

Der Kristallisationsmechanismus von $\text{TiO}_2(\text{B})$

Aufklärung des Einflusses Ionischer Flüssigkeiten



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„*Doctor rerum naturalium*“

– Dr. rer. nat. –

eingereicht am Fachbereich

Biologie und Chemie

der

Justus-Liebig-Universität Gießen

von

M. Sc. Pascal Vöpel

für Sara

„The important thing in science
is not so much to obtain new facts as to
discover new ways of thinking about them.”

Sir W. L. Bragg



Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd M. Smarsly

Zweitgutachter: Dr. Roland Marschall

Tag der Disputation: 26.01.2018

Die vorliegende Arbeit und die ihr zu Grunde liegenden praktischen Arbeiten wurden in der Zeit vom Oktober 2013 – Oktober 2017 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig- Universität Gießen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd M. Smarsly angefertigt.

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation 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.

The present thesis and all practical work was prepared in the period of October 2013 – October 2017 at the Institute of Physical Chemistry of the Justus-Liebig-University Giessen in the working group of Prof. Dr. Bernd M. Smarsly.

I declare:

The present thesis was prepared by myself and without illicit help from others. Any citations being included literally, by adaptation from literature or personal communications have been marked appropriately. The principles of best practice in academia, as documented in the respective charter of the Justus-Liebig-University have been applied in all investigations constituting this thesis.

Pascal Vöpel

Abstract

The presented thesis shows the investigations on the formation mechanism of the metastable titanium dioxide bronze ($\text{TiO}_2(\text{B})$) and hexagonal structured titanium oxy hydroxy fluoride ($\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$) in ionic liquid media. The influence of both the ionic liquid cation and anion has been revealed within this work. A strong dependence of the phase formation on the concentration of the $[\text{BF}_4]^-$ anion has been evaluated. Therefore, $\text{TiO}_2(\text{B})$ can only be synthesized in ionic liquids if the $[\text{BF}_4]^-$ anion is present in a certain amount. It was found that this region was within a Ti : $[\text{BF}_4]^-$ ratio of approx. 1:1 to 1:2. A lower amount of $[\text{BF}_4]^-$ led to the formation of anatase, a higher amount to the formation of literature known hexagonal tungsten bronze (HTB) modification. Without $[\text{BF}_4]^-$ a mixture of rutile and anatase was found as product.

The formation of $\text{TiO}_2(\text{B})$ is based on fluorination of the titanium dioxide precursor species in the synthesis. Based on *in-situ* Raman spectroscopy the fluorine source was found to be the $[\text{BF}_4]^-$ anion which undergoes hydrolysis. *In-situ* diffraction methods revealed that the formation of anatase is subsequent to the formation of $\text{TiO}_2(\text{B})$. This is directly correlated to the fluorine consumption in the synthesis. Theoretical calculations support the hydrolysis of $[\text{BF}_4]^-$, the fluorination of $\text{TiO}_2(\text{B})$ and the position of fluorine within the lattice of $\text{TiO}_2(\text{B})$. Based on XPS measurements the incorporation of fluorine into the lattice could be proven on two-fold coordinated anion positions. The further increase in $[\text{BF}_4]^-$ content and therefore fluorine led to the formation of HTB-modification in which the average anion coordination number is further decreased to 2.

The investigation on the dependence of the ionic liquid cation indicated a micelle-like behavior in terms of the formation of a SAXS-detectable, concentration depending correlation peak indicating the micelle formation. This was found to be substantial for the formation of $\text{TiO}_2(\text{B})$. Only in the presence of micellar structures $\text{TiO}_2(\text{B})$ can be synthesized phase pure. The elucidation of the formation mechanism was successfully applied in heterojunction design for photocatalytic hydrogen production. A mixture of 3:2 $\text{TiO}_2(\text{B})$ to anatase was found to be most active. Also, a direct phase contact could be proven by these investigations. Both synthesized materials have been investigated electrochemically and exhibited superior performances.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit legt die Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der metastabilen Titandioxid-Bronze-Modifikation ($\text{TiO}_2(\text{B})$) und einem hexagonal strukturierten Titanoxyhydroxyfluorid (HTB- $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$) in Ionischen Flüssigkeiten (ILs) dar. Der Einfluss sowohl der IL-Kationen als auch der Anionen auf die Synthese wurde aufgeklärt. Es zeigt sich eine stark ausgeprägte Abhängigkeit der Phasenbildung von der $[\text{BF}_4]^-$ -Konzentration. Demnach kann $\text{TiO}_2(\text{B})$ in einer Mischung aus ILs synthetisiert werden, wenn das Verhältnis von $\text{Ti} : [\text{BF}_4]^-$ in einem Intervall von ca. 1:1 bis 1:2 liegt. Ein geringerer Anteil an $[\text{BF}_4]^-$ führt zur Bildung von Anatas, ein höherer Anteil hingegen zur in der Literatur als HTB-Modifikation beschriebenen Phase. Ohne $[\text{BF}_4]^-$ konnte lediglich eine Mischung aus Anatas und Rutil synthetisiert werden. Die Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ konnte auf eine Fluorierung der Ti-Vorläuferverbindung zurückgeführt werden. Durch *in-situ* Ramanspektroskopie konnte die Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$ nachgewiesen und so als Quelle der Fluoridionen belegt werden. *In-situ* Diffraktionsmethoden zeigten, dass Anatas erst nach dem $\text{TiO}_2(\text{B})$ gebildet wird, was wiederum auf einen Verbrauch der Fluoridionen während der Synthese hindeutet. Theoretische Berechnungen konnten die postulierte Fluorierung belegen und zeigten, dass zweifach koordinierte Anionenplätze energetisch bevorzugt sind. XPS-Messungen belegten, dass Fluorid in das Kristallgitter eingebaut wurde, und sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf zweifach koordinierten Positionen befindet. Durch die weitere Erhöhung des $[\text{BF}_4]^-$ -Anteils und damit des Fluoridgehalts in der Lösung kommt es zur Bildung des HTB- $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$ und schließlich zur Ausbildung von ausschließlich zweifach koordinierten Anionenplätzen.

