In: *Acta Chem. Scand.* 8 (**1954**), S. 1599–1606. 31

[Andersson 1960] Andersson, S.: The crystal structure of Ti_5O_9. In: *Acta Chemica Scandinavica* 14 (**1960**), S. 1161–1172. A.1

[Andersson u. a. 1957] Andersson, S. ; Collén, B. ; Kuylenstierna, U. ; Magnéli, A.: Phase analysis studies on the titanium–oxygen system. In: *Acta Chem. Scand.* 11 (**1957**), S. 1641–1652. 31, 51

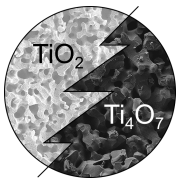
[Andersson u. Magnéli 1956] Andersson, S. ; Magnéli, A.: Diskrete Titanoxydphasen im Zusammensetzungsbereich $TiO_1,75$–$TiO_1,90$. In: *Die Naturwissenschaften* 21 (**1956**), S. 495–496. 31, 51

[Andersson u. a. 1959] Andersson, S. ; Sundholm, A. ; Magnéli, A.: A homologous series of mixed titanium chromium oxides $Ti_{n-2}Cr_2O_{2n-1}$ isomorphous with the series Ti_nO_{2n-1} and V_nO_{2n-1}. In: *Acta Chem. Scand.* 13 (**1959**), S. 989–997. 31

[Andersson u. Waldsey 1966] Andersson, S. ; Waldsey, A. D.: Crystallographic shear and diffusion paths in certain higher oxides of Niobium, Tungsten, Molybdenum and Titantium. In: *Nature* 211 (**1966**), S. 581–583. 154

[Anedda u. a. 2003] Anedda, A. ; Carbonaro, C. M. ; Clemente, F. ; Corpino, R. ; Ricci, P. C.: Raman investigation of surface OH-species in porous silica. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (**2003**), S. 13661–13664. 115

[Babic u. a. 2009] Babic, B. ; Gulicovski, J. ; Gajic-Krstajic, L. ; Elezovic, N. ; Radmilovic, V. R. ; Krstajic, N. V. ; Vracar, L. M.: Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst in acid solution. In: *Journal of Power Sources* 193 (**2009**), S. 99–106. 62



[Bachmann u. a. 2001] Bachmann, S. ; Melo, L. F. C. ; Silvia, R. B. ; Anazawa, T. A. ; Jardim, I. C. S. F. ; Collins, K. E. ; Collins, C. H. ; Albert, K.: Synthesis and solid-state NMR investigations of radiation-immobilized polysiloxanes on bare, Titanium-grafted, and Zirconium-grafted silicas. In: *Chem. Mater.* 13 (**2001**), S. 1874–1879. 15

[Bandari u. a. 2007] Bandari, R. ; Knolle, W. ; Prager-Duschke, A. ; Gläsel, H.-J. ; Buchmeiser, M. R.: Monolithic media prepared via electron beam curing for proteins separation and flow-through catalysis. In: *Macromol. Chem. Phys.* 208 (**2007**), S. 1428–1439. 11

[Barama u. a. 1997] Barama, S. E. ; Harabi, A. ; Cizeron, G.: Identification of intermetallic compounds formed during sintering of the Fe–Mo–W ternary system. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (**1997**), S. 1240–1244. 32

[Barrier u. a. 2013] Barrier, N. ; Lebedev, O. I. ; Seikh, M. M. ; Porcher, F. ; Raveau, B.: Impact pf Mn^{3+} upon structure and magnetism of the perovskite derivative $Pb_{2-x}Ba_xMnO_5$ ($x \approx 0.7$). In: *Inorg. Chem.* 52 (**2013**), S. 6073–6082. 32

[Bartholomew u. Frankl 1969] Bartholomew, R. F. ; Frankl, D. R.: Electrical properties of some titanium oxides. In: *Physical Review* 187 (**1969**), S. 828–833. 45

[Batuc u. a. 2014] Batuc, M. ; Tuner, S. ; Abakumov, A. M. ; Batuk, D. ; Hadermann, J. ; Van Tendeloo, G.: Atomic structure of defects in anion-deficient perovskite-based ferrites with a crystallographic shear structure. In: *Inorg. Chem.* 53 (**2014**), S. 2171–2180. 32

[Beck u. a. 2019] Beck, G. ; Sieland, M. ; Beleits, J. F. ; Marschall, R. ; Smarsly, B. M.: Independent tailoring of macropore and mesopore space in TiO_2 monoliths. In: *Inorg. Chem.* 58 (**2019**), S. 2599–2609. 149

[Beck u. a.] Beck, G. ; Sieland, M. ; Marschall, R. ; Smarsly, B. M.: Controlling the reduction of different TiO_2 structures and morphologies to phase-pure Ti_4O_7. In: *Inorg. Chem.*. – Status: Einreichung geplant (Stand 04.08.2019). 164

[Beleites 2015] Beleites, J. F.: Variation der Leitfähigkeit nanostrukturierter Titanoxidelektroden. Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2015**. 97, 106, 107, 136, 138, 150, 187

[Bet-Moushoul u. a. 2016] Bet-Moushoul, E. ; Mansourpanah, Y. ; Farhadi, K. ; Tabatabaei, M.: TiO_2 nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. In: *Chem. Eng. J.* 283 (**2016**), S. 29–46. 17

[Bhuvanesh u. Gopalakrishnan 1997] Bhuvanesh, N. S. P. ; Gopalakrishnan, J.: Solid-state chemistry of early transition-metal oxides containing d^0 and d^1 cations. In: *J. Mater. Chem.* 7 (**1997**), S. 2297–2306. 40

[Billaud u. a. 1993] Billaud, D. ; Henry, F. X. ; Willmann, P.: Electrochemical synthesis of binary graphite-lithium intercalation compounds. In: *Materials Research Bulletin* 28 (**1993**), S. 477–483. 172

[Böhm 1971] Böhm, H. P.: Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces. In: *Discuss. Faraday Soc.* 52 (**1971**), S. 264–275. 116

[Bradley u. Holloway 1968] Bradley, D. C. ; Holloway, C. E.: Nuclear magnetic resonance and cryoscopic studies on some alkoxides of titanium, zirconium, and hafnium. In: *Journal of the Chemical Society (A)* (**1968**), S. 1316–1319. 83, 84, 125

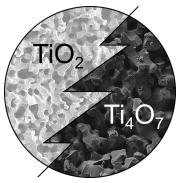
[Bragg u. Bragg 1913] Bragg, W. H. ; Bragg, W. L.: The reflection of X-rays by crystals. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 88 (**1913**), S. 428–438. 86

[Bunde u. Kantelhardt 2005] Bunde, A. ; Kantelhardt, J. W.: Diffusion and Conduction in Percolation Systems. Springer-Verlag, **2005**. – ISBN 978–3–540–30970–3.. – Kapitel aus *Diffusion in Condensed Matter* von P. Heitjans und J. Kärger (eds) 166

[Bunde u. Roman 1996] Bunde, A. ; Roman, E.: Gesetzmäßgikeiten der Unordnung. In: *Physik in unserer Zeit* 27 (**1996**), S. 246–256. 166

[Burdett u. Rogers 1964] Burdett, J. L. ; Rogers, M. T.: Keto-enol tautomerism in β-dicarbonyls studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: *J. Am. Chem. Soc.* 86 (**1964**), S. 2105–2109. 121, 123, 124

[Bursill u. Hyde 1972] Bursill, L. A. ; Hyde, B. G.: Crystallographic shear in the higher titanium oxides: Structure, texture , mechanisms and thermodynamics. In: *Progress in Solid State Chemistry* 7 (**1972**), S. 177–253. 154



[Bursill u. a. 1969] Bursill, L. A. ; Hyde, B. G. ; Terasaki, O. ; Watanabe, D.: On a new family of titanium oxides and the nature of slightly-reduced rutile. In: *Philosophical Magazine* 20 (**1969**), S. 347–359. 59

[Cabrera 2004] Cabrera, K.: Applications of silica-based monolithic HPLC columns. In: *J. Sep. Sci.* 27 (**2004**), S. 843–852. 8

[Cao u. a. 2017] Cao, X. ; Sun, Z. ; Zheng, X. ; Tian, J. ; Jin, C. ; Yang, R. ; Li, F. ; He, P. ; Zhou, H.: $MnCo_2O_4$ decorated Magneli phse titanium oxide as a carbon-free cathode for Li–O_2 batteries. In: *J. Mater. Chem. A* 5 (**2017**), S. 19991–19996. 48

[Chen u. a. 2018] Chen, A. ; Liu, W. ; Hu, H. ; Chen, T. ; Ling, B. ; Liu, K.: Facile preparation of ultrafine Ti_4O_7 nanoparticle-embedded porous carbon for high areal capacity lithium-sulfur batteries. In: *J. Mater. Chem. A* 6 (**2018**), S. 20083–20092. 71

[Chen u. a. 2002] Chen, G. ; Bare, S. R. ; Mallouk, T. E.: Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149 (**2002**), S. 1092–1099. 2.1

[Choe u. a. 2018] Choe, H.-S. ; Kim, M.-C. ; Moon, S.-H. ; Kim, E.-S. ; Kim, S.-J. ; Lee, G.-H. ; Won, J.-E. ; Park, K.-W.: In-situ synthesis of Ge/Ti_4O_7 composite with enhanced electrochemical properties. In: *Ceramics International* 44 (**2018**), S. 663–668. 2.1

[Choi u. a. 2010] Choi, S. K. ; Kim, S. ; Lim, S. K. ; Park, H.: Photocatalytic comparison of TiO_2 nanoparticles and electrospun TiO_2 nanofibers: effects of mesoporosity and interparticle charge transfer. In: *J. Phys. Chem. C* 114 (**2010**), S. 16475–16480. 184

[Crocker u. a. 1996] Crocker, M. ; Herold, R. H. M. ; Wilson, A. E. ; Mackay, M. ; Emeis, C. A. ; Hoogendoorn, A. M.: Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (**1996**), S. 2791–2798. 113

[Dan u. Younan 2004] Dan, L. ; Younan, X.: Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? In: Adv. Mater. 16 (**2004**), S. 1151–1170 183

[Davydov 2014] Davydov, D. A.: Preparation of nanostructured Ti_4O_7. In: *Inorganic Materials* 50 (**2014**), S. 682–685. 2.2

[Dimesso 2016] Dimesso, L.: Pechini processes: An alternate approach of the sol-gel-method, preparation, properties, and applications. Springer, Cham, **2016**. – ISBN 978–3–319–19454–7.. – Kapitel aus *Handbook of sol-gel science and technology* von L. Klein, M. Aparicio und A. Jitianu (eds) 141

[Dong u. a. 2007] Dong, B. ; Li, N. ; Zheng, L. ; Yu, L. ; Inoue, T.: Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution. In: *Langmuir* 23 (**2007**), S. 4178–4182. 148

[Dorbritz u. a. 2005] Dorbritz, S. ; Ruth, W. ; Kragl, U.: Investigation on aggregate formation of ionic liquids. In: *Adv. Synth. Catal.* 347 (**2005**), S. 1273–1279. 148

[Drisko u. a. 2012] Drisko, G. L. ; Zelcer, A. ; Wang, X. ; Caruso, R. A. ; A. A. Soler-Illia, G. J.: Synthesis and photocatalytic activity od titania monoliths prepared with controlled macro- and mesopore structure. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (**2012**), S. 4123–4130. 20

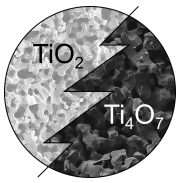
[Duma u. a. 2018] Duma, A. D. ; Wu, Y.-C. ; Su, W.-N. ; Pan, C.-J. ; Tsai, M.-C. ; Chen, H.-M. ; Lee, J.-F. ; Sheu, H.-S. ; Ho, V. T. T. ; Hwang, B.-J.: In situ confined synthesis of Ti_4O_7 supported platinum electrocatalysts with enhanced activity and stability for the oxygen reduction reaction. In: *ChemCatChem* 10 (**2018**), S. 1155–1165. 79

[El Mir u. a. 2008] El Mir, L. ; Amlouk, A. ; Elaloui, E. ; Saadun, M. ; Pierre, A. C.: Preparation and optical characterization of transparent, microporous TiO_2 aerogel monoliths. In: *Mater. Sci. Eng. B* 146 (**2008**), S. 69–73. 24

[Ertekin u. a. 2015] Ertekin, Z. ; Tamer, U. ; Pekmez, K.: Cathodic electrochemical deposition of Magnéli phases Ti_nO_{2n-1} thin films at different temperatures in acetonitrile solution. In: *Electrochimica Acta* 163 (**2015**), S. 77–81. 50

[Eyert u. a. 2004a] Eyert, V. ; Schwingenschlögl, U. ; Eckern, U.: Charge order, orbital order, and electron localization in the Magnéli phase Ti_4O_7. In: *Chemical Physics Letters* 390 (**2004**), S. 151–156. 35

[Eyert u. a. 2004b] Eyert, V. ; Schwingenschlögl, U. ; Eckern, U.: A conductive additive for Zn Electrodes in secondary Ni/Zn batteries: The Magneli phase Titanium sub-oxide conductive ceramic Ti_nO_{2n-1}. In: *Chemical Physics Letters* 390 (**2004**), S. 151–156. 47



[Feng u. a. 1998] Feng, A. ; McCoy, B. J. ; Munir, Z. A. ; Caglistro, D.: Wettability of transition metal oxide surfaces. In: *Materials Science and Engineering* A242 (**1998**), S. 50–56. 114

[Fonseca u. a. 2004] Fonseca, D. A. ; Collins, K. E. ; Collins, C. H.: Titanized silica-based stationary phases prepared with thermally and microwave-immobilized poly(methyloctylsiloxane). In: *J. Chromatography A* 1030 (**2004**), S. 209–215. 15

[Formhals 1934] Formhals, A.: US Patent 1 975 504. **1934** 183

[Formo u. a. 2008] Formo, E. ; lee, E. ; Campbell, D. ; Xia, Y.: Functionalization of electrospun TiO_2 nanofibers with Pt nanoparticles and nanowires for catalytic applications. In: *Nano Lett.* 8 (**2008**), S. 668–672. 184

[Fujita u. a. 2004] Fujita, K. ; Konishi, J. ; Nakanishi, K. ; Hirao, K.: Strong light scattering in macroporous TiO_2 monoliths induced by phase separation. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (**2004**), S. 5595. 18

[Gadó u. a. 1965] Gadó, P. ; Holmberg, B. ; Magnéli, A.: Wolfram tantalum and wolfram niobium oxides of the M_nO_{3n-2} (ReO_3) series. In: *Acta Chem. Scand.* 19 (**1965**), S. 2010–2011. 30

[Geng u. Chen 2016] Geng, P. ; Chen, G.: Magnéli Ti_4O_7 modified ceramic membrane for electrically-assisted filtration with antifouling property. In: *Journal of Membrane Science* 498 (**2016**), S. 302–314. 2.1, 153

[Geng u. a. 2015] Geng, P. ; Su, J. ; Miles, C. ; Comninellis, C. ; Chen, G.: Highly-ordered Magnéli Ti_4O_7 nanotube arrays as effective anodic material for electro-oxidation. In: *Electrochimica Acta* 153 (**2015**), S. 316–324. 2.1, 153

[Grätzel u. Rotzinger 2004] Grätzel, M. ; Rotzinger, F. R.: The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). In: *Chem. Phys. Lett.* 118 (**2004**), S. 474–477. 42

[Greiner u. Wendorff 2007] Greiner, A. ; Wendorff, J.-H.: Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. In: Angewandte Chemie 46 (**2007**), S. 5670–5703 183

[Grey u. a. 1994] Grey, I. E. ; Li, C. ; Madsen, I. C.: Phase equilibria and structural studies on the solid solution $MgTi_2O_5$–Ti_3O_5. In: *Journal of Solid State Chemistry* 113 (**1994**), S. 62–73. A.1

[Grujic-Brojcin u. a. 2005] Grujic-Brojcin, M. ; Scepanovic, M. J. ; Dohcevic-Mitroxic, Z. D. ; Hinic, I. ; Matovic, B. ; Stanisic, G. ; Popovic, Z. V.: Infrared study of laser synthesized anatase TiO_2 nanopowders. In: *Journal of Physics D: applied Physics* 38 (**2005**), S. 1514–1420. 103

[Guan u. a. 2015] Guan, L. ; Li, M. ; Li, L. . n. . nd Feng F. . nd Feng ; Teng, F. ; Liu, B. ; Wei, Z. ; Musgrave, C. B.: Electronic and dielectric properties of the Ruddlesden-Popper type and Magnéli type $SrTiO_3$. In: *Comp. Mater. Sci.* 96 (**2015**), S. 223–228. 32

[Guo u. a. 2019] Guo, Y. ; Li, J. ; Pitcheri, R. ; Zhu, J. ; Wen, P. ; Qiu, Y.: Electrospun Ti_4O_7/C conductive nanofibers as interlayer for lithium-sulfur batteries with ultra long cycle life and high-rate capability. In: *Chemical Engineering Journal* 355 (**2019**), S. 390–398. 67, 81

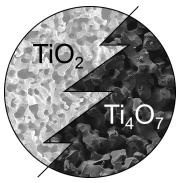
[Gusev u. a. 2003] Gusev, A. A. ; Avvakumov, E. G. ; Vinokurova, O. B.: Synthesis of Ti_4O_7 Magnelo phase using mechanical activation. In: *Science of Sinering* 35 (**2003**), S. 141–145. 45, 52

[Han u. Zhang 2008] Han, W.-Q. ; Zhang, Y.: Magnéli phases Ti_nO_{2n-1} nanowires: formation, optical, and transport properties. In: *Applied Physics Letters* 92 (**2008**), S. 203117–1 – 203117–3. 2.2

[Hara u. a. 2011] Hara, T. ; Mascotto, S. ; Weidmann, C. ; Smarsly, B. M.: The effect of hydrothermal treatment on column performance for monolithic silica capillary columns. In: *J. Chromatography A* 1218 (**2011**), S. 3624–3635. 13

[Harada u. a. 2010] Harada, S. ; Tanaka, K. ; Inui, H.: Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the Magnéli phases. In: *Journal of Applied Physics* 108 (**2010**), S. . 52

[Hasegawa u. a. 2009] Hasegawa, G. ; Kanamori, K. ; Nakanishi, K. ; Hanada, T.: Facile preparation of transparent monolithic titania gels utilizing a chelating ligand and mineral sals. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 53 (**2009**), S. 59–66. 26, 120, 130, 132, 135, 142, 146



[Hasegawa u. a. 2010] Hasegawa, G. ; Kanamori, K. ; Nakanishi, K. ; Hanada, T.: Facile preparation of hierarchically porous TiO_2 monoliths. In: *Journal of the American Ceramic Society* 93 (**2010**), S. 3110–3115. 21, 96, 101, 105, 130, 136, 137, 138

[Hasegawa u. a. 2011] Hasegawa, G. ; Morisato, K. ; Kanamori, K. ; Nakanishi, K.: New hierarchically porous titania monoliths for chromatographic separation media. In: *J. Sep. Sci.* 34 (**2011**), S. 3004–3010. 16

[Hasegawa u. a. 2013] Hasegawa, G. ; Sato, T. ; Kanamori, K. ; Nakano, K. ; Yajima, T. ; Kobayashi, Y. ; Kageyama, H. ; Abe, T. ; Nakanishi, K.: Hierarchically porous monoliths based on N-doped reduced titanium oxides and their electric and electrochemical properties. In: *Chem. Mater.* 25 (**2013**), S. 3504–3512. 65, 73

[Hasegawa u. a. 2015] Hasegawa, G. ; Sato, T. ; Kanamori, K. ; Sun, C.-J. ; Ren, Y. ; Kobayashi, Y. ; Kageyama, H. ; Abe, T. ; Nakanishi, K.: Effect of calcination conditions on porous reduced titanium oxides and oxynitrides via a preceramic polymer route. In: *Inorg. Chem.* 54 (**2015**), S. 2802–2808. 65

[Hauf u. a. 1999] Hauf, C. ; Kniep, R. ; Pfaff, G.: Preparation of various titanium suboxide powders by reduction of TiO_2 with silicon. In: *Journal of Materials Science* 34 (**1999**), S. 1287–1292. 57

[He u. a. 1996] He, L. ; Franzen, H. F. ; Johnson, D. C.: Synthesis and characterization of Pt-Ti_4O_7 microelectrode arrays. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (**1996**), S. 785–793. 52

[He u. a. 2014] He, Y. J. ; Peng, J. F. ; Chu, W. ; Li, Y. Z. ; Tong, D. G.: Black mesoporous anatase TiO_2 nanoleaves: a high capacity and high rate anode for aqueous Al-ion batteries. In: *Journal of Materials Chemistry A* 2 (**2014**), S. 1721–1731. 103

[Hesse u. a. 2012] Hesse, M. ; Meier, H. ; Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der oragnischen Chemie. Georg Thieme Verlag, 2012. – ISBN 9783135761084 127, 179

[Hoffmann u. a. 2006] Hoffmann, F. ; Cornelius, M. ; Morell, J. ; Fröba, M.: Mesoporöse organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Silicabasis. In: *Angew. Chem.* 118 (**2006**), S. 3290–3328. 9

[Inaba u. a. 1995] Inaba, M. ; Yoshida, H. ; Ogumi, Z. ; Abe, T. ; Mizutani, Y. ; Asano, M.: In-situ Raman study on electrochemical Li intercalation into graphite. In: *J. Electrochem. Soc.* 142 (**1995**), S. 20–26. 172

[Janek u. Zeier 2016] Janek, J. ; Zeier, W. G.: A solid future for battery development. In: *Nature Energy* 1 (**2016**), S. . 5, 173

[Kallala u. a. 1993] Kallala, M. ; Sanchez, C. ; Cabane, B.: Structures of inorganic polymers in sol-gel processes based in titanium oxide. In: *Phys. Rev. B* 48 (**1993**), S. 3692–3704. 23

[Karwacki u. a. 2011] Karwacki, L. ; De Winter, D. A. M. ; Aramburo, L. R. ; Lebbink, M. N. ; Post, J. A. ; Drury, M. R. ; Weckhuysen, B. M.: Architecture-dependent distribution of mesopores in steamed zeolite crystals as visualized by FIB-SEM tomography. In: *Angew. Chemie Inter. Ed.* 50 (**2011**), S. 1294–1298. 95

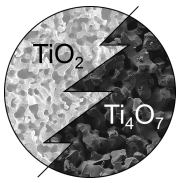
[Kashiwaya u. a. 2018] Kashiwaya, S. ; Morasch, J. ; Streibel, V. ; Toupance, T. ; Jaegermann, W. ; Klein, A.: The workfunction of TiO_2. In: *surfaces* 1 (**2018**), S. 73–89. 176

[Kihlborg u. Olovsson 1997] Kihlborg, L. ; Olovsson, I.: Arne Magnéli, 1914–1996. In: *Acta Cryst.* 53 (**1997**), S. 103–104. 27

[Kirschning u. a. 2001] Kirschning, A. ; Altwicker, C. ; Dräger, G. ; Harders, J. ; Hoffmann, N. ; Hoffmann, U. ; Schönfeld, H. ; Solodenko, W. ; Kunz, U.: PASSflow syntheses using functionalized monolithic polymer/glass composites in flow-through microreactors. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (**2001**), S. 3995–3998. 11