Das IL-Kation zeigte großen Einfluss auf einen Mizellbildungsmechanismus. Sowohl die Konzentration als auch die Alkylkettenlänge im Kation führten zu unterschiedlich stark ausgeprägten Korrelationsmaxima in SAXS-Messungen, welches indikativ für mizellare Strukturen ist. Dies erwies sich als substantiell für die Bildung von $\text{TiO}_2(\text{B})$, welches lediglich in Gegenwart mizellarer Strukturen phasenrein synthetisiert werden kann. Der postulierte Mechanismus wurde angewandt, um erfolgreich Komposit-Materialien für die photokatalytische Wasserstoffentwicklung herzustellen. Hierbei stellte sich eine 3:2 Mischung aus $\text{TiO}_2(\text{B}) : \text{Anatas}$ mit direkten Phasenkontakt als am effektivsten heraus. Beide Materialien wurden elektrochemisch charakterisiert und zeigten hervorragende Eigenschaften.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei BERND M. SMARSLY für die Bereitstellung dieses höchst interessanten Themas und der uneingeschränkten Unterstützung bei der Realisation von Experimenten oder dem Ermöglichen von hilfreichen Forschungs- und Diskussionsaufenthalten bedanken. Weiterer Dank geht an meinen „Nachbarn“ ROLAND MARSCHALL, welcher das Zweitgutachten dieser Arbeit übernahm und stets mit Rat und neuen Ideen, sowie Sichtweisen auf eventuelle Probleme helfen konnte. Meinen Bürokollegen CHRISTOPH SEITZ, RAFAEL MEINUSCH und MARTIN VON DER LEHR möchte ich für die fachliche Unterstützung, sowie für die Ablenkung aus dem Laboralltag danken. Großer Dank geht ebenfalls an BARBARA KIRCHNER, STEFAN ZAHN, sowie DOREEN MOLLENHAUER. Durch ihre Expertise war es möglich, diese Arbeit um den Aspekt der theoretischen Chemie zu erweitern und so die praktischen Arbeiten zu untermauern. Bei der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich mich für die tolle Zusammenarbeit und die angenehme Stimmung bedanken. SEBASTIAN WERNER, JAN M. WAACK, JANNES VON WIEDING und FABIAN SCHMITZ möchte ich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit danken. Zudem möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung und Förderung, sowie der Koordination des Schwerpunktprogramms danken. Auf diese Weise konnte zu jeder Zeit auf Expertise auf unterschiedlichsten Gebieten zurückgegriffen werden. In diesen Zusammenhang gehört ANDREAS THÜNEMANN für die Durchführung der SAXS-Messungen gesonderter Dank. Der Arbeitsgruppe um MATTHIAS WICKLEDER im Allgemeinen und HUBERT WÖRNER sowie VANESSA ZIMMERMANN im Speziellen möchte ich für die Messungen der TGA, sowie für das umfangreiche Nutzen des Diffraktometers danken. JUNPEI YUE möchte ich für die Anfertigung der elektrochemischen Messungen, MORTEN WEIß für die Durchführung der photokatalytischen Messreihen und THOMAS LEICHTWEIß und JOACHIM SANN für die Realisierung der XPS-Messungen danken.

Der größte Dank gehört jedoch meiner Familie, welche mich nicht nur während der Promotion sondern in nunmehr 8 ½ Jahren meines Studiums unterstützt hat. SARA, ich danke dir für deinen Rückhalt in der ganzen Zeit und deine uneingeschränkte Unterstützung vor allem in der letzten Zeit meiner Promotion.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abstract | ix |
| Kurzzusammenfassung | x |
| Danksagung..... | xi |
| 1. Motivation | 1 |
| 2. Grundlagen | 3 |
| 2.1. Ionische Flüssigkeiten | 3 |
| 2.1.1. Allgemeine Eigenschaften | 3 |
| 2.1.2. Mischungen von Ionischen Flüssigkeiten..... | 6 |
| 2.1.3. Anwendungen | 7 |
| 2.1.3.1. Energiesysteme..... | 7 |
| 2.1.3.2. Schmierstoffe und Oberflächenadditive..... | 8 |
| 2.1.3.3. Extraktionen | 8 |
| 2.1.3.4. Katalyse..... | 9 |
| 2.1.3.5. Anorganische Synthesen | 9 |
| 2.2. Titanoxide..... | 11 |
| 2.2.1. Allgemein | 11 |
| 2.2.2. Titandioxid Bronze-Phase | 12 |
| 2.2.3. Synthesen..... | 14 |
| 2.2.3.1. Synthesen Allgemein..... | 14 |
| 2.2.3.2. Synthese in Ionischen Flüssigkeiten | 16 |
| 2.2.4. Anwendungen..... | 19 |
| 2.2.4.1. Photokatalyse und Photovoltaik..... | 19 |
| 2.2.4.2. Medizin und Toxikologie..... | 22 |
| 2.2.4.3. Elektrochemie..... | 23 |
| 2.3. HTB – Titanoxihydroxyfluorid, -oxyfluorid und -fluorid..... | 26 |
| 2.4. Methodik | 29 |
| 3. Forschungsergebnisse..... | 32 |
| 3.1. Ionische Flüssigkeiten | 32 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.1.1. | Mischungen Ionischer Flüssigkeiten..... | 32 |
| 3.1.2. | Thermogravimetrische Analyse | 33 |
| 3.1.3. | Ramanspektroskopie | 34 |
| 3.1.4. | Rheologie | 36 |
| 3.2. | Bronze-Modifikation..... | 39 |
| 3.2.1. | Röntgendiffraktion..... | 39 |
| 3.2.1.1. | Phasenreines TiO ₂ (B)..... | 39 |
| 3.2.1.2. | Temperaturabhängige Pulverröntgendiffraktometrie..... | 42 |
| 3.2.1.3. | Phasenlage in Abhängigkeit der IL-Zusammensetzung..... | 45 |
| 3.2.1.4. | <i>In-operando</i> -Manipulation | 49 |
| 3.2.1.5. | <i>In-situ</i> Weitwinkelröntgenbeugung und Kleinwinkelröntgenstreuung..... | 52 |
| 3.2.1.6. | Abhängigkeit der Phasenlage von der Alkylkettenlänge | 58 |
| 3.2.2. | Ramanspektroskopie | 61 |
| 3.2.2.1. | <i>Ex-situ</i> Ramanspektroskopie | 61 |
| 3.2.2.2. | <i>In-situ</i> Ramanspektroskopie..... | 62 |
| 3.2.3. | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)..... | 66 |
| 3.2.4. | Thermogravimetrische Analyse | 71 |
| 3.3. | Hexagonales Titanoxyhydroxyfluorit HTB-Ti(OH)OF | 76 |
| 3.3.1. | Röntgendiffraktion..... | 76 |
| 3.3.2. | Ramanspektroskopie | 79 |
| 3.3.3. | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)..... | 80 |
| 3.3.4. | Thermogravimetrische Analyse | 84 |
| 3.4. | An den Grenzen des Koordinatensystems..... | 86 |
| 3.5. | Ionenvariation ohne IL-Variation..... | 91 |
| 3.6. | Theoretische Berechnungen | 94 |
| 3.6.1. | Stabilitäten verschiedener Titanverbindungen..... | 94 |
| 3.6.2. | <i>Ab-initio</i> -molekulardynamische Berechnungen..... | 96 |
| 3.6.3. | Fluorierungsstabilitäten im TiO ₂ (B) | 100 |
| 3.7. | Ableitung des Reaktionsmechanismus..... | 101 |
| 3.8. | Anwendungsbeispiele..... | 104 |
| 3.8.1. | Photokatalytische Charakterisierung des TiO ₂ (B) | 105 |

| | | |
|----------|--|------|
| 3.8.2. | Elektrochemische Charakterisierung des TiO ₂ (B)..... | 111 |
| 3.8.3. | Elektrochemische Charakterisierung des HTB-Ti(OH)OF | 113 |
| 4. | Zusammenfassung und Ausblick..... | 116 |
| 5. | Literaturverzeichnis | 120 |
| 6. | Anhang..... | I |
| 6.1. | Zusätzliche Daten..... | I |
| 6.2. | Chemikalien | X |
| 6.3. | Synthesevorschriften | XI |
| 6.4. | Analytik..... | XII |
| 6.4.1. | Rheologie | XII |
| 6.4.2. | Ramanspektroskopie | XIII |
| 6.4.3. | Röntgendiffraktion..... | XIII |
| 6.4.3.1. | <i>Ex-situ</i> Röntgendiffraktion..... | XIII |
| 6.4.3.2. | <i>In-situ</i> Röntgendiffraktion..... | XIII |
| 6.4.4. | Thermogravimetrie | XIII |
| 6.4.5. | XPS | XIII |
| 6.4.6. | Elektrochemische Charakterisierung | XIV |
| 6.4.7. | Photokatalytische Charakterisierung | XIV |
| 6.4.8. | Dynamische Lichtstreuung (DLS) | XV |
| 6.5. | Grundlagen theoretischer Berechnungen | XV |
| 6.5.1. | Stabilitäten verschiedener Titanverbindungen..... | XV |
| 6.5.2. | <i>Ab-initio</i> -molekulardynamische Berechnungen..... | XV |
| 6.5.3. | Fluorierungsstabilitäten im TiO ₂ (B) | XVI |
| 6.6. | Abkürzungsverzeichnis | XVII |
| 6.7. | Publikationen..... | XIX |

1. Motivation

Die Materialwissenschaften setzen sich das Ziel, Materialien zu entwickeln und zu verbessern. Hierzu ist es vor allem nötig, die Materialien und ihre Syntheserouten auch zu verstehen. Eine Synthese als eine Art „*Black Box*“ zu betrachten, kann nicht den Ansprüchen der Materialwissenschaften genügen. Die Prozesse, welche zu den gewünschten Ergebnissen führen, müssen bis ins Detail verstanden werden. Nur so lassen sich die Syntheseparameter gezielt verändern, um die Eigenschaften der synthetisierten Substanz zu verbessern oder den daran gestellten Ansprüchen anzupassen.

Die vorliegende Arbeit basiert auf einer im Jahr 2011 publizierten Synthese zur Gewinnung der Titandioxid Bronze Modifikation ($\text{TiO}_2(\text{B})$) (Details siehe Kapitel 2.2.3.2).^[1] Diese Synthese basiert auf dem Einsatz von konventionellen Titandioxid-Vorläuferverbindungen, wie Titan-tetrachlorid (TiCl_4), und bis *dato* wenig Verwendung findenden Ionischen Flüssigkeiten (ILs) als Lösungsmittel. Wie in der Publikation gezeigt, konnte die metastabile Modifikation $\text{TiO}_2(\text{B})$ mit Hilfe der ILs synthetisiert werden. Gegenüber den konventionellen Techniken konnten die Syntheszeiten sowie die notwendigen Temperaturen deutlich gesenkt werden. Ungeachtet der verdeutlichten Vorteile, wurde die Rolle der ILs letztlich jedoch nicht aufgeklärt. Fraglich ist, ob die Beschreibung „Lösungsmittel“ in den vorliegenden modernen Synthesen dem Einsatz der ILs überhaupt noch gerecht wird, oder ob die ILs viel mehr sind – beispielsweise Templat oder Dotierstoff.

Um die entstehenden Partikel jedoch an mögliche Anwendungsgebiete anzupassen, ist es zwingend nötig, den Kristallisationsmechanismus nachzuvollziehen und diese Aufklärung so zu nutzen, dass ein Vorteil daraus gezogen werden kann. Generell zeigt sich, dass der Einfluss der ILs nicht nur in den Vorarbeiten dieser Arbeit nicht geklärt ist, sondern in der Literatur größtenteils nicht berücksichtigt oder hinterfragt wird. Die Anwendung von ILs fand in den letzten Jahren immer größeres Interesse. Mit einem fundierten Verständnis aller Einflussfaktoren ließe sich das Potential, welches diese Stoffklasse zweifelsfrei in sich birgt, noch mehr ausschöpfen.

Die Synthese der $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Phase zeigt, dass durch den Einsatz von ILs unter anderen Umständen schwer realisierbare Ergebnisse vergleichsweise einfach zu erzielen sind. Könnte der Einfluss der ILs aufgeklärt werden, so würde sich ein weites Feld an Forschungsthemen eröffnen. Die Interdisziplinarität dieser Arbeit ist es, die die hohe Attraktivität des gesamten Forschungsgebietes darstellt. Die Kombination aus organischen, ionischen Molekülen in den ILs mit der Synthese anorganischer Substanzen, welche in physiko-chemischen Bereichen Anwendungen finden, deuten die potenziellen Vorteile eines verstandenen Bildungsmechanismus in verschiedenen Disziplinen an.