[Kitada u. a. 2012] Kitada, A. ; Hasegawa, G. ; Kobayashi, Y. ; Kanamori, K. ; Nakanishi, K. ; Kageyama, H.: Selective preparation of macroporous monoliths of conductive titanium oxides Ti_nO_{2n-1} ($n = 2, 3, 4, 6$). In: *J. Am. Chem. Soc.* 134 (**2012**), S. 10894–10898. 53, 156, 186

[Konishi u. a. 2006a] Konishi, J. ; Fujita, K. ; Nakanishi, K. ; Hirao, K.: Monolithic TiO_2 with controlled multiscale porosity via a template-free sol-gel process accompanied by phase separation. In: *Chem. Mater.* 18 (**2006**), S. 6069–6074. 19



[Konishi u. a. 2006b] Konishi, J. ; Fujita, K. ; Nakanishi, K. ; Hirao, K.: Monolithic TiO_2 with controlled multiscale porosity via a template-free sol-gel process accompanied by phase separation. In: *chemistry of Materials* 18 (**2006**), S. 6069–6074. 136

[Konishi u. a. 2006c] Konishi, J. ; Fujita, K. ; Nakanishi, K. ; Hirao, K.: Phase-separation-induced titania monoliths with well-defined macropores and mesostructured framework from colloid-derived sol-gel systems. In: *Chem. Mater.* 18 (**2006**), S. 864–866. 19

[Konishi u. a. 2009] Konishi, J. ; Fujita, K. ; Nakanishi, K. ; Hirao, K. ; Morisato, K. ; Miyazaki, S. ; Ohira, M.: Sol-gel synthesis of macro-mesoporous titania monoliths and their applications to chromatographic separation media for organophosphate compounds. In: *J. Chromatography A* 1216 (**2009**), S. 7375–7383. 16

[Konishi u. a. 2008] Konishi, J. ; Fujita, K. ; Oiwa, S. ; Nakanishi, K. ; Hiro, K.: Crystalline ZrO_2 monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons prepared by combining the alkoxy-derived sol-gel process accompanied by phase separation and the solvothermal process. In: *Chem. Mater.* 20 (**2008**), S. 2165–2173. 25, 102

[Konishia u. a. 2009] Konishia, J. ; Fujita, K. ; Nakanishi, K. ; Hirao, K. ; Morisatod, K.: Sol-gel synthesis of macro-mesoporous titania monoliths and their applications to chromatographic separation media for organophosphate compounds. In: *J. Chromatography A* 1316 (**2009**), S. 7375–7383. 19

[Van der Kraan u. Buschiw 1986] Kraan, A. M. d. ; Buschiw, K. H. J.: The ^{57}Fe Mössbauer isomer shift in intermetallic comounds of iron. In: *Physica* 138B (**1986**), S. 55–62. 32

[Kundu u. a. 2015] Kundu, D. ; Black, R. ; Berg, E. J. ; Nazar, L. F.: A highly active nanostructured metallic oxide cathode for aprotic Li-O_2 batteries. In: *Energy Environ. Sci.* 8 (**2015**), S. 1292–1298. 48, 49, 68, 158, 170, 178, 188

[Lacnjevac u. a. 2013] Lacnjevac, U. C. ; Jovic, B. M. ; Jovic, V. D. ; Radmilovic, V. R. ; Krstajic, N. V.: Kinetics of the hydrogen evolution reaccction on Ni-(Ebonex-supported Ru) composite coatings in alkaline solution. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (**2013**), S. 10178–10190. 82

[Lagergren u. Magnéli 1952] Lagergren, S. ; Magnéli, A.: On the tantalum–oxygen system. In: *Acta Chem. Scand.* 6 (**1952**), S. 444–446. 30

[Lakkis u. a. 1976] Lakkis, S. ; Schlenker, C. ; Chakraverty, B. K. ; Buder, R. ; Marezio, M.: Metal-insulator transitions in Ti_40_7 single crystals: Crystal characterization, specific heat, and electron paramagnetic resonances. In: *Phys. Rev. B* 14 (**1976**), S. 1429–1440. 37

[Leaustic u. a. 1989] Leaustic, A. ; Babonneau, F. ; Livage, J.: Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides $Ti(OR)_4$ (OR = OPr^i, OEt) modified by acetylacetone. 1. Study of the alkoxide modification. In: *Chemistry of Materials* 1 (**1989**), S. 240–247. 85, 126, 129, 131

[Lee u. a. 2018] Lee, S. ; Lee, G.-H. ; Kim, J.-C. ; Kim, D.-W.: Magneéli-phase Ti_4O_7 nanosphere electrocatalyst support for carbon-free oxygen electrodes in lithium-oxygen batteries. In: *ACS Catal.* 8 (**2018**), S. 2601–2610. 2.1, 157

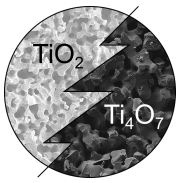
[Von der Lehr u. a. 2017] Lehr, M. Von d. ; Hormann, K. ; Höltzel, A. ; White, L. S. ; Reising, A. E. ; Bertino, M. F. ; Smarsly, B. M. ; Tallarek, U.: Mesopore etching under supercritical conditions - A shortcur to hierarchically porous silica monoliths. In: *Mircoporous and Mesoporous Materials* 243 (**2017**), S. 247–253. 13, 165

[Li u. a. 2010] Li, X. ; Li Zhu, A. ; Qu, W. ; Wang, H. ; Hui, R. ; Zhang, L. ; Zhang, J.: Magneli phase Ti_4O_7 electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries. In: *Electrochimica Acta* 55 (**2010**), S. 5891–5898. 47, 2.1

[Liang u. a. 2016] Liang, X. ; Kwok, C. Y. ; Lodi-Marzano, F. ; Pang, Q. ; Cuisinier, M. ; Huang, H. ; Hart, C. J. ; Houtarde, D. ; Kaup, K. ; Sommer, H. ; T., Brezesinski ; Janek, J. ; Nazar, L. F.: Tuning transition metal oxide-sulfur interactions for long life lithium sulfur batteries: The "Goldilocks" principle. In: *Adv. Energy Mater.* 6 (**2016**), S. 1501636. 46

[Liborio u. Harrison 2008] Liborio, L. ; Harrison, N.: Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phase in rutile: A first-principles study. In: *Phys. Rev. B* 77 (**2008**.), S. 104104 155

[Liborio u. a. 2009] Liborio, L. ; Mallia, G. ; Harrison, N.: Electronic structure of the Ti_4O_7 Magnéli phase. In: *Phys. Rev. B* 79 (**2009**.), S. 245133 36



[Lide 2005] Lide, D. R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2005 33, 168, 174, 177, *a*

[Linares u. a. 2012] Linares, N. ; Hartmann, S. ; Galarneau, A. ; Barbaro, P.: Continuous partial hydrogenation reactions by Pd at unconventional bimodal porous titania monolith catalysts. In: *ACS Catal.* 2 (**2012**), S. 2194–2198. 16

[Liu u. Di Valentin 2018] Liu, H. ; Di Valentin, C.: Bulk-terminated or reconstructed $Fe_3O_4(001)$ surface: water makes a difference. In: *Nanoscale* 10 (**2018**), S. 11021–11027 116

[Liu u. a. 2005] Liu, Y. ; Li, J. ; Wang, M. ; Li, Z. ; Liu, H. ; He, P. ; Yang, X. ; Li, J.: Preparation and properties of nanostructure anatase TiO_2 monoliths using 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room-temperature ionic liquids as template solvents. In: *Crystal Growth & Design* 5 (**2005**), S. 1643–1649. 143

[Maaz u. a. 2015] Maaz, S. ; Rose, M. ; Palkovtis, R.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). In: *Pure Appl. Chem.* 87 (**2015**), S. 1051–1069. 91, 92, 108

[Maaz u. a. 2016] Maaz, S. ; Rose, M. ; Palkovtis, R.: Systematic investigation of the pore structure and surface properties of SBA-15 by water vapor physisorption. In: *Micropor. Mesopor. Mat.* 220 (**2016**), S. 183–187. 110

[Magnéli 1953] Magnéli, A.: Structures of the ReO_3-type with recurrent dislocations of atoms: 'Homologous series' of molybdenum and tungsten oxides. In: *Acta Cryst.* 6 (**1953**), S. 495–500. 28

[Magnéli 1957] Magnéli, A.: Studies on rhenium oxides. In: *Acta Chem. Scand.* 11 (**1957**), S. 28–33. 30

[Magnéli u. Andersson 1955] Magnéli, A. ; Andersson, G.: On the MoO_2 structure type. In: *Acta Chem. Scand.* 9 (**1955**), S. 1378–1381. 31

[Magnéli u. Blomberg 1951] Magnéli, A. ; Blomberg, B.: Studies on the vanadium pentoxide – molybdenum trioxide system. II*. Phase Analysis. In: *Acta Chem. Scand.* 6 (**1951**), S. 585–589. 30

[Magnéli u. Bomberg 1951] Magnéli, A. ; Bomberg, B.: Contribution to the knowledge of the alkali tungsten bronzes. In: *Acta Chem. Scand.* 5 (**1951**), S. 372–378. 29

[Magnéli u. Westgren 1938] Magnéli, A. ; Westgren, A.: Diskrete Titanoxydphasen im Zusammensetzungsbereich $TiO_{1,75}$–$TiO_{1,90}$. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 238 (**1938**), S. 268–272. 30

[Manbeck u. a. 2011] Manbeck, K. A. ; Boaz, N. C. ; Bair, N. C. ; Sanders, A. M. S. ; Marsh, A. L.: Substituent effects on keto-enol equilibria using NMR spectroscopy. In: *J. Chem. Educ.* 88 (**2011**), S. 1444–1445. 122

[Maneeratana u. a. 2014] Maneeratana, V. ; Portehault, D. ; Chaste, J. ; Mailly, D. ; Antonietti, M. ; Sancez, C.: Original electrospun core-shell nanostructured Magnéli titanium oxide fibers and their electrical properties. In: *Adv. Mater.* 26 (**2014**), S. . 67, 188

[Maragatha u. a. 2016] Maragatha, J. ; Jothivenkatachalam, K. ; Karuppuchamy, S.: Synthesis and characterization of visible light-responsive carbon doped Ti_4O_7 photocatalyst. In: *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27 (**2016**), S. 9233–9239. 77

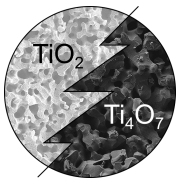
[Maragatha u. a. 2017] Maragatha, J. ; Rani, C. ; Rajendran, S. ; Karuppuchamy, S.: Microwave synthesis of nitrogen doped Ti_4O_7 for photocatalytic applications. In: *Physica E* 93 (**2017**), S. 78–82. 77, 80

[Marcus 1984] Marcus, Y.: The effectivity of solvents as electron pair donors. In: *Journal of Solution Chemistry* 13 (**1984**), S. 599–624. 182

[Marcus 1993] Marcus, Y.: The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. In: *Chemical Society Reviews* (**1993**), S. 409–416. 182, *b*

[Marezio u. Dernier 1971] Marezio, M. ; Dernier, P. D.: The crystak structure of Ti_4O_7, a member of the homologous series Ti_nO_{2n-1}. In: *Journal of Solid State Chemistry* 3 (**1971**), S. 340–348. A.1

[Marinder u. Magnéli 1958] Marinder, B.-O. ; Magnéli, A.: Rutile-type phases in some systems of mixed transition metal dioxides. In: *Acta Chem. Scand.* 12 (**1958**), S. 1345–1347. 30



[McMullen 1995] McMullen, D.: Scanning electron microscopy 1928–1965. In: *Scanning* 17 (**1995**), S. 175–185. 93

[Mei u. a. 2017] Mei, S. ; Jafta, C. J. ; Lauermann, I. ; Ran, Q. ; Kärgel, M. ; Ballauff, M. ; Lu, Y.: Porous Ti_4O_7 particles with interconnected-pore structure as a high-efficiency polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries. In: *Adv. Funct. Mater.* 27 (**2017**), S. . 69

[Meinusch u. a. 2010] Meinusch, R. ; Ellinghaus, R. ; Hormann, K. ; Tallarek, U. ; Smarsly, B. M.: Resorcinol-based deep eutectic solvents as both carbonaceus precursor and templating agents in the synthesis of hierarchical porous carbon monoliths. In: *Chem. Mater.* 22 (**2010**), S. 6146–6152. 102

[Meinusch u. a. 2017] Meinusch, R. ; Ellinghaus, R. ; Hormann, K. ; Tallarek, U. ; Smarsly, B. M.: On the underestimated impact of the gelation temperature on macro- and mesoporosity in monolithic silica. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (**2017**), S. 14821–14834. 13, 25, 102, 118, 139

[Melzer u. Rüscher 1996] Melzer, R. ; Rüscher, C. H.: X-ray powder diffraction study of the phase transitions in Ti_4O_7. In: *Phase Transitions: A Multinational Journal* 58 (**1996**), S. 285–295. 38, 56

[Mercier u. Lakkis 1973] Mercier, J. ; Lakkis, S.: Preparation of titanium lower oxides single crystals by chemical transport reaction. In: *Journal of Crystal Growth* 20 (**1973**), S. 195–201. 54, 60, 156

[Merck KGaA] Merck KGaA, Darmstadt: Merck PTE. App für Android, Stand 20.06.18, 7, 174

[Minju u. a. 2017] Minju, N. ; Nair, B. N. ; Peer Mohamed, A. ; Ananthakumar, S.: Surface engineered silica mesospheres – A promising adsorbent for CO_2 capture. In: *Separation and Purification Technology* 181 (**2017**), S. 192–200. 117

[Munirathinam u. a. 2015] Munirathinam, R. ; Huskens, J. ; Verboom, W.: Supported catalysis in continuous-flow microreactors. In: *Adv. Synth. Catal.* 357 (**2015**), S. 1093–1123. 11

[Nakanishi 1997] Nakanishi, K.: Pore structure control of silica gels based on phase separation. In: *J. Porous Mater.* 4 (**1997**), S. 67–112. 12, 22, 25, 136

[Nolan u. a. 2009] Nolan, N. ; Pillai, S. ; Seery, M.: Spectroscopic investigation of the anatase-to-Rutile transformation of sol-gel synthesised TiO_2 photocatalysts. In: *Journal of Physical chemistry C* 113 (**2009**), S. 16151–16157. 103

[Ohsaka u. a. 1978] Ohsaka, T. ; Izumi, F. ; Fujiki, Y.: Raman spectrum of anatase, TiO_2. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 7 (**1978**), S. 321–324. 103

[Okada u. a. 2015] Okada, K. ; Asakura, G. ; Tokudome, Y. ; Nakahira, A. ; Takahashi, M.: Macroporous titanate nanotube/TiO_2 monolith for fast and large-capacity cation exchange. In: *Chem. Mater.* 27 (**2015**), S. 1885–1891. 18

[Pang u. a. 2014] Pang, Q. ; Kundu, D. ; Cuisinier, M. ; Nazar, L. F.: Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries. In: *Nature Communications* 5 (**2014**), S. . 46

[Pentcheva u. a. 2005] Pentcheva, R. ; Wendler, F. ; Meyerheim, H. L. ; Moritz, W. ; Jedrecy, N. ; Scheffler, M.: Jahn-Teller stabilization of a "polar" metal oxide surface: Fe_3O_4(001). In: *Physical Review Letters* 94 (**2005**), S. 264–275. 116

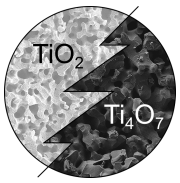
[Peyravi u. a. 2014] Peyravi, M. ; Jahanshahi, M. ; Rahimpour, A. ; Javadi, A. ; Hajavi, S.: Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with functionalized TiO_2 nanoparticles for organic solvent nanofiltration. In: *Chem. Eng. J.* 241 (**2014**), S. 155–166. 17

[Poppe] Poppe, M.: Deutschland verschenkt Strom-Millionen an Frankreich - auf Kosten der Verbraucher. veröffentlicht auf *Focus online* am 17.01.2018, 4

[Porta u. a. 2016] Porta, R. ; Benaglia, M. ; Puglisi, A.: Flow chemistry: Recent developments in the synthesis of pharmaceutical products. In: *Org. Process Rev. Dev.* 20 (**2016**), S. 2–25. 10

[Portehault u. a. 2011] Portehault, D. ; Maneeratana, V. ; Candolfi, C. ; Oeschler, N. ; Veremchuk, I. ; Grin, Y. ; Sanchez, C. ; Antonietti, M.: Facile general route toward tunable Magnéli nanostructures and their use as thermoelectric metal oxide/carbon nanocomposites. In: *ACS Nano* 5 (**2011**), S. 9052–9061. 66, 72, 156

[Regonini u. a. 2012] Regonini, D. ; Adamaki, V. ; Bowen, C. R. ; Pennock, S. R. ; Taylor, J. ; Dent, A. C. E.: AC electrical properties of TiO_2 and Magnéli phases, Ti_nO_{2n-1}. In: *Solid State Ionics* 229 (**2012**), S. 38–44. 64



[Regonini u. a. 2011] Regonini, D. ; Dent, A. C. E. ; Bowen, C. R. ; Taylor, J.: Impedance spectrscopy analysis of Ti_nO_{2n-1} Magnéli phases. In: *Materials Letters* 65 (**2011**), S. 3590–3592. 64

[Riedel u. Janiak 2011] Riedel, E. ; Janiak, C.: Anorganische Chemie. deGuyter, 2011. – ISBN 978–3–11–022566–2 34, 175

[Rietveld 1967] Rietveld, H. M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. In: *Acta Cryst.* 22 (**1967**), S. 151–153. 88

[Rietveld 1969] Rietveld, H. M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. In: *J. Appl. Cryst.* 2 (**1969**), S. 65–71. 88

[Rietveld 2010] Rietveld, H. M.: The Rietveld method: a retrospection. In: *Z. Kristallogr.* 225 (**2010**), S. 545–547. 88

[Sabzi u. a. 2009] Sabzi, M. ; Mirabedini, S. M. ; Zohuriaan-Mehr, J. ; Atai, M.: Surface modification of TiO_2 nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. In: *Prog. Org. Coat.* 65 (**2009**), S. 222–228. 17

[Seiwert u. Gruehn 1984] Seiwert, F.-J. ; Gruehn, R.: Zum chemischen Transport von Ti_4O_7, Ti_5O_9 und Ti_6O_{11} mit den Transportmitteln HCl und NH_4Cl. In: *Zeitschrift für anorganische und algemeine Chemie* 510 (**1984**), S. 93–103. 56

[Selvam u. a. 2012] Selvam, T. ; Machoke, A. ; Schwieger, W.: Supported ionic liquids on non-porous and porous inorganic materials – A topical review. In: *Appl. Catal. A* 445 (**2012**), S. 92–101. 14

[Shm u. Lazarus 1979] Shm, T. K. ; Lazarus, M. S.: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of clean and hydrated TiO_2 (rutile) surfaces. In: *Chem. Phys. Lett.* 68 (**1979**), S. 426–432. 75

[Shvab u. a. 2017] Shvab, R. ; Hryha, E. ; Nyborg, L.: Surface chemistry of the titanium powder studied by XPS using internal standard reference. In: *Powder Metallurgy* 60 (**2017**), S. 42–48. 75

[Shylesh u. a. 2008] Shylesh, S. ; Samuel, P. P. ; Sisodiya, S. ; Singh, A. P.: Periodic mesoporous silicas and organosilicas: An overview towards catalysis. In: *Catal. Surv. Asia* 12 (**2008**), S. 266–282. 10

[Sieland 2016] Sieland, M.: Untersuchung des Einflusses der Porosität von TiO_2-Materialien auf deren Reduktionsverhalten. Bachelorthesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2016**. 185

[Since u. a. 1977] Since, J. J. ; Ahmed, S. ; Mercier, J.: Controlled growth of Ti_4O_7 crystals by chemical transport reactions. In: *Journal of Crystal Growth* 40 (**1977**), S. 301–303. 54

[Siouffi 2003] Siouffi, A.-M.: Silica gel-based monoliths prepared by the sol–gel method: facts and figures. In: *J. Chromatogr. A* 1000 (**2003**), S. 801–818. 117

[Siracusano u. a. 2013] Siracusano, S. ; Stassi, A. ; Modica, E. ; Baglio, V. ; Arico, A. S.: Preparation and characterisation of Ti oxide based catalyst supports for low temperature fuel cells. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (**2013**), S. 11600–11608. 2.2

[Situ u. a. 2014] Situ, Y. ; Huang, T. ; Chen, Y. ; Huang, W. ; Huang, H.: Polymerization-induce phase separation in the preparation of macroporous TiO_2/SiO_2 thin films. In: *Ceramics International* 40 (**2014**), S. 919–927. 20

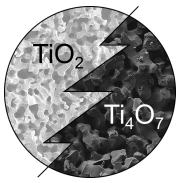
[Smith u. a. 1998] Smith, J. R. ; Walsh, F. C. ; Clarke, R. L.: Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex materials. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (**1998**), S. 1021–1033. 45

[Snyder 1993] Snyder, L. R.: Classificaion of the solvent properties of common liquids. In: *Journal of Chromatography* 92 (**1993**), S. 223–230. 182

[Spieß u. a. 2009] Spiess , L. ; Teichert, G. ; Schwarzer, R. ; Behnken, H. ; Genzel, C.: Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. Vieweg+Teubner, 2009. – ISBN 3835101668 87, 88

[Stauffer u. Aharony 2014] Stauffer, D. ; Aharony, A.: Introduction to Percolation Theory: Revised Second Edition. CRC Press, **2014**. – ISBN 1482272377. 167

[Stöckel u. a. 2015] Stöckel, D. ; Wallacher, D. ; Zickler, G. A. ; Thommes, M. ; Smarsly, B. M.: Elucidating the sorption mechanism of dibromomethane in disordered mesoporous silica adsorbents. In: *Langmuir* 31 (**2015**), S. 6334–6342. 111



[Stoeckel u. a. 2014] Stoeckel, D. ; Kübel, C. ; Hormann, K. ; Höltzel, M. F. A. ; Smarsly, B. M. ; Tallarek, U.: Morphological analysis of disordered macroporous-mesoporous solids based on physical reconstruction by nanoscale tomography. In: *Langmuir* 30 (**2014**), S. 9022–9027. 95

[Stoeckel u. a. 2015] Stoeckel, D. ; Kübel, C. ; O., Loeh; M. ; Smarsly, B. M. ; Tallarek, U.: Morphological analysis of physically reconstructed silica monoliths with submicrometer macrpores: effect of decreasing domain size on structural homogeneity. In: *Langmuir* 31 (**2015**), S. 7391–7400. 95

[Takeuchi u. a. 2017] Takeuchi, T. ; Fukushima, J. ; Hayashi, Y. ; Takizawa, H.: Synthesis of Ti_4O_7 nanoparticles by carbothermal reduction using microwave rapid heating. In: *Catalysts* 65 (**2017**), S. 65. 78