Frei nach Sir William Lawrence Bragg, Nobelpreisgewinner und einer der Pioniere röntgenbasierter Kristalluntersuchungen, geht es in der Wissenschaft nicht immer darum, neue Fakten zu schaffen, sondern ebenso wichtig ist, das Reflektieren bestehenden Wissens und die Auseinandersetzung mit diesem aus anderen Perspektiven zu betrachten, um einen neuen Zugang zu kreieren und so festgefahrene Probleme lösen zu können. Eben diese andere Perspektive soll diese Arbeit auf die bereits bekannte Synthese von $\text{TiO}_2(\text{B})$ bieten, um sie besser zu verstehen und zu erweitern.

Diese Arbeit ist Teil eines durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützten Schwerpunktprogramms mit der Kennung SPP1708. Dieses Projekt hat sich die folgenden drei Hauptziele erklärt:

- „1. *Etablierung IL-basierter ressourceneffizienter Synthesen für bekannte Funktionsmaterialien;*
2. *Entdeckung neuartiger, auch unorthodoxer Funktionsmaterialien, die nur durch die Synthesen nahe Raumtemperatur in ILs zugänglich sind;*
3. *Verständnis der Prinzipien von Auflösung, Reaktion und Abscheidung anorganischer Feststoffe in ILs*“^[2]

Diese drei Punkte sind in ihrem Umfang vollständiger Bestandteil der vorliegenden Forschungsarbeit. Die Tatsache, dass diese Art Thematik von der DFG gefördert wird, zeigt den hohen Stellenwert der IL-basierten Synthesen in der aktuellen Forschung.

Ein Verständnis der Reaktion ließe Optimierungsprozesse starten, welche vor allem bei der vorzustellenden $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Modifikation direkten Einfluss auf hoch interessante Anwendungs-

gebiete wie Ionenspeicherung oder Photokatalyse zeigen. Genau dieser Aspekt ist Zentralgedanke einer materialwissenschaftlichen Arbeit. Das Verständnis über den Bildungsmechanismus kann dazu beitragen, Funktionsmaterialien in ihrem Entstehungsprozess zu manipulieren und zu optimieren und dem jeweiligen Anwendungsgebiet anzupassen.

2. Grundlagen

Dieses Kapitel fasst die Grundlagen der folgenden Arbeit im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten, Titanoxide und fluorierten Titanoxiden bzw. Titanoxifluoriden zusammen. Dargestellt sind zum einen klassische und innovative Synthesewege, sowie Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Systeme.

2.1. Ionische Flüssigkeiten

2.1.1. Allgemeine Eigenschaften

Ionische Flüssigkeiten (ILs, *engl. Ionic Liquids*) haben in letzter Zeit zunehmend das Interesse der Materialforschung geweckt. ILs zeichnen sich durch ihre einmaligen Eigenschaften und die Vorzüge gegenüber konventionellen Lösungsmitteln in der Materialsynthese aus, wobei hier an erster Stelle vernachlässigbarer Dampfdruck und hohes Lösungsvermögen zu nennen wären. Auch wenn das Interesse an ILs erst in den letzten Jahren zunahm, sind diese prinzipiell seit längerer Zeit bekannt. Paul Walden beschrieb bereits im Jahr 1914 die Synthese von Ethylammoniumnitrat (EAN). Dieses zeichnet sich durch einen Schmelzpunkt von 12 °C aus.^[3] Der Aufbau der ILs basiert meist auf einem sterisch anspruchsvollen, organischen Kation, welches an ein Anion gebunden ist. Die Eigenschaften des Anions können hingegen vielfältiger Natur sein. So können hier ebenfalls größere organische Moleküle zum Einsatz kommen, jedoch auch Halogenidionen wie F⁻ oder Cl⁻. Auf Grund der ausgeprägten Komplexität der verwendeten Strukturen hat sich eine eigene Nomenklatur für die ILs entwickelt. In der folgenden Arbeit wird auf das folgende Schema zurückgegriffen:

Die Trennung der Ionen wird durch eckige Klammern gekennzeichnet. Alkylketten werden durch die Anzahl der Kohlenstoffatome C_n angegeben. Die in dieser Arbeit verwendeten ILs sind imidazoliumbasierte ILs. Diese Struktureinheit wird „im“ abgekürzt. Generell

existiert jedoch eine Vielzahl an ILs, welche eine 1-Alkyl-3-methyl-substituierte Imidazoliumeinheit zeigen. Hierfür wurde die Abkürzung „mim“ eingeführt. Somit ergibt sich beispielhaft für die IUPAC-benannte IL 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid die Formel [C₄mim][Cl].

Generell ebenfalls in der Literatur verwendete Bezeichnungen für [C₄mim]⁺ sind [bmim]⁺, [Bmim]⁺, [IM14]⁺ o.ä.^[4]

Die verwendeten ILs zeichnen sich neben ihren geringen Kosten auch durch eine einfache Synthese aus. Im Allgemeinen ist es möglich, die imidazoliumbasierten ILs aus äquimolaren Mischungen aus 1-Methylimidazol und dem jeweiligen 1-Chloralkan zu synthetisieren. Im Falle des [C₄mim][Cl] würden bspw. demnach 1-Methylimidazol und 1-Chlorbutan für 48 Stunden unter Rückfluss auf 60 °C - 80 °C erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wird gewaschen und getrocknet.^[5,6] Diese IL stellt zudem einen weiteren Vorläufer für andere ILs dar. So kann durch die Zugabe von KBF₄ und Wasser [C₄mim][BF₄] und von KPF₆ und mehreren Aufbereitungsschritten [C₄mim][PF₆] gewonnen werden.^[6] 1-Chloralkane werden aus dem jeweiligen primären Alkohol unter Zugabe einer Chlorquelle gewonnen.^[7] 1-Methylimidazol hingegen wird durch die Methylierung des Imidazols hergestellt.^[8,9] Neben den imidazoliumbasierten ILs finden vor allem pyrrolidinium- und ammoniumbasierte ILs Anwendung. Anionen werden neben Halogeniden zudem oft durch [PF₆]⁻ oder Alkylsulfate repräsentiert. Aber auch Trifluoracetat, oder bis(Trifluormethansulfonyl)-imid finden Anwendung.^[4] Anionen werden meist mit ihrer Summenformel bezeichnet (z.B. [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [Cl]⁻), in speziellen Fällen jedoch auch mit Trivialnamen. So beschreiben die Terme [NTf₂]⁻, [Tf₂N]⁻ und [TFSI]⁻ jeweils das bis(Trifluormethansulfonyl)-imid-Anion.

Die Vielfalt der Eigenschaften der ILs lässt sich auf Grund der enormen Komplexität der Stoffklasse nicht verallgemeinern. Generell wird ILs ein geringer Schmelzpunkt zugesprochen. Hierbei muss allerdings auf eventuelle Unterkühlung geachtet werden.^[10] In den ersten Jahren wurde ILs ein nicht vorhandener Dampfdruck nachgesagt. Es konnte gezeigt werden, dass ILs destilliert werden können. Zwar ist der Umsatz mit weniger als 0,1 g/h äußerst gering und es müssen 0,1 mbar bei 300 °C vorliegen, aber es ist möglich, die ILs

zerstörungsfrei zu destillieren.^[11] Richtig hingegen ist, dass bei Temperaturen nahe Raumtemperatur und/oder Normaldruck der Dampfdruck vernachlässigbar klein ist.^[12] Dies belegen Untersuchungen von ILs in Hochvakuumanlagen.^[13] Die ursprünglichen Aussagen über eine Nichtentflammbarkeit der ILs wurden im Zuge detaillierter Untersuchungen im Laufe der Zeit widerlegt. ILs zeigen Tendenzen, auch als Treibstoff dienen zu können.^[14,15]

Die Eigenschaften der jeweiligen ILs sind zum einen stark von der Alkylkettenlänge, zum anderen auch von den gewählten Gegenionen abhängig. Beide Parameter zeigen bspw. Einfluss auf die Schmelztemperatur, Viskosität, Dichte oder Glasübergänge.^[16–19] Auch die Wasserlöslichkeit der ILs besitzt diese Abhängigkeit.^[20] Die Änderung der Parameter scheint jedoch nicht in allen Fällen linear bzw. direkt proportional zur Alkylkettenlänge zu sein. Änderungen der Eigenschaften treten oft im Bereich von $6n$ Kohlenstoffatomen in der Alkylkette auf, wie bspw. im Fall der Oberflächenspannung, Viskosität oder des Dampfdrucks,^[12,21] wobei hier n eine ganze Zahl darstellt.

Generell lässt sich festhalten, dass die Eigenschaften der ILs ebenso vielseitig sind wie die Anzahl der ILs. Es wird davon ausgegangen, dass durch die nahezu uneingeschränkten Kombinationsmöglichkeiten der Kationen und Anionen die Synthesen von mindestens einer Million binärer und 10^8 ternärer ILs möglich sind.^[22] Dem gegenüber steht die Zahl von ungefähr 600 momentan verwendeten konventionellen Lösungsmitteln. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass diese Zahlen auf der Annahme beruhen, dass die Mischungen von binären, tertiären oder sogar quaternären Mischungen von ILs als neue, eigenständige ILs zu betrachten wären.^[23] Auf das Verhalten von IL-Mischungen wird an späterer Stelle noch einmal explizit eingegangen.

In der Literatur werden ILs oft als „*Green Solvents*“ (engl., grüne (umweltfreundliche) Lösungsmittel) bezeichnet. Diese Bezeichnung basiert auf der ursprünglichen Idee, ILs zu verwenden, um konventionelle Lösungsmittel zu ersetzen. Man versprach sich davon, den Anteil an VOCs (engl., *volatile organic compounds*) durch den geringen Dampfdruck der ILs zu reduzieren.^[22] Der Begriff wird auch in der aktuellen Literatur verwendet, obwohl Studien die hohe Toxizität mancher ILs belegen.^[24] Neben dieser Toxizität stellt der Abbau der ILs ein Problem dar. Hierbei stellte sich heraus, dass im Falle der imidazoliumbasierten ILs die langkettig substituierten ILs zum einen stärker toxisch wirken, zum anderen aber auch eine höhere Stabilität gegenüber dem Abbau zeigen.^[24,25] Zudem ist bekannt, dass bspw. $[\text{BF}_4]^-$

haltige ILs Fluor oder Flusssäure freisetzen können.^[26,27] Demnach wird an dieser Stelle bewusst darauf verzichtet, die „grünen Eigenschaften“ der ILs hervorzuheben, da die Bezeichnung möglicherweise nicht korrekt ist.

2.1.2. Mischungen von Ionischen Flüssigkeiten

Auf Grund der Gegebenheiten der synthetischen Aspekte dieser Arbeit, muss der Einfluss der Mischungen von ILs auf die Eigenschaften dieser im Vergleich zu den einzelnen Komponenten gesondert betrachtet werden. Wie bereits einleitend beschrieben, werden Mischungen von ILs in der Literatur kontrovers diskutiert.^[23] Hierbei stellt sich stets die Frage, ob sich die Eigenschaften zweier fiktiver ILs [K1][A1] und [K2][A2] in irgendeiner Weise proportional zur Mischung verhalten, oder ob die Eigenschaften von der Linearität abweichen und wenn, ob dieser Aspekt als Vorteil genutzt werden kann, wie dies für DES (engl. *deep eutectic solvents*) der Fall ist.^[28] Ebenfalls fraglich ist, ob die Mischung aus IL1 und IL2 als binäre Mischung aufgefasst werden kann, oder ob die Mischung als quaternäre Mischung aus [K1][A1], [K2][A1], [K2][A1] und [K2][A2] zu beschreiben ist.

In der Literatur wurden Untersuchungen zu dieser Fragestellung durchgeführt. Verschiedene physikalische und physiko-chemische Parameter wurden an verschiedensten IL-Kombinationen untersucht. Für die Dichte und das Molare Volumen von IL-Mischungen konnte gezeigt werden, dass die Abweichung von der Linearität oft lediglich im Bereich des Fehlers der eigentlichen Messung liegt.^[29,30] Keinen Einfluss hierauf scheint die Anzahl der Kationen oder die Anzahl der Anionen zu haben.^[29–32] Die thermische Stabilität der IL-Mischungen entspricht im Allgemeinen denen der reinen ILs. Es konnte bewiesen werden, dass eine Mischung aus verschiedenen ILs mehrere Zersetzungspunkte aufweist, welche jeweils den thermischen Zersetzungen der einzelnen ILs entsprechen.^[33,34] Auch konnte dargestellt werden, dass weitere Parameter wie bspw. der Brechungsindex ein annähernd lineares Verhalten aufweisen.^[34] Anders verhält es sich jedoch bei Parametern wie der Viskosität. Hierbei zeigt sich, dass die Viskosität sich oft nicht linear mit der Zusammensetzung einstellen lässt, sondern bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Maximum zeigt, und sowohl oberhalb als auch unterhalb des idealen Verhaltens liegen kann.^[34,35] In einzelnen Fällen wurde auch annähernd lineares Verhalten beschrieben.^[36] Grund hierfür können auch zu kleine gemessene Absolutwerte sein. Die Abweichung von der Linearität fällt somit nicht allzu stark ins

Gewicht. Im Allgemeinen legen diese Untersuchungen jedoch erneut offen, dass die Interaktionen von ILs untereinander in Mischungen noch nicht verstanden sind und weitere Untersuchungen nötig sind, um ein Verständnis zu entwickeln und dann die Interaktionen der ILs nutzen zu können.