[Tanaka u. a. 2001] Tanaka, N. ; Kobayashi, H. ; Nakanishi, K. ; Minakuchi, H. ; Ishizuka, N: A new type of chromatographic support could lead to higher separation efficiencies. In: *Anal. Chem.* 73 (**2001**), S. 420A–429A. 8

[Tang u. a. 2012a] Tang, C. ; Zhou, D. ; Fang, S. ; Yang, L.: Effects of Ti_4O_7 on secondary alkaline zinc anode. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (**2012**), S. A1796–A1800. 47

[Tang u. a. 2012b] Tang, C. ; Zhou, D. ; Zhang, Q.: In: *Materials Letters* 79 (**2012**), 42–44. S. 2.1, 153

[Tao u. a. 2014] Tao, X. ; Wang, J. ; Ying, Z. ; Cai, Q. ; Zheng, G. ; Gan, Y. ; Huang, H. ; Xia, Y. ; Liang, C. ; Zhang, W. ; Cui, Y.: Strong sulfur binding with conducting Magneéli-phase Ti_nO_{2n-1} nanomaterials for improving lithium-sulfur batteries. In: *Nano Lett.* 14 (**2014**), S. 5288–5294. 46, 2.1, 74, 82

[Taylor 1964] Taylor, G.: Desintegration of water drops in an electric field. In: Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 280 (**1964**), S. 383–397 183

[Thommes u. a. 2012] Thommes, M. ; Mitchell, S. ; Perez-Ramirez, J.: Surface and pore strucutre assessment of hierarchical MFI zeolites by advanced water and argon sorption studies. In: *J. Phys. Chem. C* 116 (**2012**), S. 18816–18823. 110

[Thompson u. a. 1987] Thompson, P. ; Cox, D. E. ; Hastings, J. B.: Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3. In: *J. Appl. Cryst.* 20 (**1987**), S. 79–83. 89

[Toffolon u. Servant 2000] Toffolon, C. ; Servant, C.: THermodynamic addeddment of the Fe–Nb system. In: *Calphad* 24 (**2000**), S. 97–112. 32

[Tominaka u. a. 2011] Tominaka, S. ; Tsujimoto, Y. ; Matsushita, Y. ; Yamaura, K.: Synthesis of nanostructured reduced titanium oxide: crystal structure transformation maintaining nanomorphology. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (**2011**), S. 7418–7421. 58

[Toyoda u. a. 2009] Toyoda, M. ; Yano, T. ; Tryba, B. ; Mozia, S. ; Tsumura, T. ; Inagaki, M.: Preparation of carbon-coated Magneli phases Ti_nO_{2n-1} and their photocatalytic activity under visible light. In: *Appl. Ct. B: Environ.* 88 (**2009**), S. 160–164. 41

[Tsumura u. a. 2004] Tsumura, T. ; Hattori, Y. ; Kaneko, K. ; Hirose, Y. ; Inagaki, M. ; Toyoda, M.: Formation of the Ti_40_7 phase through interaction between coated carbon and TiO_2. In: *Desalination* 169 (**2004**), S. 269–275. 64

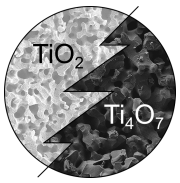
[Vaccaro u. a. 2014] Vaccaro, L. ; Lanari, D. ; Marrocchi, A. ; Strappavecci, G.: Flow approaches towards sustainability. In: *Green Chem.* 16 (**2014**), S. 3680–3704. 10

[Van der Voort u. a. 2013] Voort, P. Van d. ; Esquivel, D. ; Canck, E. de ; Goethals, F. ; Van Driessche, I. ; Romero-Salguero, F.: Periodic mesoporous organosilicas: from simple to complex bridges; a comprehensive overview of functions, morphologies and applications. In: *Chem. Soc. Rev.* 42 (**2013**), S. 3913–3955. 14

[Wagemaker u. a. 2003] Wagemaker, M. ; Kearley, G.J. ; Well, A.A. van ; Mutka, H. ; Mulder, F.M.: Multiple Li positions inside oxygen octahedra in lithiated TiO_2 anatase. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (**2003**), S. 840–848. A.1

[Walsh u. Wills 2010] Walsh, F. C. ; Wills, R. G. A.: The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex electrodes. In: *Electrochimica Acta* 55 (**2010**), S. 6342–6351. 43, 45

[Wamser 1948] Wamser, C. A.: Hydrolysis of fluoboric acid in aqueous solution. In: *J. Am. Chem. Soc.* 70 (**1948**), S. 1209–1215. 144



[Wan u. a. 2012] Wan, L. ; Long, M. ; Zhou, D. ; Zhang, L. ; Cai, W.: Preparation and characterization of free-standing hierarchical porous TiO_2 monolith modified with graphene oxide. In: *Nano-Micro Lett.* 4 (**2012**), S. 90–97. 19

[Wang u. a. 2017] Wang, G. ; Liu, Y. ; Ye, J. ; Qiu, W.: Synthesis, microstructural characterization, and electrochemical performance of novel rod-like Ti_4O_7 powders. In: *Journal of Alloys and Compounds* 704 (**2017**), S. 18–25. 63, 151, 156

[Wang u. a. 2007] Wang, J. ; Wang, H. ; Zhang, S. ; Zhang, H. ; Zhao, Y.: Conductivities, volumes, fluorescence, and aggregation behavior of ionic liquids [C_4mim][BF_4] and [$C_n$mim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in aqueous solutions. In: *J. Phys. Chem. B* 111 (**2007**), S. 6181–6188. 148

[Wang u. a. 2013] Wang, Z. ; Yang, C. ; Lin, T. ; Yin, H. ; Chen, P. ; Wan, D. ; Xu, F. ; Huang, F. ; Lin, J. ; Xie, X. ; Jiang, M.: Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania. In: *Energy Environ. Sci.* 6 (**2013**), S. 3007–3014. 53

[Watanabe 2009] Watanabe, M.: Raman spectroscopy of charge-ordered states in Magneli titanium oxides. In: *Phys. Stat. Sol. (C)* 6 (**2009**), S. 260–263. 160

[Watanabe u. Ueno 2006] Watanabe, M. ; Ueno, W.: Raman study of order-disorder transition of bipolarons in Ti_4O_7. In: *Phys. Stat. Sol. (C)* 3 (**2006**), S. 3456–3459. 161

[Watanabe u. a. 2007a] Watanabe, M. ; Ueno, W. ; Hayashi, T.: Optical study of metal-insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals. In: *Journal of Luminescence* 122 (**2007**), S. 393–395. 56, 163

[Watanabe u. a. 2007b] Watanabe, M. ; Ueno, W. ; Hayashi, T.: Optical study of metal–insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals. In: *Journal of Luminescence* 122 (**2007**), S. 393–395. 35

[Webb u. a. 1997] Webb, P. A. ; Orr, Clyde ; Camp, R. W. ; Olivier, J. P. ; Yunes, Y. S.: Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, 1997. – ISBN 0–9656783–0–X 90, 91

[Wei u. a. 2017] Wei, H. ; Rodriguez, E. F. ; Best, A. S. ; Hollenkamp, A. F. ; Chen, D. ; Caruso, R. A.: Chemical bonding and physical trapping of sulfur in

mesoporous Magnéli Ti_4O_7 microspheres for high-performance Li-S battery. In: *Adv. Energy Mater.* 7 (**2017**), S. . 70

[Weitkamp u. a. 2001] Weitkamp, J. ; Hunger, M. ; Rymsa, U.: Base catalysis on microporous and mesoporous materials: recent progress and perspectives. In: *Mircoporous Mesoporous Mater.* 48 (**2001**), S. 255–270. 14

[Westermann u. Melin 2009] Westermann, T. ; Melin, T.: Flow-through catalytic membrane reactors – Principles and applications. In: *Chem. Eng. Process* 48 (**2009**), S. 17–24. 10

[Williams 2001] Williams, J. L.: Monolith structures, materials, properties and uses. In: *Catal. Today* 69 (**2001**), S. 3–9. 16

[Wyckoff 1963] Wyckoff, R. W. G.: Crystal Structures. Interscience Publishers, 1963 A.1

[Yamada u. a. 2000] Yamada, N. ; Yoshinaga, I. ; Katayama, S.: Formation behavior and optical properties of transparent inorganic-organic hybrids prepared from metal alkoxides and polydimethylsiloxane. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 17 (**2000**), S. 123–130. 128

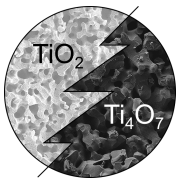
[Yao u. a. 2012] Yao, C. ; Li, F. ; Li, X. ; Xia, D.: Fiber-like nanostructured Ti_4O_7 used as durable fuel cell catalyst support in oxygen reduction catalysis. In: *J. Mater. Chem.* 22 (**2012**), S. 16560–16565. 2.1, 158, 159

[Yarin u. a. 2001] Yarin, A. L. ; Koombhongse, S. ; Reneker, D. H.: Bending instability in electrospinning of nanofibers. In: Journal of Applied Physics 89 (**2001**), S. 3018–3026 183

[Ye u. a. 2015a] Ye, J. ; Wang, G. ; Li, X. ; Liu, Y. ; Zhu, R.: Temperature effect on electrochemical properties of Ti_4O_7 electrodes prepared by spark plasma sintering. In: *J. Maer. Sci.: Mater Electron.* 26 (**2015**), S. 4683–4690. 64

[Ye u. a. 2015b] Ye, J. ; Wang, X. G. an L. G. an Li ; Liu, Y. ; Zhu, R.: Temperature effect on electrochemical properties of Ti_4O_7 electrodes prepared by spark plasma sintering. In: *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 26 (**2015**), S. 4683–4690. 82

[You u. a. 2016] You, S. ; Liu, B. ; Gao, Y. ; Wang, Y. ; Tang, C. Y. ; Huang, Y. ; Ren, N.: Monolithic porous Magnéli-phase Ti_4O_7 for electro-oxidation treatment of industrial wastewater. In: *Electrochimica Acta* 214 (**2016**), S. 326–335. 2.1



[Yuan u. Su 2006] Yuan, Z.-Y. ; Su, B.-L.: Insights into hierarchically meso-macroporous structured materials. In: *J. Mater. Chem.* 16 (**2006**), S. 663–677. 8

[Zhang u. a. 2012] Zhang, X. ; Kumar, P. S. ; Aravindan, V. ; Liu, H. H. ; Sundaramurthy, J. ; Mhaisalkar, S. G. ; Duong, H. M. ; Ramakrishna, S. ; Madhavi, S.: Electrospun TiO_2−-graphene composite nanofibers as a highly durable insertion anode for Lithium ion batteries. In: *J. Phys. Chem. C* 116 (**2012**), S. 14780–14788. 184

[Zhang u. a. 2017] Zhang, Y. ; Yao, S. ; Zhuang, R. ; Luan, K. ; Qian, X. ; Xiang, J. ; Shen, X. ; Li, T. ; Xiao, K. ; Qin, S.: Shape-controlled synthesis of Ti_4O_7 nanostructures under solvothermal-assisted heat treatment and its application in lithium-sulfur batteries. In: *Journal of Alloys and Compounds* 729 (**2017**), S. 1136–1144. 2.2

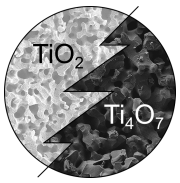
[Zheng u. a. 2009] Zheng, W. ; Liu, X. ; Yan, Z. ; Zhu, L.: Ionic liquid-assisted synthesis of large- scale TiO_2 nanoparticles with controllable phase by hydrolysis of $TiCl_4$. In: *ACS Nano* 3 (**2009**), S. 115–122. 145

[Zhong u. a. 2015] Zhong, X. ; Rungger, I. ; Zapol, P. ; Heinonen, O.: Self-interaction corrected electronic structure of Ti_4O_7, TiO_2 and Ti_2O_3. In: *Phys. Rev. B* 91 (**2015**.) 39

[Zhu u. a. 2013] Zhu, R. ; Liu, Y. ; Ye, J. ; Zhang, X.: Magnéli phase Ti_4O_7 powder from carbothermal reduction method: formation, conductivity and optical properties. In: *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 24 (**2013**), S. 4853–4856. 61, 151, 162

[Zhu u. a. 2010] Zhu, Y. ; Murali, S. ; Cai, W. ; Li, X. ; Suk, J. W. ; Potts, R. S. J. R. ans Ruoff R. J. R. ans Ruoff: Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. In: *Advanced Materials* 22 (**2010**), S. 3906–3924. 104

[Zweynert u. a. 2004] Zweynert, M. ; Döring, H. ; Garche, J. ; Enghardt, K. ; Wiesener, K.: Anwendung von Magnéli-Phasen des Titandioxids in der elektrochemischen Technologie. In: *Chemie Ingenieur Technik* 70 (**2004**), S. 827–841. 45



A. Anhang

A.1. Verwendete Geräte und Messparameter

A.1.1. XRD

Standardmessungen erfolgten an einem *X'Pert Pro* von PANalytical mit einer $Cu_{K\alpha}$-Quelle. Si-Einkristall-Träger wurden als Probenhalter verwendet, um zusätzliche Signale auszuschließen. Die Divergenzblende und der Streustrahlenschlitz (Orginalbezeichnung: *anti scatter slit*) im gebeugten Strahlengang wurden auf $0,5\,^\circ$ festgestellt, um einen definierten Einfluss auf die erhaltene Reflexbreite zu erhalten, welcher für die Rietveld-Analyse zwingend erforderlich ist. Der Streustrahlenschlitz im Eingangsstrahl besaß eine Breite von $1\,^\circ$. Mit diesen Einstellungen ließen sich sowohl die nanostrukturierten Proben als auch die hochkristallinen Proben nach der Reduktion vermessen, was jedoch dazu führt, dass Proben mit großen Kristallen Reflexe mit hohen Intensitäten zeigen, welche wiederum bei der Rietveld-Verfeinerung zu großen χ^2-Werten führt, die demnach nicht zwangsläufig eine schlechte Anpassung der Messdaten bedeuten.

Temperaturabhängige XRD-Messungen

Um die Reoxidierung von Ti_4O_7 zu untersuchen, wurde zusätzliche Messungen an einem *Empyrean* von PANanlytical durchgeführt. Dieses wurde mit dem heizbaren Probenhalter *XRK 900* von Anton Paar ausgestattet. Das Messprogramm wurde analog zu den Standardmessungen beibehalten. In Abbildung A.1 ist das Heizprogramm dargestellt.

Nach jedem Heizschritt wurde eine Haltezeit von 30 Minuten eingefügt, um dem System ausreichend Zeit zu geben, sich zu äquilibrieren. Danach wurde zum Ausgleich der sich durch die Temperatur ergebenden Ausdehnung des Probenhalters ein Optimierungsprogramm zur Ermittlung der optimal Probenhöhe gefahren. Erst dann wurde die eigentliche XRD-Messung gestartet.

Neben einem bei Raumtemperatur aufgenommenen Diffraktogramm wurde nach Erreichen von 100 °C eine Messung gestartet. Zwar war in diesem Temperaturbereich noch keine nennenswerte Reoxidation zu erwarten, jedoch desorbiert Wasser typischerweise bei diesen Temperaturen aus den Poren. Daher sollte überprüft werden, ob dies mit einer strukturellen Änderung des Ti_4O_7 einhergeht. Insgesamt wurden

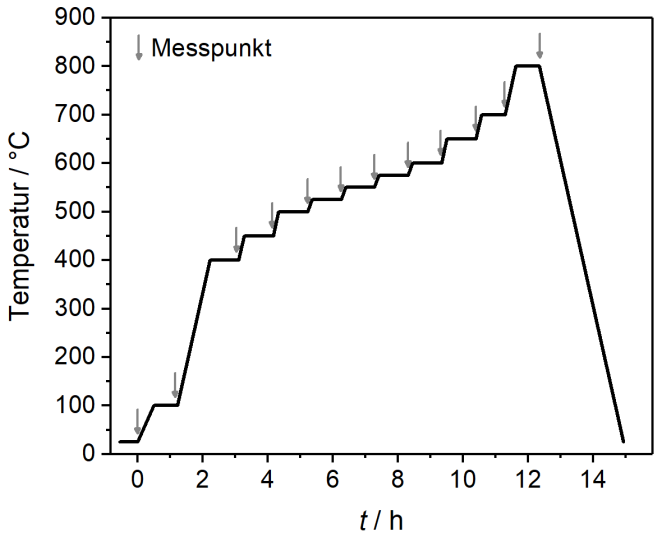


Abbildung A.1.: Heizprogramm und Zeitpunkte der XRD-Messungen zur Bestimmung der Reoxidierungstemperatur von Ti_4O_7.

die Strukturänderungen zwischen 400 °C und 800 °C erfasst. Aus den TGA-Daten war bereits das Einsetzen einer exothermen Reaktion zischen 500 °C und 600 °C bekannt, weshalb in diesem Bereich besonders kleine Temperaturschritte gewählt wurden.

Rietveld-Verfeinerung

Die Rietveld-Verfeinerungen wurden mit Hilfe der Software *FullProf Suite* (Version 2.05) durchgeführt. Die benötigten CIF-Dateien sind in Tabelle A.1 aufgeführt. Sofern möglich wurde die frei zugängliche Datenbank der Universität Cambridge namens *Crystallography Open Database* (kurz: COD) genutzt. Da diese nicht alle benötigten Daten enthielt, wurde zusätzlich auf die Datenbank des Leibniz-Instituts für Informationsstruktur FIZ Karlsruhe namens *Inorganic Crystal Structure Database* (kurz: ICSD) zurück gegriffen. Auf das genaue Verfahren der Verfeinerung wurde bereits in Abschnitt 4.1.1 eingegangen.

Tabelle A.1.: Referenzen der für die Anpassung verwendeten CIF-Dateien

Struktur	**Referenz**	**Literaturquelle**
TiO_2 (Anatas)	96946 ICSD	Wagemaker u. a. [2003]
TiO_2 (Rutil)	90090831 COD	Wyckoff [1963][a]
Ti_4O_7	16297 ICSD	Marezio u. Dernier [1971]
Ti_5O_9	1539580 COD	Andersson [1960]
Ti_3O_5	75194 ICSD	Grey u. a. [1994]

[a]Die in der CIF-Datei angegebene Literaturquelle konnte leider nicht überprüft werden, da das Dokument nicht verfügbar war. Die Neuauflage dieser Ausgabe ist unter der ISBN 0898743877 zu finden.

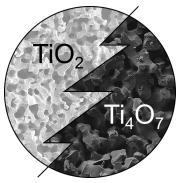
A.1.2. REM

Pulverproben sowie kleine Monolithbruchstücke wurden auf einem Kohlenstoffklebepad fixiert und ggf. anhaftende Pulverrückstände mittels eines sanfen Druckluftstroms entfernt. Um die elektrische Leitfähigkeit der Proben, die nicht aus Ti_4O_7 oder einer Mischung aus verschiedenen Suboxiden bestanden, zu gewährleisten, wurden auf diese vorab Platin für mindestens 60 s abgeschieden. Die REM-Aufnahmen wurden mithilfe einer *MERLIN* von der Firma Zeiss aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung wurde auf 2 kV eingestellt und der Arbeitsabstand wurde zwischen 2,8 mm und 3,2 mm gehalten.

Zur Vermessung der abgebildeten Strukturen wurde das Programm *ImageJ* (Version 1.48) verwendet. Genaue Hinweise bezüglich der Auswertung, insbesondere zur Statistik und Reproduzierbarkeit finden sich im Abschnitt 4.2.3.

A.1.3. MIP

Die MIP-Messungen wurden an den Porosimeter *Pascal 140/440* der Firma Thermo Fisher Scientific in einem Druckbereich zwischen 0 - 400 MPa durchgeführt. Auf die Auswertung der erhaltenen Daten zur Bestimmung des Makroporendurchmessers wurde bereits in Abschnitt 4.2.1 genauer eingegangen.



Monolithische Proben wurden nicht gemörsert, sondern als Stück vermessen. Dadurch sollte Messpunkte durch Partikelzwischenräume vermieden werden. Typischerweise wurde eine Monolithscheibe (ca. 1 cm Durchmesser, 2-3 mm Höhe) dafür halbiert und eine Hälfte zur Messung genutzt.

A.1.4. Physisorptionsexperimente

Die Proben wurden zur Befreiung der Oberfläche von Adsorbaten vorab bei 150 °C für mindestens 10 h bei bereits calcinierte Proben und bei 80 °C für 24 h im Fall von unbehandelte Proben im Vakuum ausgeheizt. Monolithe wurden vor der Messung nicht gemörstert, sondern lediglich in Stücke gebrochen, um möglichst nur die Poren und keine Kornzwischenräume zu messen.

Die Standardanalyse der Mesoporen erfolgte durch Auswertung von N_2-Physisorptions-Messungen an einer *Quadrasorb evo* von der Firma Quantachrome. Die Proben wurden daür bei 77 K in flüssigem Stickstoff stabilisiert bevor die Messung gestartet wurde. Die Isothermen wurden anhand des BET-Modells und des NLDFT-Ansatzes zur Analyse von zylindrischen Poren anhand des Adsorptionszweiges ausgewertet. Nähere Informationen zu den theoretischen Hintergründen und Schwachstellen dieser Modelle, sowie zu den qualitativen Isothermenverläufen und insbesondere den Unterschied zwischen N_2 und Ar als Adsorbat werden im Abschnitt 4.2.2 erläutert.

Die Messungen mit Wasser als Adsorbens erfolgten an einer *Autosorb*, ebenfalls von der Firma Quantachrome. Dafür wurde Wasser thermal verdampft und bei 293,15 K auf der Probe adsorbiert. Für die Auswertung der Messdaten wurde für flüssiges Wasser eine Dichte von 0,998 g/cm^3 und ein Molekül-Fläche auf der Oberfläche von 12,5 Å^2 angenommen. Zur besseren Vergleichbarkeit der erhaltenen Daten wurden diese teilweise auf das mittels N_2-Physisorption erhaltenen Porenvolumen oder die BET-Oberfläche normiert (vgl. Angaben).

A.1.5. IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem *Vertex 70* mit einem *PMA 50* als Messmodul bei Raumtemperatur aufgenommen. Beide Geräte stammen von der Firma Bruker.

Feststoffe wurden als KBr-Pressling vermessen, Flüssigkeiten als Film. Die Mischverhältnisse der Filme sind jeweils bei den Messungen angegeben, da die Rolle des Lösemittels u. a. in dieser Arbeit untersucht wurde.

A.1.6. NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern *Avance II* bzw. *Avance III HD* der Firma Bruker mit jeweils 400 MHz aufgenommen.

Alle Spektren wurden auf das entsprechende LM-Signal[179] kalibriert. Die Anzahl der signifikanten Stellen wurden dem Kalibrierungswert angepasst. Grundsätzlich wurden immer *Buchstaben* verwendet, um Wasserstoffe mit gleicher chemischen Umgebung zu gruppieren, während die Kohlenstoffe *nummeriert* wurden. Diese Abweichung von der in der Literatur gängigen Darstellungsweise wurde gewählt, da in dieser Arbeit hauptsächlich Mischungen und nicht Reinstoffe untersucht wurden. Auf diese Weise sollte eine eindeutigere Zuordnung der Signale zu den verschiedenen Strukturen erzielt werden.