2.1.3. Anwendungen

Trotz der Vielzahl an offenen Fragen in Bezug auf die Eigenschaftsänderungen von IL-Mischungen und reinen ILs finden diese bereits in diversen Bereichen Anwendung. Dies kann dazu beitragen, ILs besser zu verstehen und weitere potentielle Anwendungsmöglichkeiten zu erschließen.

2.1.3.1. Energiesysteme

Die Anwendungen von ILs in Energiespeichersystemen sind fast so vielseitig wie die Natur der ILs. Neben Batteriesystemen oder Brennstoffzellen, können ILs zudem in Solarzellen, thermoelektrochemischen Zellen, Superkondensatoren, als thermische Energiespeicher oder bei der Wasserspaltung eingesetzt werden.^[37]

Das teilweise enorme elektrochemische Fenster der ILs ermöglicht es, diese als potentielle Elektrolyte oder Additive in Batterieanwendungen oder Superkondensatoren zu verwenden. Es konnte gezeigt werden, dass beispielsweise durch die Anwendung einer pyrrolidiniumbasierten IL das Spannungsfenster auf 3,5 V gesteigert werden konnte (im Vergleich zu 2,8 bis 3 V für Acetonitril).^[38] Da in einem Kondensator die gespeicherte Energie vom Quadrat der angelegten Spannung abhängt, ergibt sich hier durch die Steigerung der elektrochemischen Stabilität ein enormes Entwicklungspotential.^[39]

Durch die hoch varianten Möglichkeiten der IL-Zusammensetzung und dem Einstellen diverser Parameter, wird ILs nachgesagt, sie können als potentielle thermische Energiespeicher genutzt werden. Fest-Flüssig-Übergänge lassen sich gezielt einstellen, was eine Anpassung an das jeweilige Einsatzgebiet als Phasenwechselmaterial ermöglicht.^[40] Auch die spezifische Wärmekapazität bezogen auf ein festes Volumen liegt im Bereich von üblicherweise verwendeten Kohlenwasserstoffen.^[41]

Es konnte bereits beschrieben werden, dass die Infiltration von Nafion[®] mit ILs zwar eine leichte Herabsetzung der Protonenleitfähigkeit mit sich bringt, die thermische Stabilität dieser

Verbunde sollte jedoch auf Grund der hohen thermischen Stabilität der ILs gesteigert sein, was sich erneut positiv auf die Leistung einer Brennstoffzelle auswirken könnte.^[42]

2.1.3.2. Schmierstoffe und Oberflächenadditive

Im Jahr 2001 wurden ILs zum ersten Mal als Schmierstoffe eingesetzt.^[43] Der damalige Bedarf von vielseitig einsetzbaren Schmierstoffen lenkte die Aufmerksamkeit auf ILs. Vor allem die geringen Schmelzpunkte und die vernachlässigbare Flüchtigkeit machten die ILs zu höchst interessanten Stoffen für die Anwendung. Ein weiterer Vorteil gegenüber konventionellen Schmiermitteln war, dass sich ILs in vielen verschiedenen Systemen gleich verhalten, so konnten sie beispielsweise zur Reibungsminimierung in einem Stahl/Stahl-System genauso verwendet werden wie bei einem Aluminium/Keramik-System.^[43] In ersten Tests wurden die zwei ILs [Mhim][BF₄] und [Ehim][BF₄] untersucht. Beide zeigten überragende Ergebnisse in den ausgeführten Untersuchungen. Es wurde bereits festgestellt, dass das [BF₄]⁻ sich zu zersetzen scheint, was hier überraschenderweise nicht als Nachteil gewertet wurde.^[43] Später wurde jedoch festgestellt, dass es auf Grund der Freisetzung von HF zur Korrosion kommt. Daraufhin wurden stabilere Anionen wie Tris(tetrafluorethyl)trifluorphosphat [FAP]⁻ oder [NTf₂]⁻ verwendet. Die herausragenden Eigenschaften wurden jedoch nicht beeinträchtigt.^[27,44] Wie in anderen Anwendungsgebieten wurde in der Tribologie ebenfalls versucht, die Eigenschaften der ILs zu ändern und den jeweiligen Ansprüchen anzupassen. So konnten beispielsweise über die Modifikation der Alkylketten in ihrer Länge oder durch Substitutionen die Eigenschaften drastisch verändert werden.^[45–47]

2.1.3.3. Extraktionen

Ein weiteres Anwendungsgebiet der ILs stellt die Extraktion dar. Kupfermodifizierte Methylimidazolium-ILs wurden bereits in industriellem Maßstab verwendet, um Erdgas von Quecksilber zu reinigen. Hierzu wurden 1-Alkyl-3-methylimidazoliumchlorid-ILs mit Kupferchlorid umgesetzt. Das Quecksilber wird als Quecksilberchlorid gebunden und kann so dem Erdgas entzogen werden. Industrielle Anwendung findet dieses System in den sogenannten SILPs (*engl. solid-supported ionic liquid phase*). Hierbei handelt es sich um ca. 4 mm große Silicaperlen, welche mit den ILs infiltrierte und dann in Säulen mit bis zu 20 m³ gepackt werden. Die Effizienz dieser Systeme liegt bei über 99% und die kommerzielle Untergrenze für Queck-

silbergehalte in Erdgas kann um eine Größenordnung unterschritten werden.^[48] Pyridin-basierte ILs ermöglichen ebenfalls eine gute Extraktion von Quecksilber. Nitrilfunktionalisierungen ermöglichen die Extraktion von Silber und Palladium und ILs mit einer Disulfidgruppe zeigen komplette Extraktion für Kupfer und Quecksilber.^[49] In diesem Zusammenhang wurde im Jahr 2001 das Akronym *TSIL* eingeführt, welches für *task-specific ionic liquids* (deutsch: aufgabenspezifische ILs) steht und die Vielseitigkeit der ILs sowie deren maßgeschneiderte Veränderbarkeit beschreibt.^[49,50]