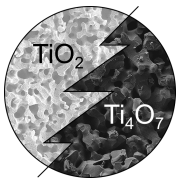
Für die Darstellung der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s	Singulett
d	Duplett
tri	Triplett
qua	Quartett
qui	Quintett
sex	Sextett
m	Multiplett

A.1.7. Elektrochemische Messungen

Einfache Widerstandsmessungen mit einem 2-Punkt-Aufbau wurden mit einem Widerstandsmessgerät der Firma Keithley durchgeführt. Die Kontakte bestanden auf

[179] Vgl. Hesse u. a. [2012]



vergoldeten Spitzen mit Zylinderform, die auf Federn gelagert waren und mit Hilfe von Mikrometerschrauben justiert werden konnten. Der Mittelpunktsabstand der Messspitzen wurde mit einer Schieblehre auf 2,5 mm bestimmt.

Für genauere Messungen wurden ein *VMP3* der Firma Biologic Science Instruments benutzt. Die genauen Aufbauten sind jeweils entsprechend in den Kapitel beschrieben. Für die Langzeitmessung der Batterie-Zyklisierung wurde aus organisatorischen Gründen auf ein *Maccor* des gleichen Herstellers umgestiegen. Wärend Messungen am *VMP3* bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sind die Messzellen des *Maccor* in einem klimatisierten Schrank bei 23 °C gelagert.

A.1.8. Weitere Messgeräte

TGA- und DSC-Messungen

Die Messungen zur Untersuchung der temperaturabhängigen Veränderungen wurden an einem *STA 409 PC* der Firma Netzsch durchgeführt. Die Standardheizrate betrug 5 K/min und es wurden Al_2O_3-Tiegel verwendet. Zusätzlich kann eine MS-Analyse der Verbrennungsprodukte erfolgen.

Bei inerten Bedingungen wurde Ar als Trägergas verwendet, für Untersuchungen der Zersetzung wurde synthetische Luft verwendet. Typische Flussraten lagen bei 30 sscm. Durch den Gaswechsel zwischen Messungen ist es möglich, dass geringe Mengen Restgas von der Vormessung noch bei der MS-Analyse erfasst werden.

Raman-Spektren

Für die Messungen der Raman-Spektren wurde ein *Senterra R200-532* der Firma Bruker verwendet. Die Wellenlänge des Lasers beträgt 532 nm. Um Veränderungen der Kristallstruktur möglichst zu verhindern, wurde die Laserleistung auf 0,2 mW eingestellt.

UV-Vis-Spektren

Die aufgenommenen UV-Vis-Spektren wurden mit Hilfe eines *Lamda 750* der Firma Perkin Elmer erstellt. Lösungen wurden in Quarzglasküvetten vermessen, für Feststoffmessungen stand zusätzlich ein *PrayingMantis*-Aufbau zur Verfügung.

XPS-Spektren

Die XPS-Messungen wurden mit einem *PHI VersaProbe II* von der Firma Physical Electronics durchgeführt. Dabei wurde die $Al_{K\alpha}$-Strahlung mit einer Photonenenergie von 1486,6 eV zur Anregung und ein Halbkugelanalysator verwendet.

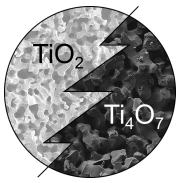
A.2. Verwendete Chemikalien

Sofern keine abweichenden Angaben gemacht wurden, wurden alle Chemikalien ohne weitere Aufarbeitung oder Reinigung verwendet. Die Lagerung erfolgte in klimatisierten Laboren bei 22 °C mit Ausnahme der Ionischen Flüssigkeiten und deuterierten Lösemittel, welche zusätzlich mit Parafilm umwickelt bei 4 °C in einem handelsüblichen Kühlschrank gelagert wurden, und der Leitsalzlösung mit $LiPF_6$ sowie dem metallischen Lithium, welche in einer Glovebox der Firma Braun mit Sauerstoff- und Wasserkonzentrationen unter 0,1 ppm gelagert wurden.

Tabelle A.2.: Liste der verwendeten Chemikalien

Bezeichnung	**Kurzform**	**Reinheit**	**CAS-Nummer**	**Hersteller**
Titan(IV)propoxid	$Ti(OPr)_4$	98 %	3087-37-4	Sigma Aldrich
Titan(IV)isopropoxid	$Ti(O^iPr)_4$	97 %	546-68-9	Sigma Aldrich
Titan(IV)ethoxid	$Ti(OEt)_4$	%	1122-42-5	

(Forsetzung auf der nächsten Seite)



Liste der verwendeten Chemikalien (Fortsetzung)

Bezeichnung	**Kurzform**	**Reinheit**	**CAS-Nummer**	**Hersteller**
Polyethylenoxid	PEO		25322-68-3	
MW: 10k		—		Sigma Aldrich
MW: 4k		—		Merck
MW: 35k		—		Fluka
MW: 100k		—		Alfa Aesar
Polyvinylpyrrolidon MW: 1300k	PVP	—	9003-39-8	Alfa Aesar
Ethylacetoacetat	EAA	> 99 %	141-97-9	Fluka
Ammoniumnitrat[180]	NH_4NO_3	> 99 %	6484-52-2	Sigma Aldrich
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	%		
Kaliumnitrat	KNO_3	%		
Trinatriumcitrat	NaCitrat	%	6132-04-3	Sigma Aldrich
Natriumfluorid	NaF	> 99 %	7681-49-4	Fluka
Propan-1-ol	PrOH	> 99 %	71-23-8	Riedel de Haën
Propan-2-ol	^{i}PrOH	%	67-63-0	
Ethanol	EtOH	99,95 %	64-17-5	VWR Chemicals
Ethanol, vergällt	$EtOH_v$	< 99 %[181]	64-17-5	Stockmeier Chemie
Butanol	BuOH	%	71-36-3	

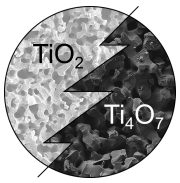
(Forsetzung auf der nächsten Seite)

[180] Ammoniumnitrat ist stark hygroskopisch, wodurch eine undefinierte Menge Wasser in dem Salz enthalten war.
[181] enthält laut Herstellerangaben ca. 1 % Ethylmethylketon

Liste der verwendeten Chemikalien (Fortsetzung)

Bezeichnung	**Kurzform**	**Reinheit**	**CAS-Nummer**	**Hersteller**
Aceton		%	67-64-1	Julius Grohe
Diethylether	EtOEt	%	60-29-7	
1-*Alkyl*-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat	*R*MIM BF_4			
R = Ethyl	EMIM BF_4	99 %	143314-16-3	io li tec
R = Butyl	BMIM BF_4	99 %	174501-65-6	io li tec
R = Decyl	C_{10}MIM BF_4	> 98 %	244193-56-4	io li tec
R = Hexadecyl	C_{16}MIM BF_4	99 %	244193-64-4	io li tec
Titandioxid-NP	TiO_2		13463-67-7	
Hombikat N10		—		Sachtleben Chemie
Hombikat N100		—		Sachtleben Chemie
Hombikat UV100		—		Sachtleben Chemie
TRHP2		—		Sachtleben Chemie
Argon	Ar	99,99999 %	7440-37-1	Praxair
Wasserstoff	H_2	99,999 %	1333-74-0	Praxair
Deuterochloroform	$CDCl_3$	99,8 %	865-49-6	Deutero
Deuteromethanol	CD_3OD	99,8 %	811-98-3	Euriso-Top
Deuterowasser	D_2O	99,9 %	7789-20-0	Deutero

(Forsetzung auf der nächsten Seite)



Liste der verwendeten Chemikalien (Fortsetzung)

Bezeichnung	Kurzform	Reinheit	CAS-Nummer	Hersteller
Lithiumhexafluoro-phosphat-Lösung (1.0 M, EC/DMC=1/1 vol.)	$LiPF_6$-Lsg.	"battery grade"	—	Aldrich
Lithium	Li		7439-93-2	

A.2.1. Eigenschaften der Lösemittel

In Tabelle A.3 sind wichtige Eigenschaften einiger der verwendeten Lösemittel aufgeführt. Die Dielektrizitätskonstante ϵ ist ein Maß für die Polarität des LM, wohingegen die Donorzahl *DN* Aufschluss gibt, wie gut sich das Molekül als Ligand eignet. Da dies immer sehr stark von der Interaktion der Moleküle abhängt, muss ein geeignetes Referenzsystem gewählt werden und für alle Proben beibehalten werden.[182]

[182] Vgl. Marcus [1993], Marcus [1984] und Snyder [1993]

Tabelle A.3.: Lösemitteleigenschaften.

LM	ϵ[a]	***DN***[b]
H_2O	80,10	18,0
MeOH	33,0	30,0
EtOH	25,3	32,0
PrOH	20,8	25
^{i}PrOH	20,18	36,0
DMSO	47,24	29,8
EtOEt	4,27	19,2
Aceton	21,01	17,0
$CDCl_3$	4,67	4,0
EAA	14,0	—

[a] Vgl. Lide [2005]
[b] Vgl. Marcus [1993]

A.3. TiO_2-Nanostrukturen als Ausgangsmaterial

Neben den in dieser Arbeit untersuchten Monolithen wurden NP und NF als Vergleichsmaterialien genutzt. Beide besitzen ebenfalls durch ihre Nanostruktur hohe Oberflächen, unterscheiden sich jedoch grundsätzlich in ihrer Morphologie von den Monolithen. Zusätzlich sind verschiedene, aber mit Hilfe deselben Verfahrens hergestellte NP kommerziell auf dem Markt verfügbar, sodass verschiedene Einflüsse einfach untersucht werden konnten.

A.3.1. Kommerzielle Nanopartikel

Es wurden verschiedene NP mit Anatas-Struktur aus der *Hombikat*-Serie (UV100, N100 und N10) verwendet sowie *TRHP2*-NP, welche eine Rutilstruktur besitzen. Alle Proben wurden von der Firma Sachtleben erstanden.

Trotz den Informationen der mitgelieferten Datenblätter wurden die NP nochmals in Bezug auf die Kristallstruktur und die vorliegenden Kristallitgrößen mittels XRD untersucht, da diese Eigenschaften für die Untersuchungen dieser Arbeit essentiell waren. Abbildung A.2 zeigt die Diffraktogramme, aus denen auch die Kristallitgrößen bestimmt wurden.

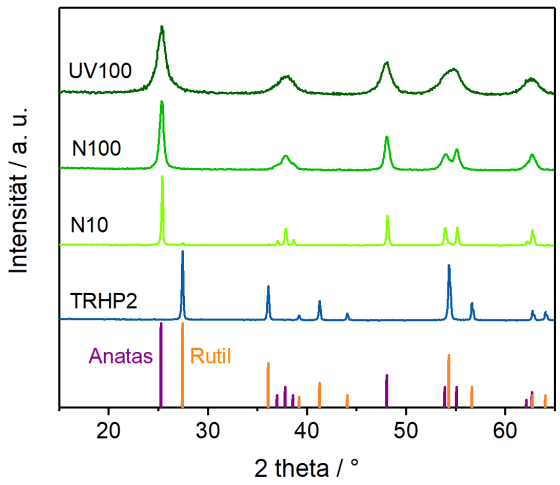
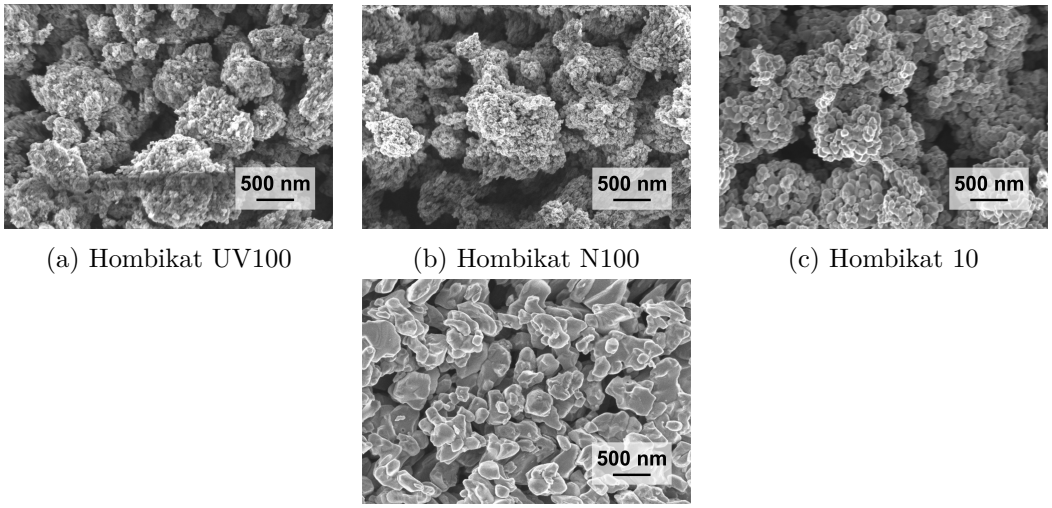


Abbildung A.2.: XRD-Messungen der kommerziellen NP.

Die NP liegen in den Pulvern in Agglomeraten vor, was die SEM-Aufnahmen in Abbildung A.3 zeigen. In Bezug auf das Verhalten im Gasstrom, welches beim Reduktionsprozess von Bedeutung ist, sind durch die unterschiedlichen Partikelgrößen keine signifikanten Unterschiede zu erwarten.



(a) Hombikat UV100 (b) Hombikat N100 (c) Hombikat 10

(d) TRHP2

Abbildung A.3.: SEM-Aufnahmen der kommerziellen NP.

A.3.2. Nanofasern

NF können in verschiedenen Zusammensetzungen mittels Elektrospinnen hergestellt werden. Mit Hilfe von elektrostatischen Abstoßung wird eine Polymerlösung mit Präkursoren immer weiter gedehnt, bis ein Fasen mit Durchmesser von bis zu wenigen Nanometern erreicht wird.[183]

In der Literatur werden verschiedene Zusammensetzungen für geeignete Spinnlösungen zur Herstellung von TiO$_2$-NF genannt.[184] Die in dieser Arbeit verwendete Vorschrift beruht auf den von M. Sieland im Rahmen ihrer Bachelorarbeit optimierten Ansätzen.[185]

[183] Vgl. Dan u. Younan [2004], Greiner u. Wendorff [2007], Yarin u. a. [2001], Taylor [1964] und Formhals [1934].
[184] Vgl. Formo u. a. [2008], Choi u. a. [2010] und Zhang u. a. [2012]. Literatur TiO2 NF
[185] Vgl. Sieland [2016].

Herstellung

Für die Spinnlösung wurden 2,12 g $Ti(OPr)_4$ in 10 g PVP-Lösung ($c = 5\ \%_m$ in $EtOH_{abs}$) gelöst und mit 0,01 g NH_4NO_3 versetzt. NH_4NO_3 dient in diesem Fall nicht nur der Stabilisierung des Ti-Präkrusors, sondern auch als Leitsalz zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Spinn-Lösung, um unregelmäßige Verdickungen, sogenannte /textitbeads, durch eine gleichmäßige Ladungsverteilung zu vermeiden. Die Lösung wurde 10 Minuten intensiv gerührt um eine homogene Verteilung aller Komponenten zu gewährleisten. Anschließend wurde die Spinnlösung in eine Spritze überführt und in eine Spritzenpumpe eingebaut. Die Nadel der Spritze mit der Spinnlösung wurde an eine Hochspannungsquelle angeschlossen und mit +2 kV geladen. Der ca. 15 cm entfernt stehende Kollektor, der aus Haushaltsalufolie bestand, wurde mit einer Spannung von −22 kV geladen. Bei einer Flussrate von 0,4 mL/h und 40 % Luftfeuchtigkeit war ein gleichmäßiger Jet und Tayler-Cone zu erkennen.

Die erhaltene Fasermatte wurde von der Alufolie gelöst und in einen Tiegel überführt. Um eine Gelierung des Präkursors zu gewährleisten, bevor die Polymermatrix verbrannt wird, wurde die Fasermatte mit einer Heizrate von 1 K/min auf 80 °C geheizt und 5 h auf dieser Temperatur gehalten. Erst im Anschluss wurde mit 5 K/min auf 550 °C geheizt und für 2 h calciniert.

Charakterisierung

Zur Bestimmung der kristallinen Phase wurden XRD-Messungen durchgführt (s. Abb. A.4). Die calcinierten NF zeigten eine Anatas-Struktur mit einer Kristallitgröße von 20 nm.

Zusätzlich wurde die Oberfläche und das Porenvolumen mittels Physisorptionsmessungen bestimmt. Abbildung A.5 zeigt die aufgenommene Isotherme mit einer zu hohen Relativdrücken verschobenen Hystherese. Die BET-Oberfläche beträgt 52 m^2/g und das Porenvolumen wurde mittels NLDFT-Methoden zu 0,17 cm^3/g bestimmt.

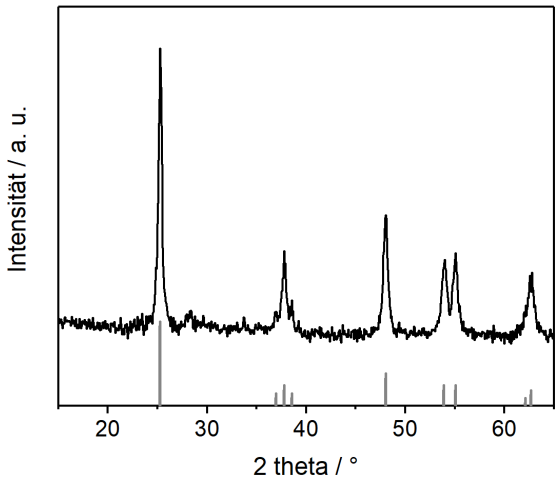
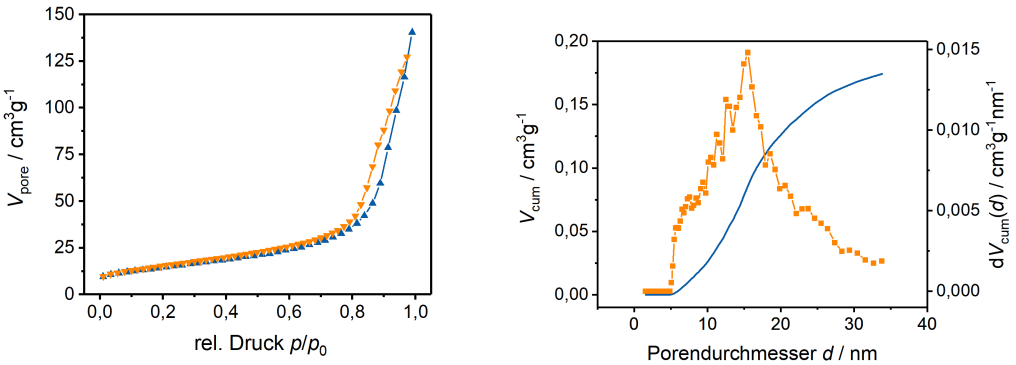


Abbildung A.4.: Diffraktogramm der calcinierten NF.



(a) (b)

Abbildung A.5.: N_2-Physisorptionsisotherme der NF (a) und die daraus abgeleitete Porengrößenverteilung (b).

Die Isotherme entspricht einer Mischung aus Typ IV(a) und V, was für sehr große Mesoporen und einer teilweise durch schwache Wechselwirkungen geprägte Adsorption spricht. Dies passt auch zu der beobachteten H3-Hystherese, welche typisch ist für interpartikuläre Adsorptionen wie an scheibenförmigen Partikeln (nanodiscs"). Auch die breite Verteilung der Porendurchmesser spricht gegen definierte Mesoporen, wie sie in den Monolithen vorliegen, und für Adsorption in den Faserzwischenräumen.

In SEM-Aufnahmen (s. Abb. A.6) zeigt sich die poröse Struktur der Fasermatte. Die NF besitzen eine raue Oberfläche, jedoch keine ersichtlichen Poren. Der Durchmesser wurde durch Ausmessen der Fasern mit Hilfe der Software *ImageJ* bestimmt und beträgt im Mittel 90 nm.

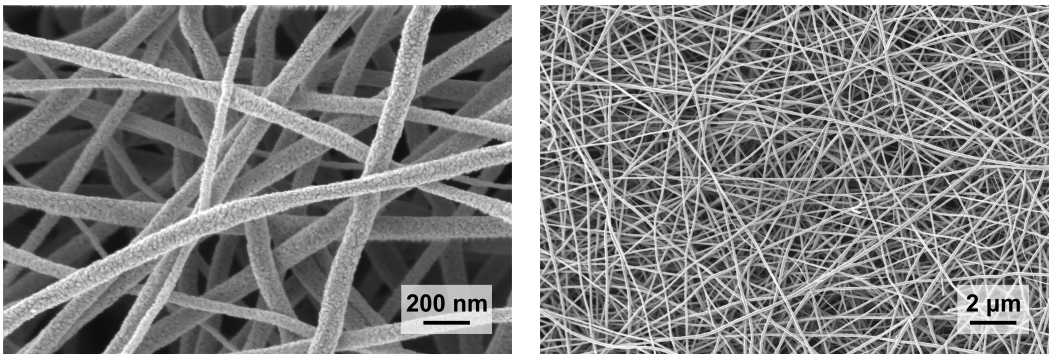


Abbildung A.6.: SEM-Aufnahmen der calcinierten NF.

A.4. Zusätzliche Reduktionsansätze

A.4.1. Reduktion mit $NaBH_4$

$NaBH_4$ wurde in der Literatur verwendet um sogenanntes *black titania* herzustellen. Dabei handelt es sich um an der Oberfläche reduziertes TiO_2, welches aufgrund der Ti^{3+}-Ionen eine charakteristische blau-schwarze Farbe zeigt.

Ansatz

Für diese Reduktionen wurde Rutil-NP als Modellsubstanz gewählt, da die NP als Dispersion eine besser zugängliche Oberfläche besitzen als Monolithe. Es wurden zwei unterschiedlich konzentrierte $NaBH_4$-Lösungen getestet, die jeweils frisch angesetzt und direkt verwendet wurden, da Borhydride leicht unter Bildung von Borhydroxiden zerfallen.

Im ersten Ansatz wurden 260 mg Rutil-NP zu 1,03 g $NaBH_4$-Lösung mit einer Konzentration von 2,7 $\%_m$ gegeben und für zwei Stunden bei 80 °C gehalten. Im zweiten Versuch wurde die Konzentration der Lösung auf 7,4 $\%_m$ erhöht und ebenfalls für 2 h auf 80 °C geheizt. Beide Ansätze wurden anschließend zentrifugiert und über Nacht bei 40 °C getrocknet.

Charakterisierung

Da beide Proben optisch keinerlei Veränderung zeigten, wurde auf die Aufnahme eines XRDs verzichtet. Selbst bei einer oberflächlichen Reduktion wäre eine farbliche Änderung zu erwarten gewesen.

A.4.2. Reduktion mit Zr-Schwamm

Die Verwendung von Zr-Schwamm als Reduktionsmittel zur Herstellung von Ti_4O_7 wurde bereits veröffentlicht.[186] Auf dieser Grundlage gelang es bereits J. F. Beleites

[186] Vgl. Kitada u. a. [2012].

in der Arbeitsgruppe eine erfolgreiche Reduktion durchzuführen, sodass detaillierte Synthesevorschriften zur Verfügung standen.[187]

Reduktionsansatz

Für die Reduktion von TiO$_2$-Monolithe mit Zr wurden 1,26 g feiner Zr- Schwamm in ein Quarzglasampulle mit Verengung gegeben. Über die Verengung wurden dann 8 g TiO$_2$-Monolithe gestapelt, sodass eine räumliche Trennung der beiden Materialien eine Verunreinigung verhindern kann. Die Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen und anschließend im Ofen für 72 h auf 1050 °C erhitzt.

Durch die hohen Temperaturen reagiert der Zr-Schwamm mit dem Sauerstoff des TiO$_2$ wobei ZrO$_2$ und die entsprechenden Suboxide Ti$_n$O$_{2n-1}$ entstehen. Das Verhältnis zwischen Zr und TiO$_2$ bestimmt somit die Phasenzusammensetzung des Produkts. Dabei haben die Vorarbeiten gezeigt, dass ein Überschuss an Zr-Schwamm von 10 % für das erhalten eines phasenreinen Produkts benötigt werden.



Abbildung A.7.: Foto der Glasampulle nach der Reduktion mit schwarzen Monolithscheiben und weißer Verunreinigung.

Aufarbeitung

Bereits nach dem Herausholen der Quarzampulle auf dem Ofen zeigten sich makroskopische Inhomogenitäten (vgl. Abb. A.7). Auf den schwarzen Monolithen sowie an den Glaswänden in der Umgebung zeigte sich ein weißes Material. Die Vermutung

[187] Vgl. Beleites [2015].

liegt nahe, dass es sich dabei um ZrO_2 handelt. Nach Öffnen der Ampulle wurde dieses mit einem feinen Pinsel von den Monolithen entfernt und ein XRD sowohl des weißen Materials als auch der Monolithe aufgenommen. Zusätzlich wurden einige Monolithscheiben mit einer Feile bearbeitet, um eventuelle Reste von der Oberfläche zu entfernen.

Charakterisierung

XRD-Messungen bestätigen, dass es sich bei der weißen Verunreinigung um ZrO_2 handelt. Abbildung A.8 zeigt die Diffraktogramme einer abgepinselten sowie einer gefeilten und anschließend gemörserten Monolithschreibe.

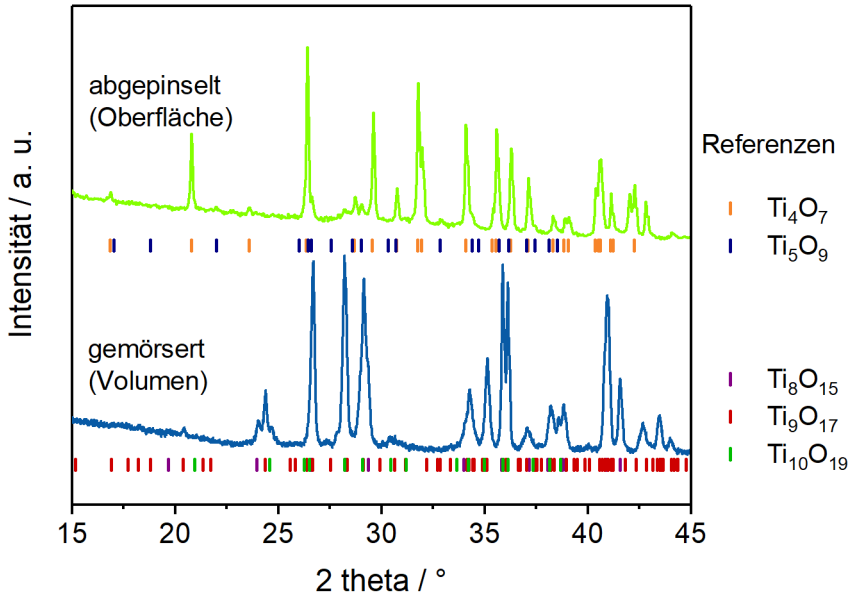


Abbildung A.8.: XRD-Messungen zeigen Ti_5O_9-Reste auf der aus Ti_4O_7 bestehenden Monolithoberfläche, wohingegen das Probenvolumen aus höheren Suboxiden besteht.

Es zeigt sich deutlich, dass es sich bei der weißen Verunreinigung um das während der Reduktion gebildete ZrO_2 handelt. Wie dieses jedoch trotz der räumlichen Trennung auf die Monolithscheiben kommen konnte, konnte nicht geklärt werden.

Zusätzlich wurden Reste von Ti_5O_9 auf der abgepinselten Monolithschreibe, welche hauptsächlich aus Ti_4O_7 besteht, nachgewiesen.

Deutlich wird jedoch die Inhomogenität der Reduktion beim Vergleich der Monolithoberfläche mit einer gemörserten Probe, in der das Scheibeninnere analysiert wurde. Diese besteht aus den höheren Homologen Ti_8O_{15},Ti_9O_{17} und $Ti_{10}O_{19}$. Die Reduktion war somit nur an der Oberfläche erfolgreich. Da lediglich Ti_4O_7 die benötigte, hohe Leitfähigkeit besitzt, sind Mischungen aus den verschiedenen Phasen uninteressant und dieser Reduktionsansatz wurde verworfen.

A.4.3. In-situ Reduktion durch carbothermale Templatierung

In der Literatur wurden sowohl PEG als auch Ethylenimin erfolgreich zur Herstellung von Ti_4O_7 durch eine carbothermale Reduktion verwendet.[188] Diese Ansätze sollten reproduziert werden, da diese Strukturen deutlich höhere Oberflächen aufweisen als durch bei hohen Temperaturen mittels H_2-Reduktion erhaltene Proben.

Ansätze

Für den Ansatz mit PEG wurden jeweils 2 g $Ti(OEt)_4$, 2 g $Ti(OEt)_4$ und 2 g $Ti(OEt)_4$ mit 0,4 g absolutem EtOH und 1,22 g PEG (MW=600) vermischt und über Nacht gerührt. Die homogenen Mischungen wurden dann bei 80 °C im Trockenschrank bis zur Bildung eines Feststoffs eingeengt. Der Feststoff wurde für 4 h bei 1000 °C unter inerter Atmosphäre calciniert. Zur Überprüfung des Gasstroms wurde ein Stück Ti-Blech mit in den Ofen gegeben.

In der Arbeit zu Ethylenimin fehlt jegliche Angabe zum Mischungsverhältnis der einzelnen Komponenten. Daher wurden drei Ansätze ausprobiert, in denen das Massenverhältnis zwischen $Ti(OEt)_4$ und Ethylenimin (MW = 800 g/mol) variiert wurde. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle A.4 wiedergegeben. Zu den Mischungen wurden jeweils 2 mL EtOH und 2 mL ^{i}PrOH als Lösemittel gegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt bis sich ein transparentes Gel gebildet ha. Dieses wurde im Trockenschrank für 32 h auf 80 °C geheizt und anschließend im Ofen für 4 h bei 860 °C unter inerter Atmosphäre calciniert. Zusätzlich wurde jeweils ein Teil des Gels unter leicht reduzierender Atmosphäre (Ar/H_2-Mischung) calciniert,

[188] Vgl. Maneeratana u. a. [2014] und Kundu u. a. [2015].

Tabelle A.4.: Einwaagen der Ethylenimin-Ansätze.

Verhältnis	m**(Ti(OEt)$_4$)**	m**(Ethylenimin)**	V**(EtOH)**	V(*i*-**PrOH)**
2 : 1	1030 mg	520 mg	2 mL	2 mL
1 : 1	760 mg	750 mg	2 mL	2 mL
1 : 2	540 mg	1030 mg	2 mL	2 mL

um einen Sauerstoffrestgehalt ausschließen zu können. Die Temperatur von 860 °C wurde gewählt, um phasenreines Ti_4O_7 zu erhalten.

Charakterisierung

Die PEG-Ansätze waren nach der Calcinierung weiß. Da auch das zur Referenz beigelegte Ti-Blech weiß geworden war, wurde von einem zu hohen Sauerstoff-Restgehalt in der Ofenluft ausgegangen. Die Titan-Präkusoren wurden somit genauso wie der als Reduktionsmittel gedachte Kohlenstoffanteil des Polymers vollständig oxidiert.

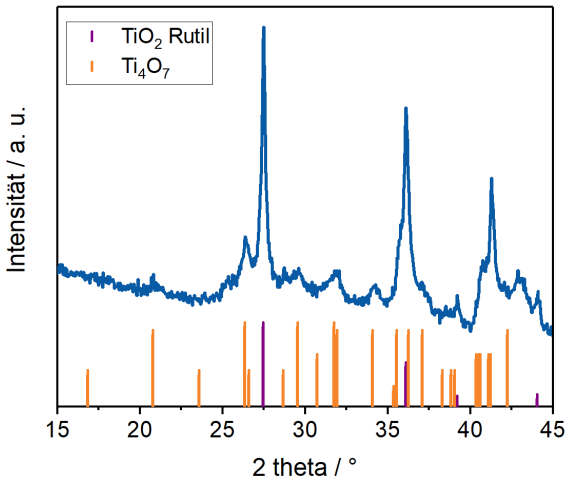
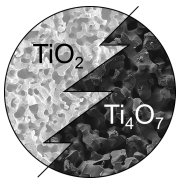


Abbildung A.9.: XRD-Messungen zeigen TiO_2 als Hauptprodukt und nur sehr geringe Mengen Ti_4O_7.

Bei der Verwendung von Ethylenimin wurde bei beiden Calcinierungsprozeduren TiO_2 mit Rutil-Struktur als Hauptprodukt erhalten. Durch den verbliebenen Koh-



lenstoffanteil zeigen die Diffraktogramme starkes Untergrundrauschen, was eine genaue Identifizierung möglicher Nebenphasen erschwert. Im Fall des Masseverhältnisses von 1:1 zeigt sich jedoch sehr deutlich der für Ti_4O_7 charakteristische Reflex bei 20,7° und der für die Suboxide im Allgemeinen charakteristische Reflex bei 26,3° (vgl. Abb. A.9). Lediglich in geringen Mengen wurde die gewünschte Phasenzusammensetzung erhalten, weshalb diese Reduktionsmethode verworfen wurde.

A.4.4. Zusammenfassung der Vorversuche

Die untersuchten Alternativen zu H_2 als Reduktionsmittel zeigten nur mittelmäßigen Erfolg.

Mit Hilfe von $NaBH_4$-Lösungen konnte keinerlei Reduktion erreicht werden. Da diese Methode in der Literatur auch lediglich zur oberflächlichen Reduktion von TiO_2 verwendet werden, war dies zu erwarten gewesen.

Mit Hilfe von Metallschwämmen wie Zr ist es hingegen sehr wohl möglich, Suboxide zu erhalten. Die Reduktionsbedingungen sind jedoch vergleichbar harsch, weshalb kein Vorteil ohne die Nutzung eines Zwei-Zonen-Ofens, der am Institut nicht zur Verfügung stand, gegenüber der Reduktion mit H_2 entsteht. Im Gegenzug ist die Aufreinigung deutlich anspruchsvoller, weshalb leichter Verunreinigungen zurück bleiben können, die in der späteren Anwendung als Elektrodenmaterial stören können. Zusätzlich wurde keine einheitliche Produktzusammensetzung über die gesamte Monolithscheibe erhalten.

Bei der Verwendung von PEG konnte keine Reduktion erreicht werden, da der im Ofen vorliegende Gasstrom für diesen Ansatz einen zu hohen Restgehalt ans Sauerstoff besaß. Für die Reproduktion der mittels Ethylenimin reduzierten NP fehlten leider zu viele Angaben zur Synthese, um diese erfolgreich zu reproduzieren. Zwar konnten reduzierte Spezies nachgewiesen werden, jedoch lag die Produktzusammensetzung zu weit vom gewünschten Ti_4O_7 weg um zeitnah signifikanten Verbesserungen zu versprechen.

A.5. Zusätzliches Analytikmaterial

A.5.1. Zusätzliche Informationen zu den Monolith-Synthesen

Zur Bestimmung der Einflussstärke der verschiedenen Parameter auf die erhaltene Makroporengröße wurden die in Tabelle A.5 aufgeführten Variationen durchgeführt. Zur Übersichtlichkeit werden lediglich die von der Standardsynthese abweichenden Parameter aufgeführt. Die Angaben beziehen sich auf eine eingesetzte Ti(OPr)$_4$-Menge von 10 mL.

Wurden keine Makroporen gebildet, wird dies durch einen Strich (—) dargestellt. Mit Sternchen (*) markierte Porendurchmesser weisen auf eine sehr breite Verteilung hin. Aus dem Abgleich des zu erwarteten Makroporendurchmessers für die Einzelvariationen mit dem erhaltenen Makroporendurchmesser für die Kombination der beiden konträren Parametervariationen wurde der den Porendurchmesser **dominierende Effekt** bestimmt (Hervorhebung durch fette Schrift).

Zusätzlich wurden kumulative Effekte durch die Kombination zweier Variationen, die den Makroporendurchmesser tendenziell gleich beeinflussen, untersucht. In Tabelle A.6 sind die für die einzelnen Variationen und der Kombination dieser erhaltenen Makroporendurchmesser gezeigt.

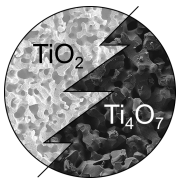
Verändert sich der Makroporendurchmesser über den für die Einzelvariationen erwarteten Wert hinaus, wurde ein kumulativer Effekt unterstellt. Wurden keine Makroporen gebildet, wird dies durch einen Strich (—) dargestellt. Mit Sternchen (*) markierte Porendurchmesser weisen auf eine sehr breite Verteilung hin.

Tabelle A.5.: Parametervariationen zur Bestimmung der Einflussstärke.

Einzelvariation			**kombinierte Synthese**
Parameter	Variation	d_{macro}(einzeln)	d_{macro}(kombiniert)
PEO	900 mg	1330 nm	150 nm
$\boldsymbol{T_{gel}}$	60 °C	50 nm	
PEO	850 mg	1060 nm	840 nm
EAA	6,5 mL	340 nm	
EAA	4,5 mL	1060 nm	—
$\boldsymbol{T_{gel}}$	60 °C	50 nm	
EAA	6,0 mL	890 nm	1000 nm*
$\mathbf{H_2O}$	1,8 mL	2190 nm	
EAA	3,0 mL	—	530 nm
PrOH	6,0 mL	130 nm	
EAA	6,0 mL	890 nm	1560 nm
$\mathbf{NO_3^-}$	3,0 mmol	2110 nm	
PEO	750 mg	240 nm	1400 nm
$\mathbf{NO_3^-}$	3,0 mmol	2110 nm	
$\boldsymbol{T_{gel}}$	60 °C	50 nm	270 nm
NO_3^-	3,0 mmol	2110 nm	
PrOH	6,0 mL	130 nm	1490 nm
$\mathbf{NO_3^-}$	3,0 mmol	2110 nm	
PEO	950 mg	2990 nm	940 nm
PrOH	6,0 mL	130 nm	
PEO	750 mg	240 nm	2490 nm
$\mathbf{H_2O}$	1,8 mL	2190 nm	
PrOH	6,0 mL	130 nm	1290 nm
$\mathbf{H_2O}$	1,8 mL	2190 nm	
H_2O	2,2 mL	—	670 nm
$\mathbf{NO_3^-}$	3,0 mmol	2110 nm	
H_2O	1,8 mL	2190 nm	130 nm
$\boldsymbol{T_{gel}}$	60 °C	50 nm	

Tabelle A.6.: Parametervariationen zur Untersuchung kumulativer Effekte.

Einzelvariation			**kombinierte Synthese**
Parameter	Variation	d_{macro}(einzeln)	d_{macro}(kombiniert)
PEO	750 mg	240 nm	—
T_{gel}	60 °C	50 nm	
PEO	750 mg	240 nm	—
EAA	6,5 mL	340 nm	
EAA	6,5 mL	340 nm	—
T_{gel}	60 °C	50 nm	
EAA	6,0 mL	890 nm	—
H_2O	2,2 mL	2190 nm	
EAA	6,0 mL	880 nm	220 nm
PrOH	6,0 mL	130 nm	
EAA	6,0 mL	890 nm	—
NO_3^-	1,5 mmol	—	
PEO	950 mg	2990 nm	6420 nm
NO_3^-	3,0 mmol	2110 nm	
T_{gel}	60 °C	50 nm	—
NO_3^-	1,5 mmol	—	
PrOH	3,0 mL	1980 nm	5020 nm
NO_3^-	3,0 mmol	2110 nm	
PEO	750 mg	240 nm	150 nm
PrOH	6,0 mL	130 nm	
PEO	950 mg	2990 nm	10000 nm*
H_2O	1,8 mL	2190 nm	
PrOH	3,0 mL	1980 nm	12300 nm
H_2O	1,8 mL	2190 nm	
H_2O	1,8 mL	2190 nm	25000 nm*
NO_3^-	3,0 mmol	2110 nm	
H_2O	1,8 mL	2190 nm	4480 nm
T_{gel}	30 °C	2040 nm	
PrOH	3,0 mL	1980 nm	9700 nm
T_{gel}	30 °C	2040 nm	



A.5.2. Messaufbauten und Apparate

Für die Gasdurchflussmessungen wurden eigens für die Monolithe mit Hilfe eines 3D-Druckers geeignete Halterungen hergestellt. In Abbildung A.10 ist die dafür verwendete Druckvorlage dargestellt.

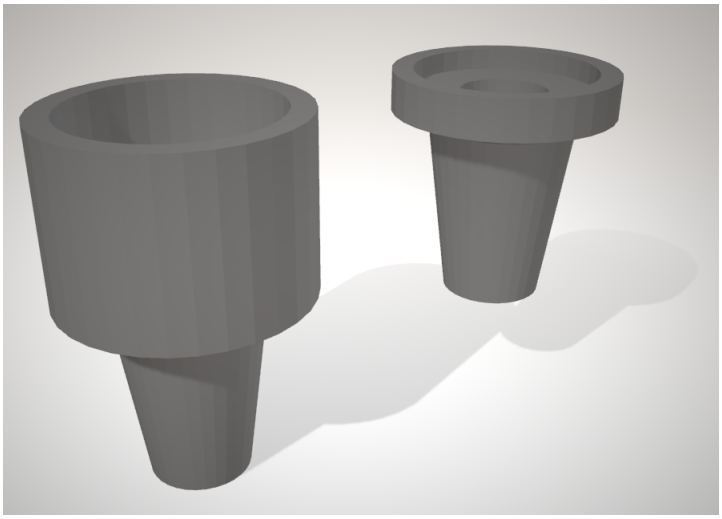


Abbildung A.10.: Vorlagedatei zum Drucken der Monolithhalter für Gasdurchflussmessungen.

Der Innendurchmesser des Probenkammer betrug 12 mm, um bei einem Monolithdurchmesser von (9 ±1) mm ausreichend Platz für den verwendeten Klebstoff zu lassen und gleichzeitig die Bildung von Lecklöchern bei zu wenig Klebstoff zu vermeiden. Der nach außen zulaufende Konus diente als Gasanschluss für das verwendete Schlauchsystem und besaß einen Außendurchmesser von 5 mm.

A.5.3. Kristallstruktur-Analysen: XRD- und Raman-Daten

Zur Berechnung der Kristallitgröße d_{cryst} wurde, wenn keine Rietveld-Verfeinerung möglich war, die Scherrer-Gleichung (s. Gl. A.1) verwendet. Als Formfaktor wurde 0,9 gewählt. Der verwendete Reflex bzw. die dazu gehörige Netzebene wurde jeweils an entsprechender Stelle angegeben.

Scherrer-Gleichung zur Berechnung von Kristallitgrößen

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta_{hkl}} \tag{A.1}$$

mit	L_{hkl}	=	Kristallitgröße senkrecht zur Netzebene (hkl)
	K	=	Scherrer-Formfaktor ($\sim$ 0,9)
	λ	=	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
	$FWHM$	=	volle Halbwertsbreite
	θ_{hkl}	=	Glanzwinkel

Liste der XRD-Referenzkarten

Tabelle A.7 enthält die PDF-Nummern der zur Identifikation verwendeten Referenzkarten. Sofern möglich wurde immer auf Karten mit Qualitätsmerkmal *indiziert* oder *Star* zurück gegriffen.

Tabelle A.7.: PDF-Nummern der verwendeten Referenzkarten

Struktur	**PDF-Nummer**	**Qualitätsmerkmal**
TiO_2		
Anatas	00-021-1272	Star
Rutil	00-021-1276	Star
Brookite	00-016-0617	Star
Ti_nO_{2n-1}		
Ti_4O_7	00-018-1402	Star
Ti_5O_9	00-011-0193	Indiziert
Ti_6O_{11}	00-018-1401	Indiziert
Ti_7O_{13}	00-018-1403	Indiziert
Ti_8O_{15}	00-018-1404	Indiziert
Ti_9O_{17}	01-071-0631	Berechnet
Ti_10O_{19}	00-011-0474	Blank
sonstige		
Ti_3O_5	01-082-1138	Berechnet

Monolithe

Abbildung A.11 zeigt die Anpassung der Anatas-Reflexe des bei 350 °C calcinierten Standard-Monolithen.

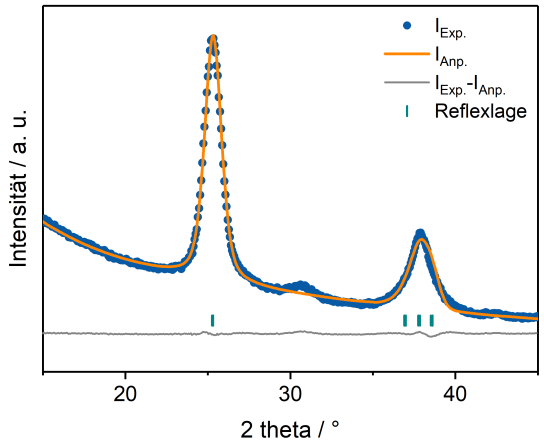


Abbildung A.11.: Rietveld-Verfeinerung des Standard-Monolithen.

Das in Abbildung A.12 gezeigte Raman-Spektrum zeigt auch bei hoher Verschiebung kein Anzeichen von verbleibenden Kohlenstoff-Resten.

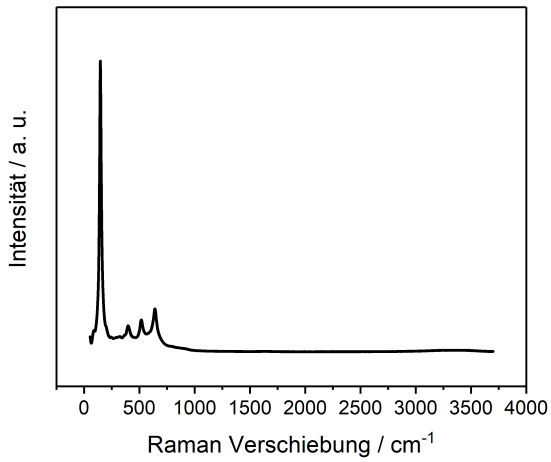


Abbildung A.12.: Raman-Spektrum des Standard-TiO_2-Monolithen.

Tabelle A.8.: Mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltene Anatas-Strukturparameter des Standard-Monolithen.