2.1.3.4. Katalyse

Das enorme Portfolio veränderbarer ILs bedingt, dass diese auch in Katalyseprozessen Anwendung finden können. Einer der größten Vorteile der ILs ist ihr enormes Vermögen, organische, anorganische oder organometallische Stoffe sowie Gase zu lösen.^[51] Als erster Katalyseversuch in ILs muss an dieser Stelle die platinkatalysierte Hydrierung von 1,5,9-Zyklododecatrien in Tetraethylammoniumtrichlorstannat $[(C_2)_4N][SnCl_3]$ genannt werden. Die Verbindung weist einen Schmelzpunkt von 78 °C auf und wurde zu damaliger Zeit noch als „molten salt“ (deutsch: geschmolzenes Salz) bezeichnet.^[52] Basierend auf aluminiumhaltigen ILs konnten verschiedenste Reaktionsmechanismen, wie beispielsweise die Pechmann-^[53] oder die Knoevenagel-Kondensation,^[54] dargestellt werden. Problematisch schien lediglich die Wasserentwicklung, welche die Lewis-Azidität der ILs durch Reaktion mit dem Aluminiumsalz herabsetzt oder die ILs zerstören könnte. Doch auch mit Verzicht auf Aluminiumsalze können ILs in katalytischen Prozessen angewendet werden. Die Polarität einer IL hat hier jedoch enormen Einfluss auf die Ergebnisse der Reaktion, wie am Beispiel einer Diels-Alder-Zykloaddition gezeigt wurde.^[55]

2.1.3.5. Anorganische Synthesen

ILs werden in einer Vielzahl von Synthesen anorganischer Materialien angewendet. Verschiedene Synthesen für Titanoxidmaterialien sind detailliert in Kapitel 2.2.3.2 zusammengefasst. Als Grundlage der anorganischen Synthesen ist die Darstellung von SiO₂-Materialien (oft als Silica-Materialien bezeichnet) aus dem Jahr 2000 in der Arbeitsgruppe um Sheng Dai zu nennen.^[56] Erstmals konnten Silica-Aerogele durch die Anwendung von $[C_2mim][NTf_2]$ synthetisiert werden. Die IL diente hier als Templat, welche bei fortschreitender Synthese in das SiO₂-Netzwerk eingebettet und nach erfolgter Silica-

Kondensation mit Acetonitril extrahiert wurde. Der Nutzen der IL in diesem Fall ist eindeutig das erfolgte Templatieren und die so gewonnene offenporige Struktur des Materials. Dieses Prinzip wurde bei weiteren Materialien wie NiO,^[57] Al₂O₃^[58] oder Fe₂O₃^[59,60] angewendet.

Der Einsatz der ILs als Porogen stellt eine Möglichkeit dar. Zum anderen kann jedoch auch eine direkte Manipulation der Partikelmorphologie im Vordergrund stehen. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass durch die Variation verschiedener ILs eine Morphologie von MgO-Partikeln von flockenförmig über hexagonale Partikel bis hin zu Hohlpartikeln und untereinander verbundenen Nanopartikeln erhalten werden kann.^[61] Im Fall von ZnO konnte dargelegt werden, dass der direkte Einbau der Zn-Ionen in die IL dazu führt, dass lediglich eine Spezies zur Reaktion gebracht werden muss. Auf diese Weise konnten hierarchische Partikel synthetisiert werden.^[62] Andere Morphologien wie Pyramiden,^[63] massive und hohle Stäbchen,^[64,65] oder Plättchen und stark aggregierte Stäbchen^[66] wurden ebenfalls für ZnO realisiert. Neben dem Aspekt der Morphologievariation wurde zudem gezeigt, dass eine ähnliche Strategie zur Bildung von metastabilen Phasen führt. Durch die Anwendung der ILs konnte die exotische α -Bornitrid-Phase des ZnO synthetisiert werden.^[67] Eindrucksvoll wurde dargelegt, dass die Variation der Alkylkettenlänge direkten Einfluss auf die Morphologie und Porencharakteristik von Silica-Materialien hat. Durch Variation der Alkylkettenlänge konnte die Morphologie sphärischer, 100 nm großer Silica-Partikel in stäbchenförmige, bis zu 300 nm lange und 100 nm breite Partikel geändert werden. Hierbei wurde die Länge der Alkylkette im Bereich von C₁₂ bis C₁₆ variiert.^[68] Die Bildung von Silica-Mikrosphären konnte eindeutig an die Präsenz von ILs gekoppelt werden.^[69]

Neben der Darstellung oxidischer Materialien finden ILs auch in der Synthese metallischer Partikel Anwendung. In der Synthese nanopartikulären Silbers und Platins konnte gezeigt werden, dass ILs direkt zur effizienten Separation der Partikel und deren Stabilisierung beitragen.^[70] Der oben genannte Aspekt der Morphologiesteuerung konnte ebenfalls bei Goldmikroschichtstrukturen, intermetallischen Co-Pt-Partikeln und hierarchischen SnS₂-Partikel beschrieben werden.^[71–73] Der porogene Charakter der ILs wurde auch in Synthesen von hochporösen Materialien angewendet. So konnten Zeolithe durch die Templatierung mit ILs synthetisiert werden.^[74] Zudem konnten ILs erfolgreich in der Synthese von MOFs (*engl. metal organic frameworks*) verwendet werden.^[75,76]

2.2. Titanoxide

2.2.1. Allgemein

Die Aufklärung des IL-basierten Synthesemechanismus wird in dieser Arbeit auf Basis der Titandioxid Bronze-Phase ($\text{TiO}_2(\text{B})$) untersucht. $\text{TiO}_2(\text{B})$ stellt jedoch nur eine der Phasen des Titandioxids dar. Die bekanntesten Phasen sind drei der natürlich vorkommenden Phasen - Rutil, Anatas und Brookit.

| synthetische Hochdruckphasen | natürlich vorkommende Phasen | metastabile Phasen |
|------------------------------|------------------------------|--------------------|
| $\text{TiO}_2\text{-OI}$ | $\text{TiO}_2(\text{II})$ | Hollandit |
| kubisch | Baddeleyit | Ramsdellit |
| $\text{TiO}_2\text{-OII}$ | Anatas | Bronze |
| | Rutil | |
| | Brookit | |

Abbildung 2.1: Schematische Zusammenfassung der elf bekannten Titandioxidphasen.