Strukturparameter	**TiO$_2$ Standard-Monolith**
Mikroskopische Parameter:	
a	3,79 Å
b	3,79 Å
c	9,51 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
Makroskopische Parameter:	
d_{cryst}	104 Å
Stress	—
Anpassung (χ^2)	11,34

Aus der Rietveld-Verfeinerung ergaben sich die in Tabelle A.8 wiedergegebenen Strukturparameter.

Um sicher zu stellen, dass lediglich der Makroporendurchmesser und nicht die Kristallstruktur und die Zusammensetzung der TiO$_2$-Monolithe durch die Variation der Solzusammensetzung veraändert wurde, wurden XRD- und Raman-Messungen vorgenommen.

Es wurden für jeden Parameter die Auswirkungen auf die gebildete TiO$_2$-Struktur untersucht. Die calcinierten Monolithe zeigten alle eine Anatas-Struktur mit vergleichbaren Kristallitgrößen. In Abbildung A.13 sind beispielhaft Diffraktogramme für jeweils eine Parametervariation dargestellt. Es wurden keine signifikanten Unterschiede in der Kristallstruktur festgestellt mit Ausnahme geringer Abweichungen bei der Polymervariation.

Da zur besseren Vergleichbarkeit die Diffraktogramme alle in ihrer Intensität auf den (101)-Reflex bei 25,3° normiert wurden, zeigt der direkte Vergleich eine veränderte Vorzugsorientierung. Bei erniedrigtem Polymergehalt ist der (101)-Reflex im Vergleich zu den anderen Reflexen schwächer ausgeprägt. Das Kristallwachstum in diese Richtung scheint somit leicht gehemmt.

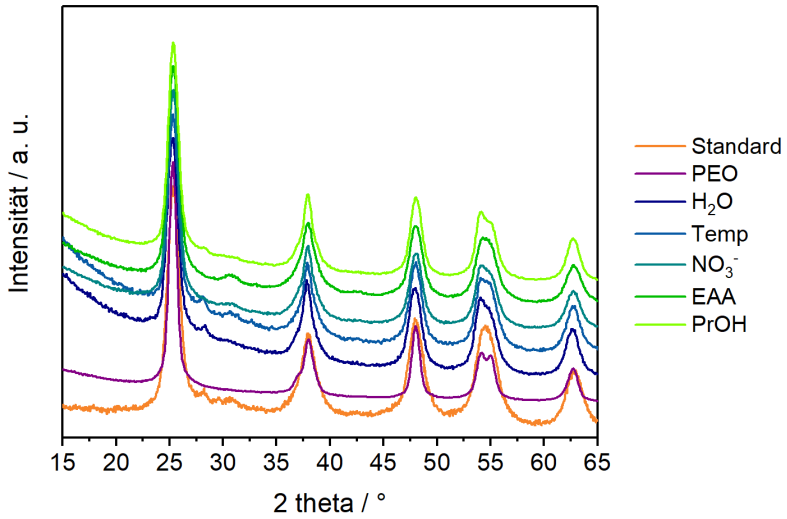


Abbildung A.13.: Die Diffraktogramme zeigen keine Veränderung der Kristallstruktur durch Variation der Solzusammensetzung.

In den Raman-Spektren sind hingegen keine signifikanten Änderungen bei Variation des Polymergehalts festzustellen.

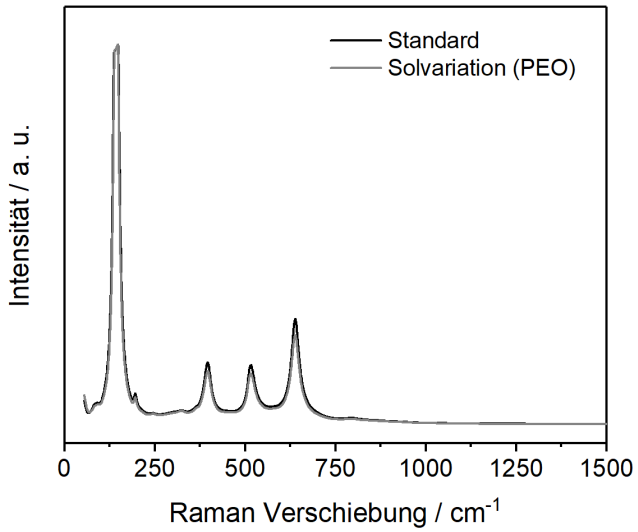
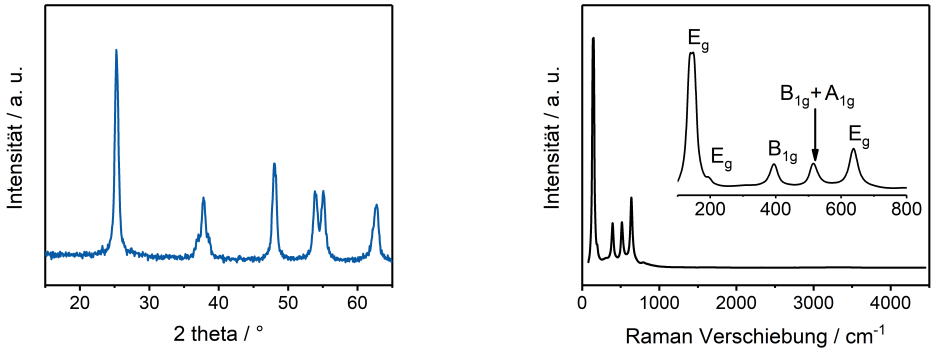


Abbildung A.14.: Die Raman-Spektren zeigen keine Abweichung zur Standard-Synthese bei Variation der Solzusammensetzung.

Die Strukturanalyse der IL-templatierten Monolithe ist in Abbildung A.15 anhand des Diffraktogramms und Raman-Spektrums dargestellt.



(a) (b)

Abbildung A.15.: Untersuchung der Phasenzusammensetzung der mit IL templatierten Monolithen mittels XRD (a) und Raman (b).

Trotz des Einsatzes der Ionischen Flüssigkeiten liegen im Vergleich zur Standard-Synthese unveränder eine Anatas-Struktur ohne nachweisbare Kohlenstoff-Reste vor.

Reduzierte Proben

In Abbildung A.16 sind die vollständigen Diffraktogramme der unterschiedlich lang reduzierten NP-Probe *UV100* mit den entsprechenden Referenzkarten dargestellt.

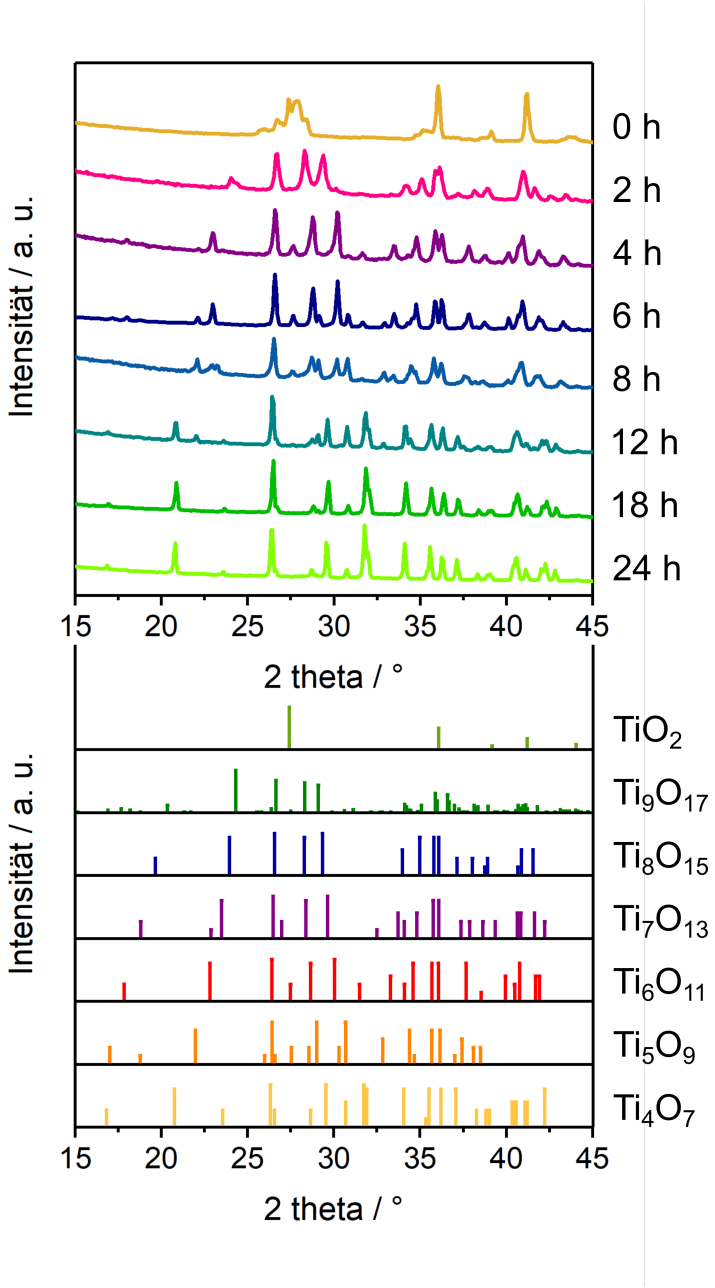


Abbildung A.16.: XRD-Daten der unterschiedlich lang reduzierten NP-Proben.

Die erhaltenen Parameter der Rietveld-Verfeinerungen der verschieden lang reduzierten Proben aus den NP *UV100* sind in Tabelle A.9 für die verschiedenen Phasen zusammengefasst.

Tabelle A.9.: Mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltene Strukturparameter nach unterschiedlichen Reduktionszeiten der NP *UV100*.

Parameter	**12 h**		**18 h**		**24 h**		**24 h**[a]
Phase	Ti_4O_7	Ti_5O_9	Ti_4O_7	Ti_5O_9	Ti_4O_7	Ti_5O_9	Ti_4O_7
a	5,62 Å	5,58 Å	5,60 Å	5,57 Å	5,60 Å	5,57 Å	5,60 Å
b	7,14 Å	7,13 Å	7,13 Å	7,12 Å	7,12 Å	7,12 Å	7,12 Å
c	12,49 Å	8,89 Å	12,47 Å	8,87 Å	12,46 Å	8,87 Å	12,46 Å
α	94,99°	97,53°	95,03°	97,55°	95,05°	97,55°	95,05°
β	95,18°	112,30°	95,18°	112,34°	95,17°	112,34°	95,18°
γ	108,79°	108,51°	108,76°	108,50°	108,76°	108,50°	108,77°
d_{cryst}	17900 Å	—	1120 Å	—	1680 Å	—	2510 Å
Stress	2,10	—	—	—	3,72	—	3,53
Phasenanteil	86,87 %	13,13 %	98,34 %	1,66 %	100,00 %	0,00 %	100 %
Anpassung (χ^2)	39,9		32,5		32,2		17,7

[a] Anpassung mit lediglich Ti_4O_7 als optionale Phase

Nach Bestimmung der optimalen Reduktionsdauer wurden weitere Einflüsse auf den Reduktionsprozess untersucht. Dafür wurden verschiedene, kommerzielle NP für je 12 Stunden reduziert und mittels Rietveld-Verfeinerungen der Fortschritt der Reduktion untersucht. Die Strukturparameter der angepassten Proben sind in Tabelle A.10 und A.11 für die verschiedenen Phasen zusammengefasst dargestellt.

Tabelle A.10.: Mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltene Strukturparameter der verschiedenen, 12 Stunden lang reduzierten Anatas-NP.

Parameter	**NP *UV100***		**NP *N100***		**NP *N10***	
Phase	Ti_4O_7	Ti_5O_9	Ti_4O_7	Ti_5O_9	Ti_4O_7	Ti_5O_9
a	5,62 Å	5,58 Å	5,59 Å	5,57 Å	5,61 Å	5,57 Å
b	7,14 Å	7,13 Å	7,12 Å	7,12 Å	7,15 Å	7,12 Å
c	12,49 Å	8,89 Å	12,46 Å	8,86 Å	12,49 Å	8,87 Å
α	94,99°	97,53°	95,09°	97,52°	95,09°	97,55°
β	95,18°	112,30°	95,17°	112,38°	95,29°	112,34°
γ	108,79°	108,51°	108,73°	108,55°	108,75°	108,50°
d_{cryst}	17900 Å	—	1770 Å	—	—	—
Stress	2,10	—	2,58	—	—	—
Phasenanteil	86,87 %	13,13 %	46,26 %	53,74 %	100,00 %	0,00 %
Anpassung (χ^2)	39,9		3,32		10,3	

Tabelle A.11.: Mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltene Strukturparameter der 12 Stunden lang reduzierten Rutil-NP.

Parameter	**NP *TRHP2***	
Phase	Ti_4O_7	Ti_5O_9
a	5,59 Å	5,57 Å
b	7,12 Å	7,11 Å
c	12,46 Å	8,87 Å
α	95,04°	97,34°
β	95,17°	112,22°
γ	108,75°	108,80°
d_{cryst}	—	—
Phasenanteil	94,92 %	5,08 %
Anpassung (χ^2)	8,45	

Neben NP wurden auch NF zu Ti_4O_7 reduziert. Die aus der Rietveld-Verfeinerung zu Ti_4O_7 erhaltenen Daten sind in Tabelle A.12 dargestellt.

Tabelle A.12.: Mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltene Strukturparameter der unter Standard-Bedingungen reduzierten NF-Probe.

Strukturparameter	**NF-Probe**
a	5,59 Å
b	7,12 Å
c	12,46 Å
α	95,06°
β	95,17°
γ	108,76°
d_{cryst}	1510 Å
Stress	12,43
Anpassung (χ^2)	5,02

A.5.4. Molekularstruktur-Analysen: NMR- und IR-Spektren

Im Folgenden werden die einzelnen NMR-Spektren der Reinstoffe, sowie weiterer Mischungen gezeigt. Für die Zuordnung der Signale wurde jeweils die Strukturformel der enthaltenen Komponenten im Spektrum ergänzt, um auch in Spektren mit mehreren Komponenten die Zuordnung eindeutig darstellen zu können.

Zusätzlich sind weitere IR-Spektren dargestellt.

PrOH

Die NMR-Spektren von PrOH sind in Abbildung A.17 und A.18 gezeigt. Die beobachteten Signale in der ^{1}H-Messung liegen im zu erwarteten Bereich und zeigen die richtigen Multiplizitäten. Die zu erkennenden Zusatzsignale mit geringer Intensität sind ^{13}-Satelliten, gut zu erkennen an der gleichen Multiplizität wie das ursprüngliche Signale und die symmetrische Verteilung um dieses. Die beobachteten Signale des ^{13}-Spektrums liegen im erwarteten Bereich.

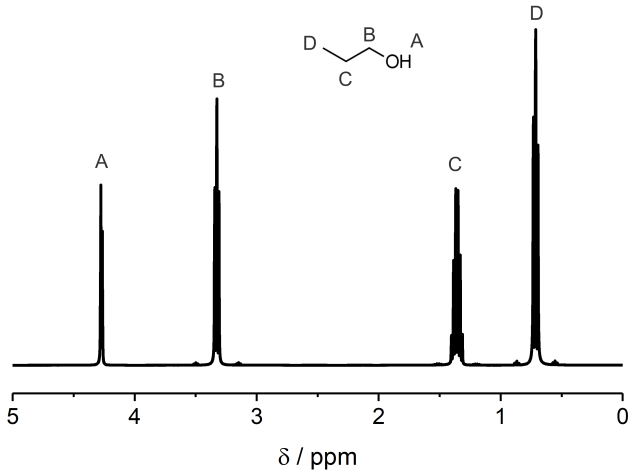


Abbildung A.17.: ^{1}H-NMR-Spektrum von PrOH mit Zuordnung der Signale.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,25 (m, 1H, *A*), 3,31 (tri, 6,9 Hz, 2H, *B*), 1,34 (sex, 7,2 Hz, 2H, *C*), 0,69 (tri, 7,6 Hz, 3H, *D*).

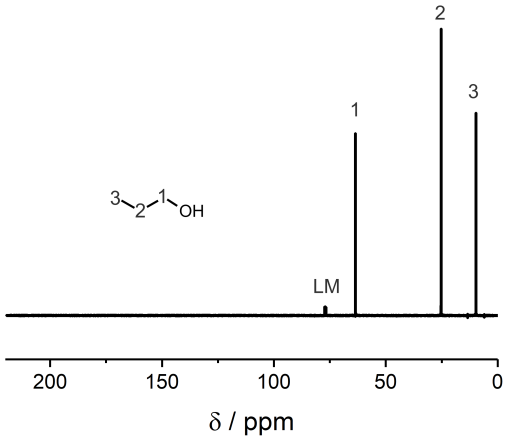


Abbildung A.18.: ^{13}C-NMR-Spektrum von PrOH mit Zuordnung der Signale.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 63,9 (*1*), 25,2 (*2*), 9,7 (*3*).

Ti(OPr)$_4$

Die NMR-Spektren von Ti(OPr)$_4$ sind in Abbildung A.19 und A.20 gezeigt.

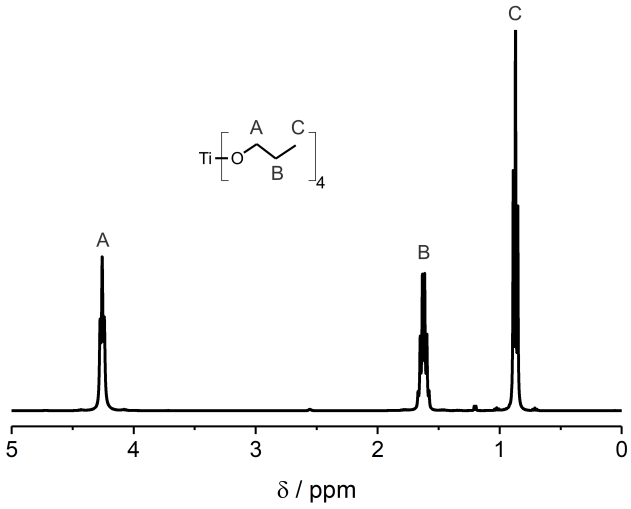


Abbildung A.19.: ^{1}H-NMR-Spektrum von Ti(OPr)$_4$ mit Zuordnung der Signale.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,24 (tri, 7,0 Hz, 2H, *A*),1,60 (d-tri, 7,3 Hz, 7,6 Hz, 2H, *B*), 0,85 (tri, 7,6 Hz, 3H, *C*).

Die beobachteten Signale liegen im zu erwarteten Bereich und zeigen die richtigen Multiplizitäten. Die Bildung von Oligomeren (vgl. 3.1.1) zeigt keinen Einfluss auf die bei Raumtemperatur aufgenommenen Signale, da der Austausch sehr schnell erfolgt. Um verschiedene Positionen unterscheiden zu können, müssten Tieftemperaturmessungen durchgeführt werden. Da dies zur Aufklärung des Synthesemechanismus und der Komplexbildung nicht zuträglich wäre, wurde im Rahmen diese Arbeit darauf verzichtet.

Im direkten Vergleich zu den Signalen von PrOH, zeigt sich die Verschiebung zu höheren Werten, wobei die Veränderung mit der Entfernung erwartungsgemäß abschwächt. Dies liegt zum einen an der geringeren Elektronegativität von Ti im Vergleich zu H, allerdings auch an der Bindung der Propoxid-Reste in einem Komplex. Durch die räumliche Nähe sind die Reste insbesondere in ihrer Bindungsrotation eingeschränkt. Auch hier sind ^{13}-Satelliten zu erkennen.

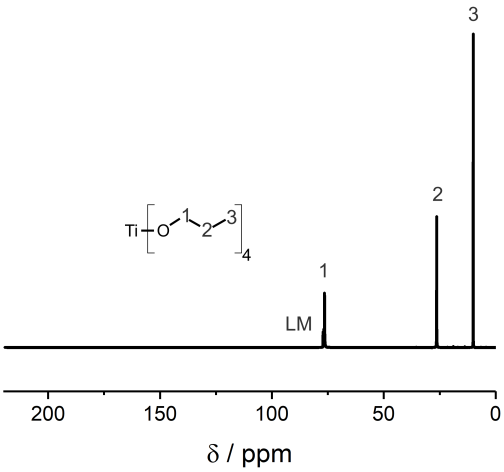


Abbildung A.20.: ^{13}C-NMR-Spektrum von $Ti(OPr)_4$ mit Zuordnung der Signale.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 76,6 (*1*), 26,5 (*2*), 10,2 (*3*).

Das Spektrum entspricht den Erwartungen. Auch hier zeigt sich wieder eine Verschiebung zu höheren Werten, jedoch lediglich signifikant für das direkt am O gebundenen C. Dies untermauert den zusätzlichen Effekt der Verschiebug zu größeren Werten im H-Spektrum aufgrund der räumlichen Nähe und der daraus resultierenden Einschränkung der Freiheitsgrade.

Die Schwingungsbanden im IR-Spektrum in Abbildung A.21 entsprechen den Erwartungen.

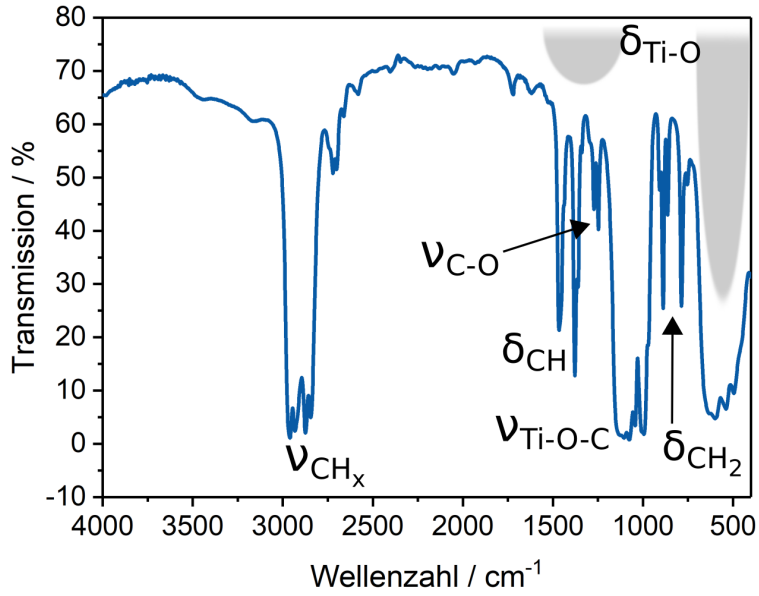


Abbildung A.21.: IR-Spektrum von $Ti(OPr)_4$ mit Benennung der wichtigsten Schwingungsbanden.

IR-Banden: k = 2960 ($\nu^{as}{}_{CH_3}$), 2933 ($\nu^{as}{}_{CH_2}$), 2874 ($\nu^{s}{}_{CH_3}$), 2845 ($\nu^{s}{}_{CH_2}$), 2721 (ν_{CH}), 1466 ($\delta^{as}{}_{CH}$), 1378 ($\delta^{s}{}_{CH}$), 1272 ($\nu_{C–O}$), 1248 ($\nu_{C–O}$), 1200 – 950 ($\nu_{Ti–O–C}$), 910 – 860 ($\delta^{roc}{}_{CH_2}$), 650 – 400 ($\delta^{oop}{}_{Ti–O}$).

EAA

In Abbildung A.22 ist das IR-Spektrum von EAA dargestellt. Durch die Lage des Tautomeriegleichwichts auf Seite der Keto-Form ist die $\nu_{C=O}$-Schwingung deutlich stärker ausgeprägt als die $\nu_{C=C}$-schwingung der Enol-Form. Die Aufspaltung der $\nu_{C=O}$-Schwingung entsteht durch die leicht unterschiedliche Bindungsstärke in Ester-Carbonyl-Gruppe im Vergleich zur freien Carbonyl-Gruppe. Dabei ist die bei höheren Wellenzahlen liegende Bande der freien Carbonyl-Gruppe zuordnen.

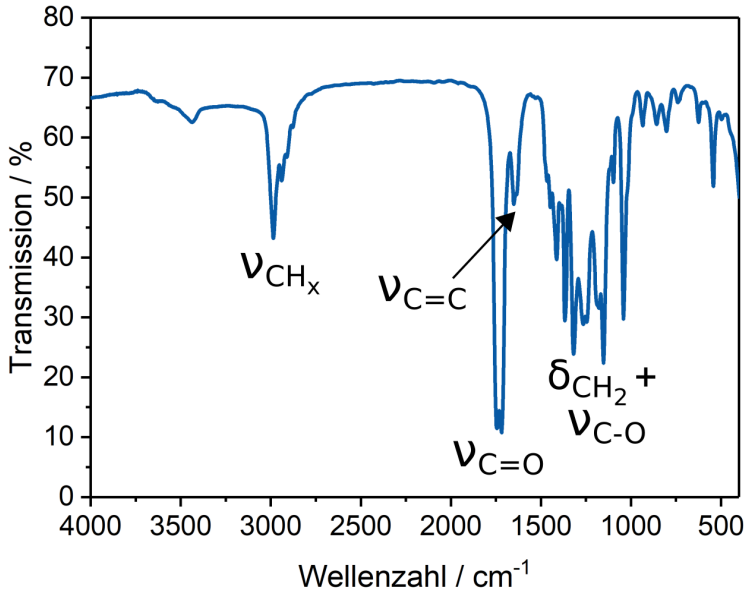


Abbildung A.22.: IR-Spektrum von EAA mit Benennung der wichtigsten Schwingungsbanden.

IR-Banden: k = 3467 ($2\nu_{C=O}$), 2986 ($\nu^{as}{}_{CH}$), 2940 ($\nu^{s}{}_{CH}$), 1744 ($\nu_{C=O}$), 1719 ($\nu_{C=O}$), 1650 ($\nu_{C=C}$), 1448 ($\delta^{as}{}_{CH}$), 1413 ($\delta_{H_2-C-C=O}$), 1367 – 1318 (δ_{H-C-H}), 1266 ($\nu^{as}{}_{O-C-O}$), 1178 (ν_{Ester}), 1152 (ν_{Ester}), 1042 ($\nu^{s}{}_{C-O-C}$).

Durch die Lage des Tautomeriegleichwichts auf Seite der Keto-Form ist die $\nu_{C=O}$-Schwingung deutlich stärker ausgeprägt als die $\nu_{C=C}$-schwingung der Enol-Form. Die Aufspaltung der $\nu_{C=O}$-Schwingung entsteht durch die leicht unterschiedliche Bindungsstärke in Ester-Carbonyl-Gruppe im Vergleich zur freien Carbonyl-Gruppe. Dabei ist die bei höheren Wellenzahlen liegende Bande der freien Carbonyl-Gruppe zuordnen.

Dies sieht man auch an dem Verschieben der Intensitäten der beiden $\nu_{C=O}$-Banden durch die Zugabe von verschiedenen Wassermengen (s. Abb. A.23). Zur Verdeutlichung wurde der Untergrund der Spektren mittels einer Geraden abgezogen und der gezeigte Bereich auf die intensivere $\nu_{C=O}$-Schwingung normiert.

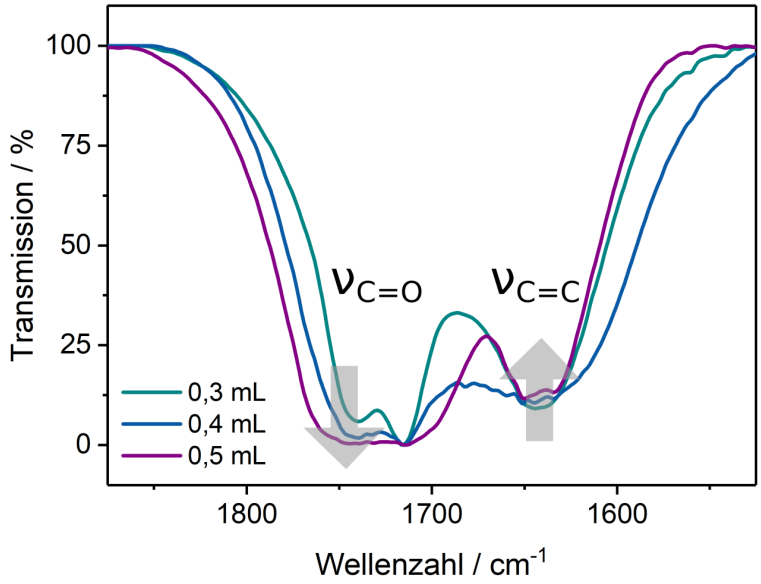


Abbildung A.23.: IR-Spektren von EAA mit verschiedenen Mengen Wasser.

Je mehr Wasser der Lösung zugegeben wurde, desto intensiver wurde die zweite $\nu_{C=O}$-Bande während gleichzeitig die $\nu_{C=C}$-Bande an Intensität verliert. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus den NMR-Spektren, die einen geringfügig höheren Anteil der Keto-Form durch die Zugabe von Wasser ergeben haben.

[Ti EAA $(OPr)_3$]

Abbildung A.24 zeigt des COSY-Spektrum von [Ti EAA $(OPr)_3$].

Die Farben entsprechen den Zuordnungen in Abbildung 5.32 und 5.33. Orange sind dabei die Signale des EAA-Liganden, gelb die des in der Lösung in der Keto-Form vorliegenden EAA, blau sie Signale des Propoxids und grün die Signale des frei gesetzten PrOH hinterlegt. Die gefundenen Wechselwirkungen stimmen mit den Erwartungen überein.

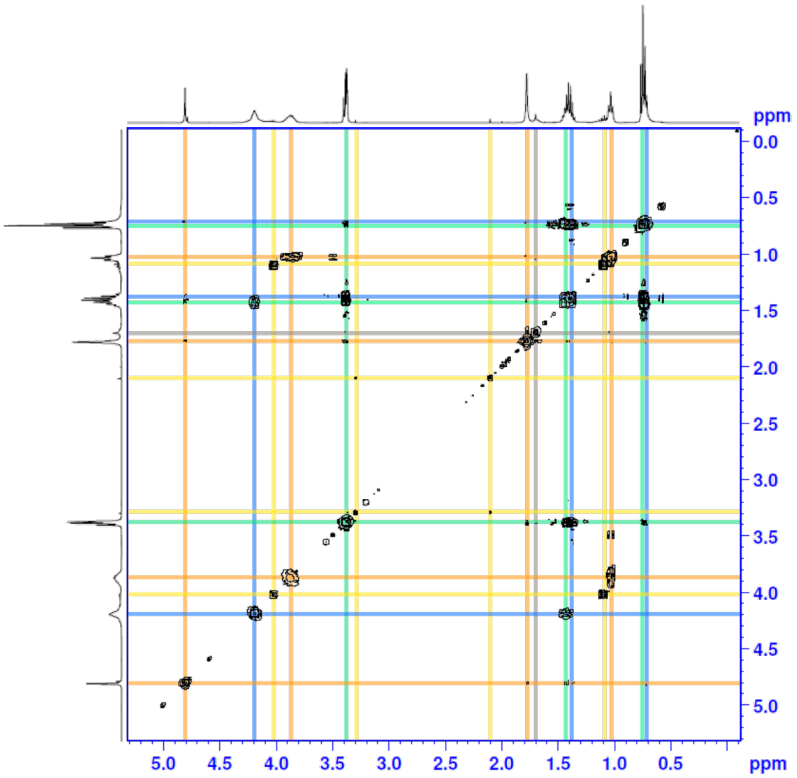


Abbildung A.24.: COSY-Spektrum des [Ti EAA $(OPr)_3$]-Komplexes.

[Ti EAA ONO_2 $(OPr)_3$]$^-$

Zur Untersuchung des Einflusses von NH_4NO_3 auf den [Ti EAA $(OPr)_3$]-Komplex wurde dieses in d-MeOD gelöst. Durch den Wechsel des Lösemittels zeigen die Signale in den NMR-Spektren grundsätzlich eine geringe Verschiebung gegenüber den in $CDCl_3$ aufgenommen Spektren der Reinstoffe.

Abbildung A.25 zeigt das ^{1}H-Spektrum des neu gebildeten Komplexes.

Grundsätzlich entsprechen alle Signale denen im [Ti EAA $(OPr)_3$]-Spektrum. Allerdings verbreitern sich die Signale der Wasserstoffe H*H* und H*I*. Auch das zusätzliche Signal H*H'*, welches einem höher koordinierten Komplex zugeordnet wurde, ist weiterhin als Schulter des Stammsignales zu erkennen.

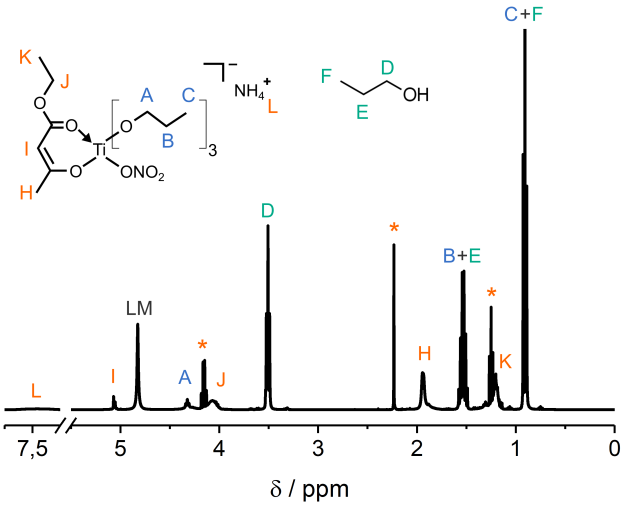


Abbildung A.25.: ^{1}H-NMR des [Ti EAA ONO_2 $(OPr)_3]^-$-Komplexes mit Zuordnung der Signale. Mit * markierte Signale gehören zur Keto-Form des EAA.

^{1}H-NMR (CD_3OD): δ = 7,47 (b, *L*), 5,06 (d, 6,5, *I*), 4,32 (tri, 6,3, *A*), 4,07 (b, *J*), 3,51 (tri, 6,8, *D*), 1,94 (b, *H*), 1,54 (sex, 7,1, *B+E*), 1,20 (b, 6,9 Hz, *K*), 0,95 (tri, 7,5 Hz, *C+F*).

Die Intensität der Signale der Keto-Form nehmen deutlich zu, sodass ein Keto-Anteil von 22,5 % bestimmt wurde. Dies zeichnet sich auch in dem in Abbildung A.26 gezeigtem ^{13}C-NMR der Lösung.

Die Intensität der Keto-Signale nimmt deutlich zu. Grundsätzlich sind jedoch auch hier keine Signale im Vergleich zu dem Komplex ohne NO_3^--Anion verschoben. Allerdings tritt das Signal bei 188 pm nicht mehr auf, was für das Vorliegen des Komplexes als Monomer spricht.

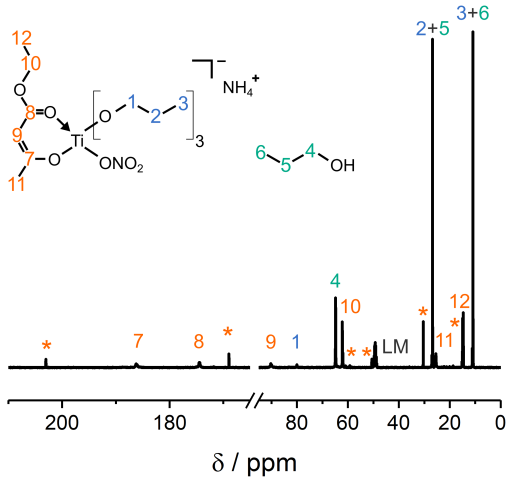


Abbildung A.26.: ^{13}C-NMR des [Ti EAA ONO_2 $(OPr)_3]^-$-Komplexes mit Zuordnung der Signale. Mit * markierte Signale gehören zur Keto-Form des EAA.

^{13}C-NMR (CD_3OD): δ = 186,2 (*7*), 174,4 (*8*), 90,2 (*9*), 80,1 (*1*), 64,8 (*4*), 62,2 (*10*), 27,0 (*2*), 26,8 (*5*), 25,5 (*11*), 15,0 (*12*), 11,2 (*3*), 10,9 (*6*).

Ionische Flüssigkeiten

Da sich die verwendeten, ionischen Flüssigkeiten lediglich in der Länge der Alkylkette unterscheiden, weisen die IR-Spektren keine signifikanten Unterschiede auf. In Abbildung A.27 ist stellvertretend das Spektrum von BMIM BF_4 gezeigt.

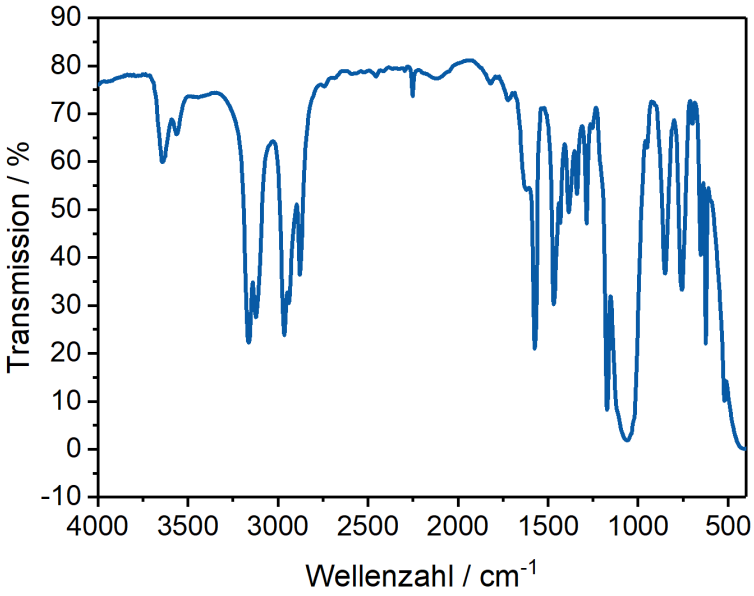


Abbildung A.27.: IR-Spektrum von BMIM BF_4.

IR-Banden: k = 3644 ($2\nu_{C=N}$), 3163-3122 ($\nu_{CH,\ Imin}$), 2965 ($\nu_{CH,\ Alkylkette}$), 1575 ($\nu^{as}{}_{Ring,\ i.\ p.}$), 1468-1286 ($\nu_{CH_3-C=N}$, $\nu_{C=N}$, $\nu^{s}{}_{Ring,\ i.\ p.}$, $\delta_{HCH,\ Alkylkette}$, $\delta_{H_2C-CH,\ Ring}$, $\delta_{H_2C-CH,\ Alkylkette}$, $\delta^{as}{}_{Ring,\ i.\ p.}$), 1172 ($\nu^{as}{}_{BF_4}$), 1060 ($\nu^{s}{}_{Ring,\ i.\ p.}$, δ_{H_3C-N},$\delta^{s}{}_{HC-CH,\ Ring}$), 850 ($\nu_{C-C,\ Alkylkette}$), 756 ($\nu^{s}{}_{BF_4}$), 697-572 ($\delta_{Ring,\ bending}$), 521 ($\delta_{BF_4,\ Scherung}$).

A.5.5. Umsetzungs- und Reaktions-Analysen: TGA und DSC

Im Folgenden sind die TGA- und DSC-Messung weiterer Substanzen aufgeführt.

Abbildung A.28 zeigt die Massenänderung des gewaschenen Monolithen beim Calcinieren. Der Masseverlust nach Abgabe des adsorbierten Wassers, der verbliebenen Polymer- und NH_4NO_3-Resten zugeschrieben werden kann, beträgt 5 $\%_m$.

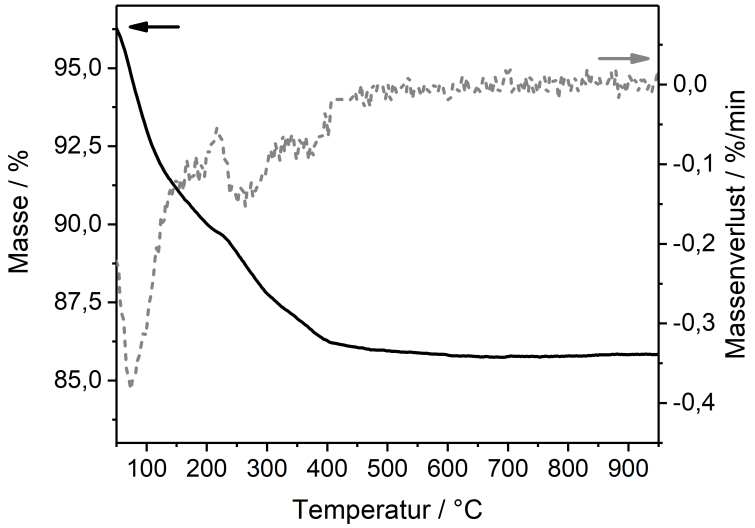
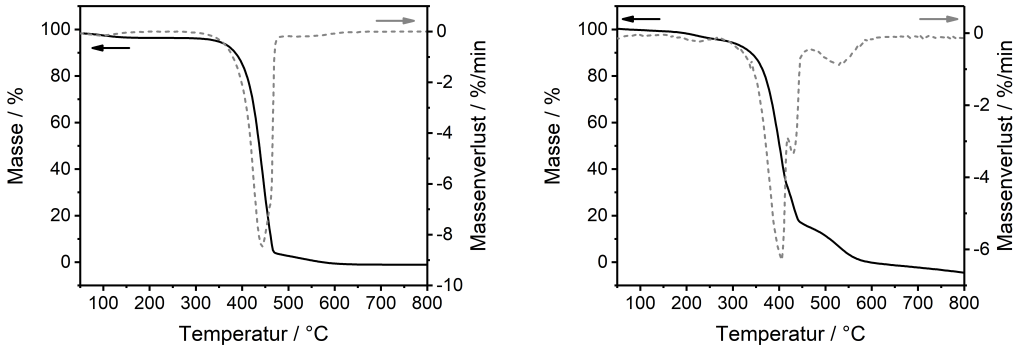


Abbildung A.28.: TGA-Daten des gewaschenen Monolithen.

Abbildung A.29 zeigt die TGA-Daten der beiden IL mit der kürzesten und der längsten Alkylketten.



(a) BMIM BF_4 (b) C_{16}MIM BF_4

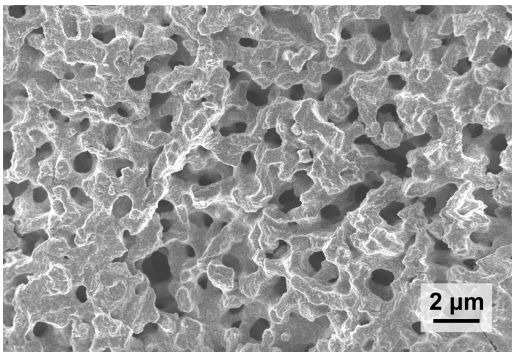
Abbildung A.29.: TGA-Daten der verwendeten ILs.

Die Zersetzung erfolgt bei 445 °C im Fall von BMIM BF_4 und im Fall von C_{16}MIM BF_4 in einem mehrstufigen Prozess bei 405 °C, 430 °C und 530 °C, sodass nach Calcinierung der Monolithen bei 550 °C alle Reste verbrannt sind.

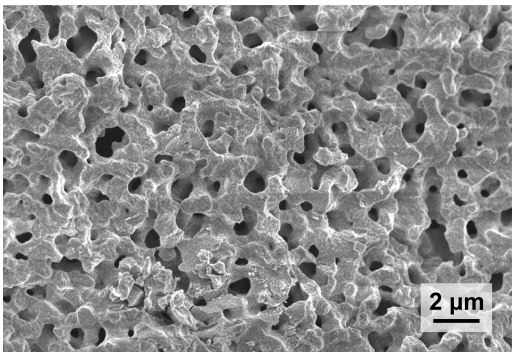
A.5.6. Porenstruktur-Analysen: SEM, MIP und Physisorption

Im folgenden Abschnitt sind zusätzliche SEM-Bilder, MIP- und Physisorptions-Daten zur Porenanalyse weiterer Proben gezeigt.

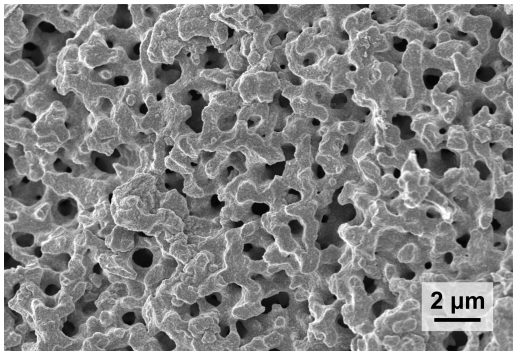
Abbildung A.30 zeigt die Entwicklung der Makroporenstruktur. Bereits vor dem Lösemitteltausch (LMT) ist die Struktur ausgebildet. In den weiteren Schritten erfolgt lediglich die Befreiung von Templatresten und die vollständige Ausbildung des Ti–O–Ti-Netzwerks.



(a) vor dem LMT



(b) uncalciniert



(c) calciniert

Abbildung A.30.: SEM-Bilder der verschiedenen Stadien des Monolithen während der Synthese.

Abbildung A.31 zeigt die MIP-Daten zweier Monolithen, die in verschiedenen Gefäßen geliert wurden, im Vergleich. Durch das Schließen des Gefäßes wurden kleinere Makroporendurchmesser erhalten.

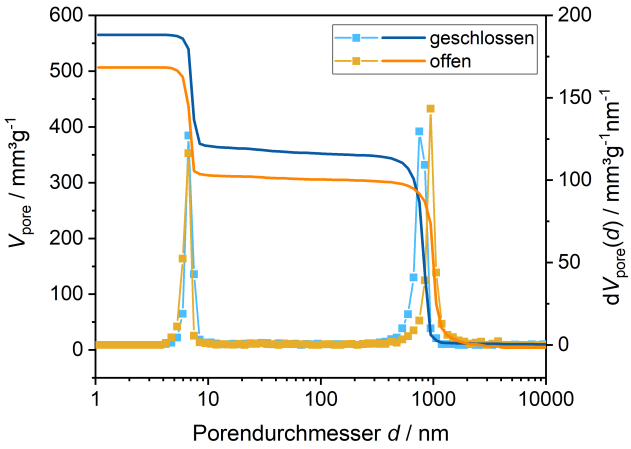


Abbildung A.31.: MIP-Daten der bei unterschiedlichen Drücken gelierten Monolithen.

Die Auswertung der Isothermen verschiederner Sol-Ansätze zur Variation der Makroporen in Abbildung A.32 zeigt, die veränderte Solzusammensetzung keinen signifikanten Einfluss auf die Mesoporen besitzt.

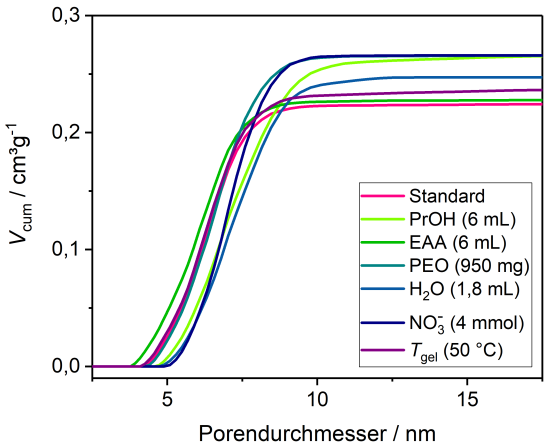
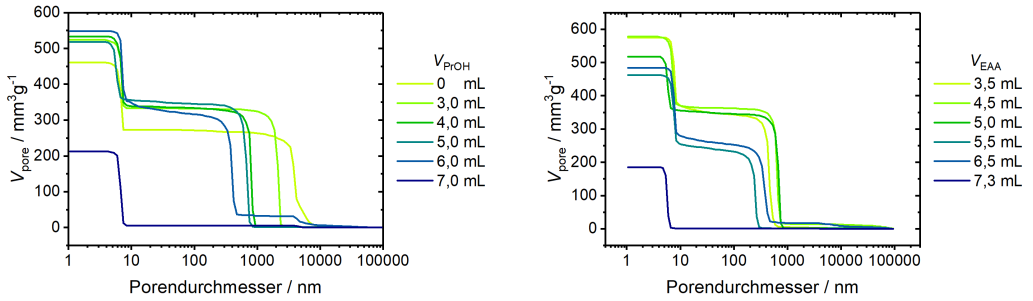


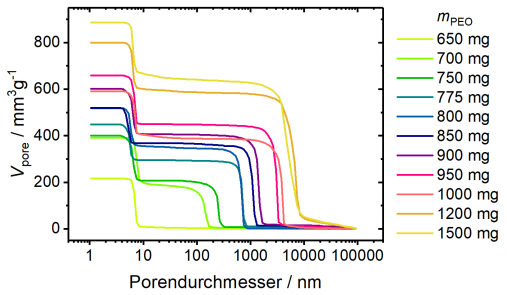
Abbildung A.32.: Auswertung der Isothermen der Makroporenvariationen.

Abbildung A.33 und A.34 fassen die Messdaten der Synthesen zur Makroporenvariation zusammen.

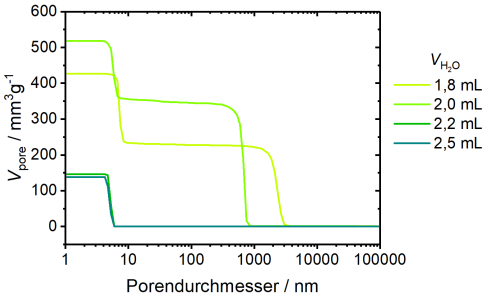


(a) PrOH

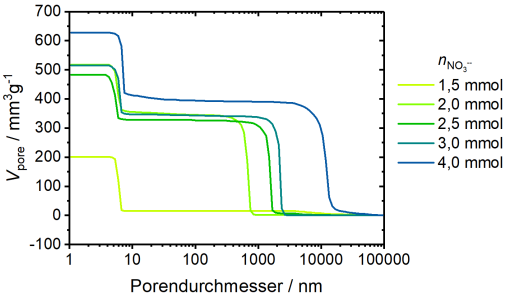
(b) EAA



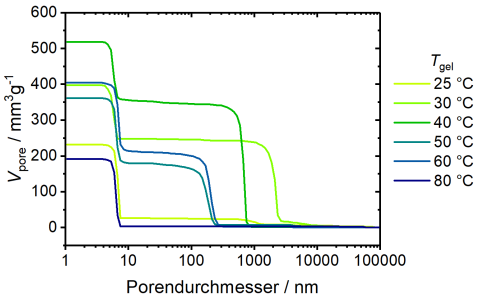
(c) PEO



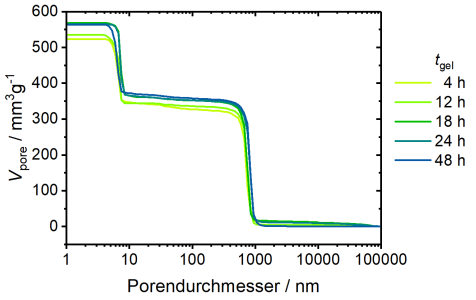
(d) H_2O



(e) NO_3^-

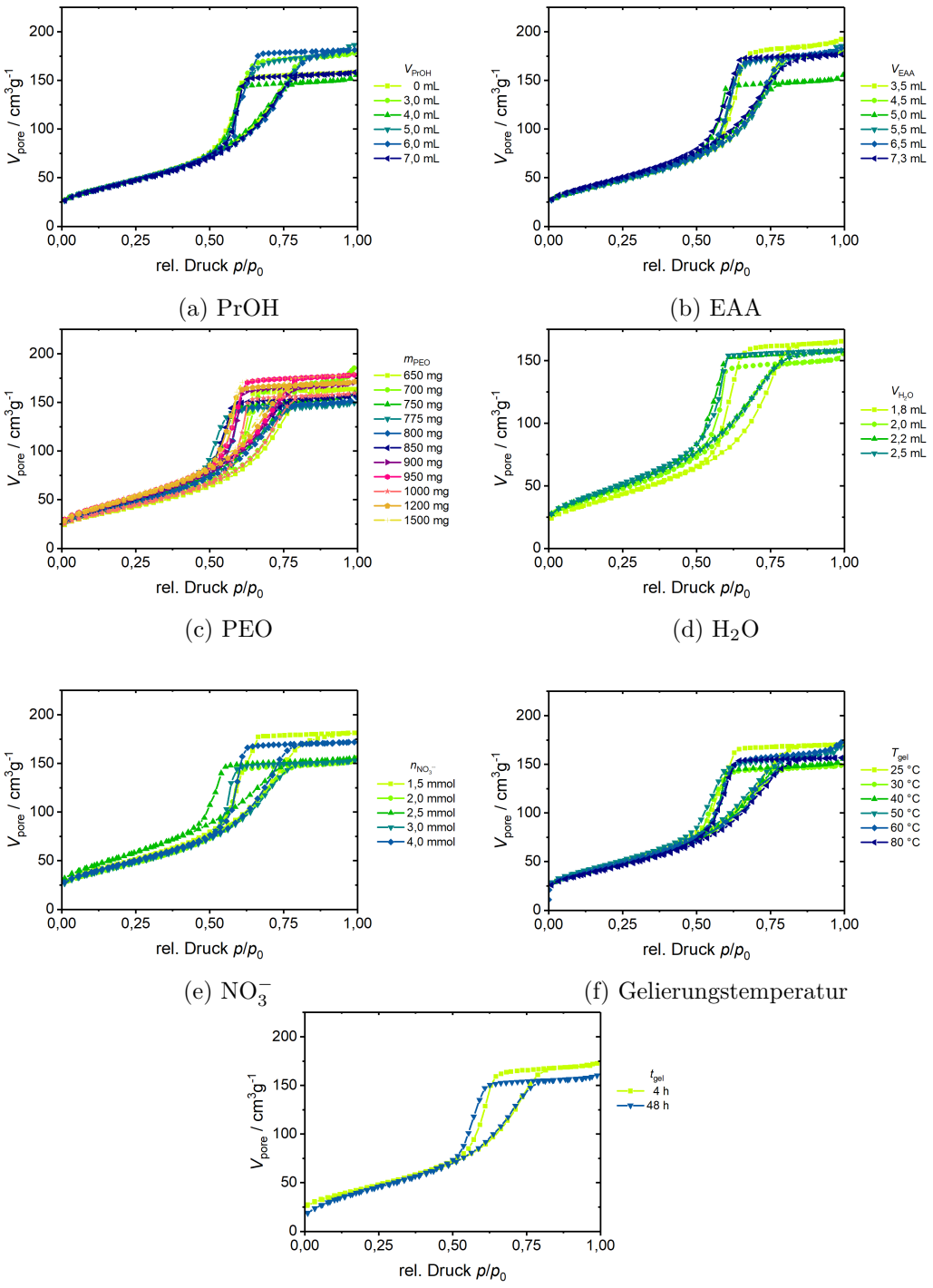


(f) Gelierungstemperatur



(g) Gelierungsdauer

Abbildung A.33.: MIP-Messungen der Parametervariationen zur Bestimmung des Einflusses auf den Makroporendurchmesser.



(a) PrOH (b) EAA

(c) PEO (d) H_2O

(e) NO_3^- (f) Gelierungstemperatur

(g) Gelierungsdauer

Abbildung A.34.: Physisorptionsisothermen der Parametervariationen zur Bestimmung des Einflusses auf den Makroporendurchmesser.

Abbildung A.35 zeigt SEM-Bilder und MIP-Daten der Monolithe mit den größten Makroporen.

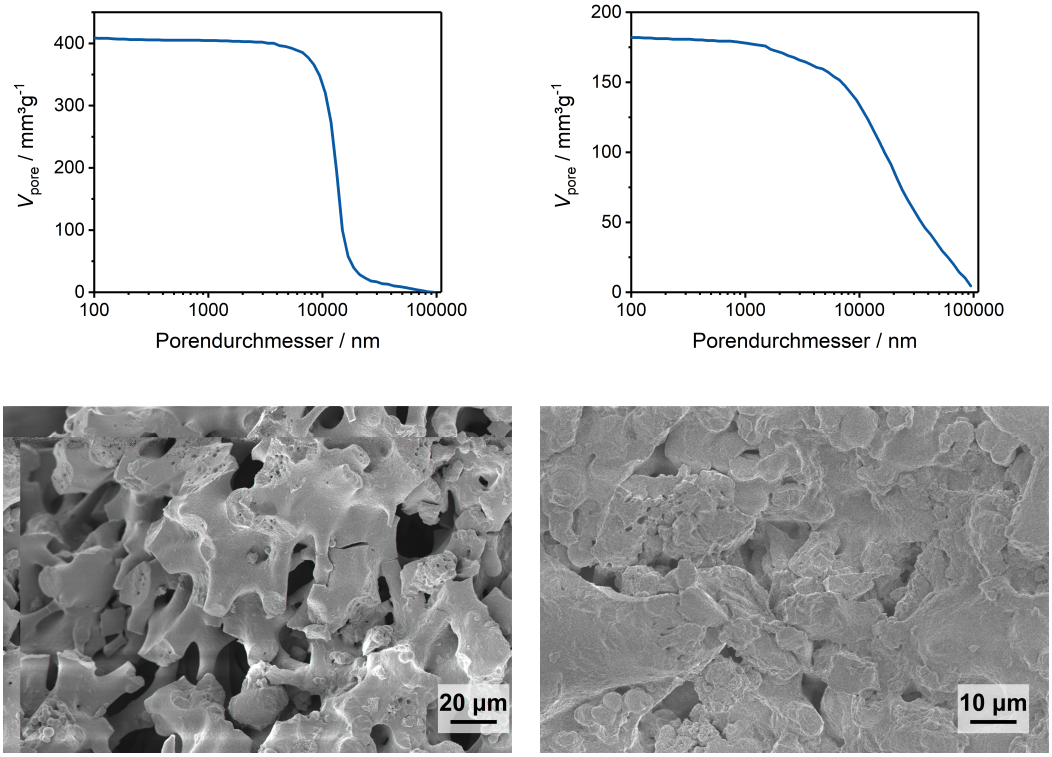


Abbildung A.35.: MIP-Daten (oben) und dazugehörige SEM-Bilder (unten) der Monolithen mit den größten Makroporen.

Die Auswertung der Isothermen der Monolith-Ansätze mit verschiedenen Natriumsalzen als mögliche Template für die Mesoporen in Abbildung A.36 zeigt, dass keine Aufweitung der Poren erfolgt ist.

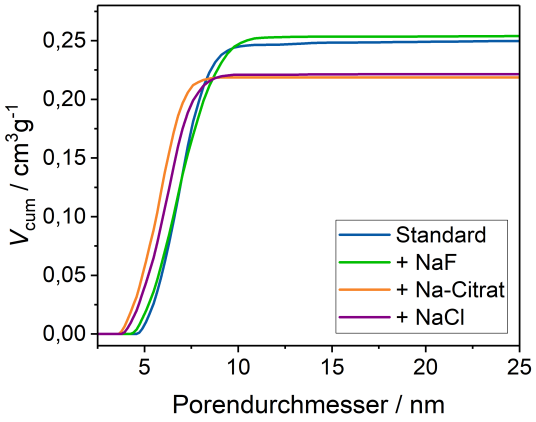
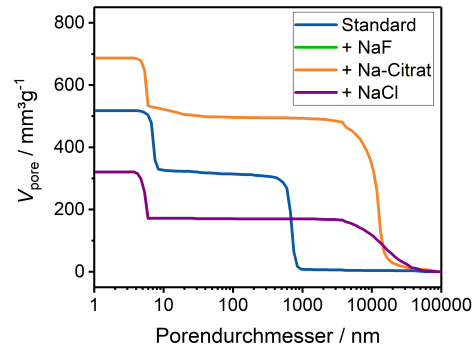
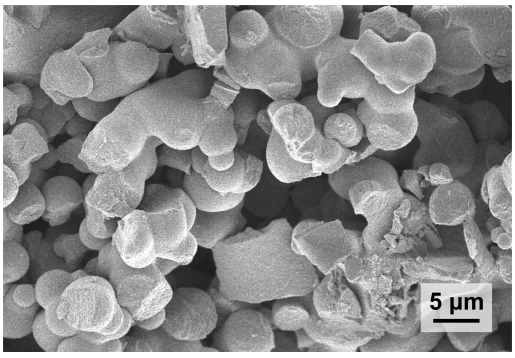
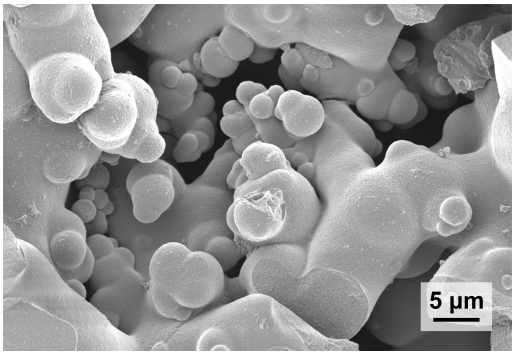


Abbildung A.36.: Auswertung der Physisorptionsdaten der mit Natriumsalzen templatierten Monolithe.

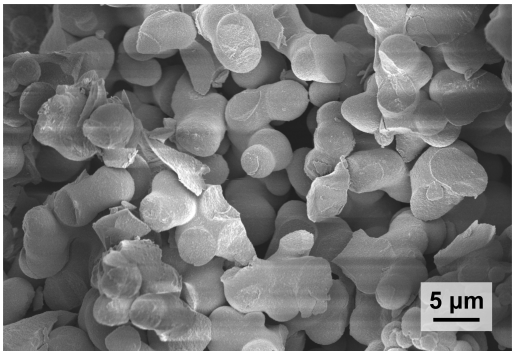




(a) NaF



(b) Na-Citrat



(c) NaCl

Abbildung A.37.: MIP-Daten und SEM-Bilder der Monolithe mit Natriumsalzen.

Die Daten der MIP und SEM-Bilder in Abbildung A.37 zeigen jedoch, dass durch die Salze die Makroporenstruktur verändert wurde, wobei die skeletartige Struktur verloren ging. Die MIP- und Physisorptions-Daten der mit IL templatierten Monolithe belegen hingegen eine Aufweitung der Mesoporen (s. Abb. A.38).

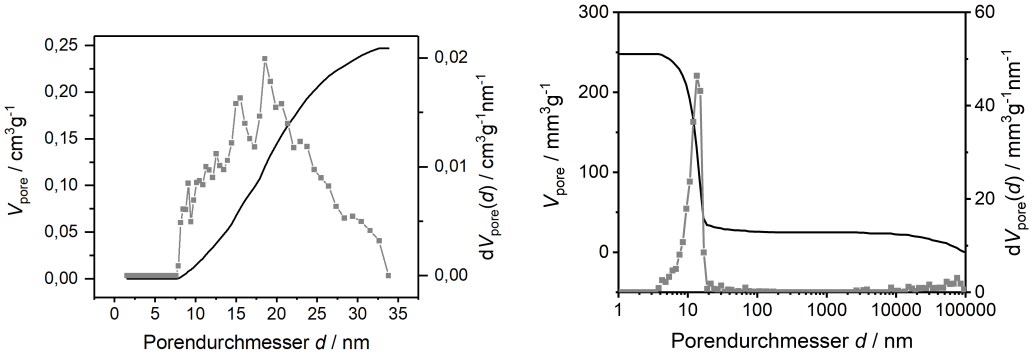


Abbildung A.38.: Analyse der Porenstruktur des IL-templatierten Monolithen ohne Polymerzugabe in der Synthese mittels MIP (a) und N_2-Physisorption (b).

Die in Abbildung A.39 gezeigten MIP-Daten beziehen sich auf einen Monolithen, der für 12 h bei 95 °C in einer angesäuerten Harnstofflösung behandelt worden ist. Es konnte keine Vergrößerung der Poren festgestellt werden.

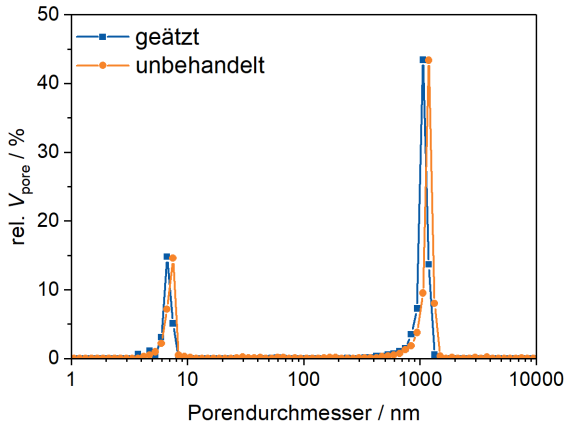
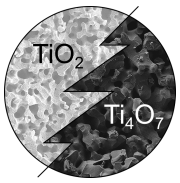


Abbildung A.39.: MIP-Daten eines geätzten Monolithen.



A.5.7. Diverses

Abbildung A.40 zeigt die auf Grundlage von vier Datenpunkten erstellte erste Hilfslinie zur Abschätzung der benötigten Monolithmassen.

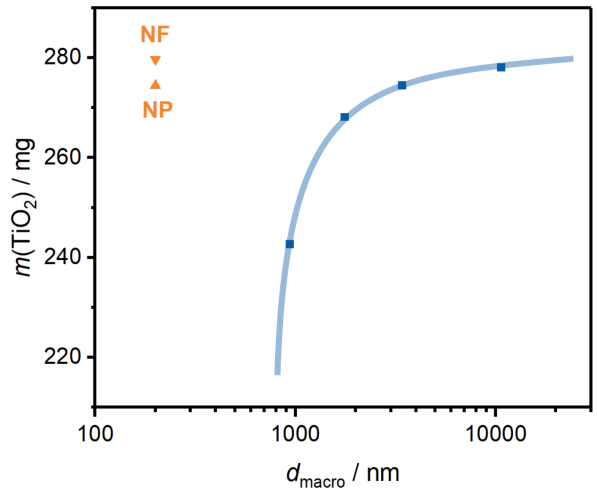


Abbildung A.40.: Erste empirische Hilfslinie zur Bestimmung der benötigten Reduktionsmassen.

Im Anschluss wurden TiO$_2$-Monolithe mit unterschiedlichen Porenstrukturen Ti$_4$O$_7$ reduziert. Um einen Zusammenhang zwischen der benötigten Massen und den Charakteristika der Monolithen zu finden, wurden verschiedene Parameter untersucht. Abbildung A.41 und A.42 geben den Zusammenhang zur BET-Oberfläche bzw. zum Porenvolumen wieder. In beiden Fällen wurde keine Korrelation festgestellt.

Der in pink dargestellte Datenpunkt gibt die eingesetzte Menge wieder, bei der eine Nebenphasenanteil an Ti$_5$O$_9$ von 53 %$_m$ ergeben hat. Die blauen Kreise beziehen sich auf TiO$_2$-Monolithe, deren Mesoporenstruktur verändert war. Durch den Einsatz der dafür benötigten IL als Templat wurde die Calcinierungstemperatur auf 550 °C erhöht, was die im Vergleich zu den anderen Monolithen (T_{calc} = 350 °C) geringe Oberfläche erklärt.

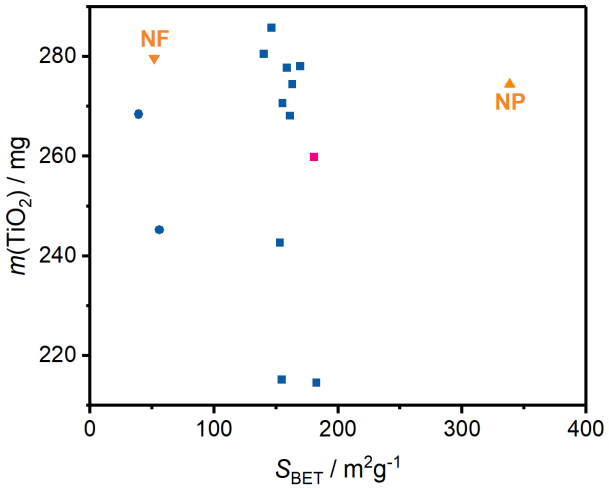


Abbildung A.41.: Abhängigkeit der benötigten TiO_2-Masse für phasenreines Ti_4O_7 von der Oberfläche im Vergleich zu NP- und NF-Proben.

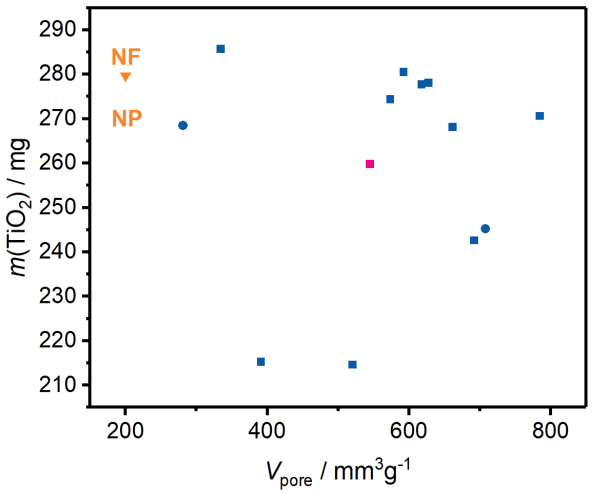


Abbildung A.42.: Abhängigkeit der benötigten TiO_2-Masse für phasenreines Ti_4O_7 vom Porenvolumen im Vergleich zu NP- und NF-Proben.