Neben diesen drei Phasen sind noch acht weitere bekannt, sodass insgesamt elf Titandioxidphasen in der Literatur beschrieben wurden (vgl. **Abbildung 2.1**). Von diesen acht Phasen sind neben Anatas drei weitere Phasen metastabil ($\text{TiO}_2(\text{B})$ ¹, $\text{TiO}_2(\text{H})$ ², $\text{TiO}_2(\text{R})$ ³)[^{77–79}] und fünf können lediglich unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen gewonnen werden ($\text{TiO}_2(\text{II})$ - α - PbO_2 , Baddeleyit $\text{TiO}_2\text{-OI}$, kubisch, $\text{TiO}_2\text{-OII}$). Zwei von diesen Phasen kommen natürlich vor und wurden im westbayrischen „Nördlinger Ries“ gefunden ($\text{TiO}_2(\text{II})$ - α - PbO_2 , Baddeleyit).[^{80–82}] Die weiteren drei Phasen ($\text{TiO}_2\text{-OI}$, kubisches TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-OII}$)[^{83–85}] können lediglich synthetisch hergestellt werden. Es wurde gezeigt, dass diese Phasen teilweise durch eine enorme Kompression von Anatas oder Rutil erreicht werden können, wobei die erste Phasenumlagerung in Baddeleyit bei ca. 12 GPa und die Phasenumlagerung zu $\text{TiO}_2(\text{II})$ erst bei Drücken von mehr als 60 GPa und Temperaturen von über 1600 K stattfindet.[⁸⁵] Natürlich unterscheiden sich die einzelnen Phasen in ihrer Kristallstruktur und ihren physikalischen wie chemischen Eigenschaften voneinander, weshalb sie auch unterschiedlich großes Interesse in der Forschung geweckt haben. Rutil, Anatas und Hollandit kristallisieren in einer tetragonalen

¹ Bronze

² Hollandit

³ Ramsdellit

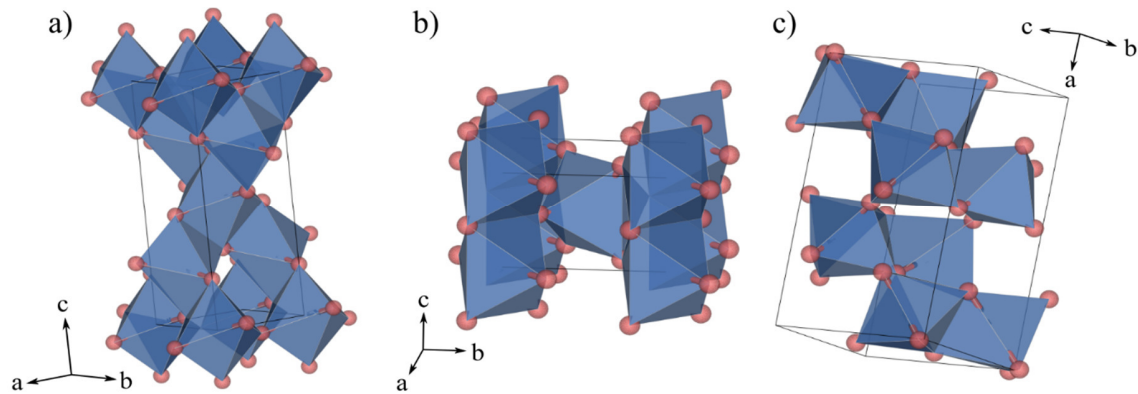


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Einheitszellen von **a) Anatas**^[86], **b) Rutil**^[86] und **c) Brookit**.^[87]

Struktur, Brookit, Ramsdellit, $\text{TiO}_2(\text{II})$, $\text{TiO}_2\text{-OI}$ und $\text{TiO}_2\text{-OII}$ in einer orthorhombischen Struktur, die Bronze-Phase und die Baddeleyit-strukturierte Phase besitzen ein monoklines Kristallsystem und wie der Name bereits andeutet, zeigt lediglich das kubische TiO_2 eine kubische Struktur.

Eine Zusammenfassung der Einheitszellen der drei bekanntesten Titandioxidphasen ist in **Abbildung 2.2** dargestellt. Die abgebildeten Kristallstrukturen sind durch unterschiedliche Polyederverknüpfungen zu charakterisieren. Im Anatas finden sich lediglich kantenverknüpfte Oktaeder. Die Koordinationszahl der Sauerstoffatome ist im Anatas 3 (vgl. **Abbildung 2.2 a**)). Rutil hingegen besteht aus Säulen aus kantenverknüpften Oktaedern, welche untereinander über Ecken verknüpft sind (vgl. **Abbildung 2.2 b**)). Die Verknüpfungen über die Kanten, sowie über die Ecken finden jeweils auf gegenüberliegenden Seiten eines Oktaeders statt. Die Koordinationszahl der Sauerstoffatome bleibt auch hier 3. Im Brookit liegen ebenfalls kanten- und eckenverknüpfte Oktaeder vor (vgl. **Abbildung 2.2 c**)). Im Gegensatz zum Rutil sind die Kantenverknüpfungen jedoch nicht jeweils an gegenüberliegenden Seiten der Oktaeder vorhanden. Hieraus ergeben sich „zic-zac“-Strukturen, welche dann untereinander über Ecken verknüpft sind. Wie in den anderen beiden Kristallstrukturen ist ein Sauerstoffatom jeweils von drei Titanatomen umgeben.

2.2.2. Titandioxid Bronze-Phase

Im Gegensatz zu den anderen genannten Phasen zeigt $\text{TiO}_2(\text{B})$ eine Schichtstruktur, wobei die einzelnen Schichten durch die Ecken der TiO_6 -Koordinationspolyeder verbrückt sind. Auf Grund dieser Schichtstruktur hat $\text{TiO}_2(\text{B})$ eine der geringsten Dichten aller Titandioxid-

Phasen.^[78,79,88] Die Kristallstruktur ist in **Abbildung 2.3 a)** anhand einer $2 \times 1 \times 3$ Superzelle schematisch dargestellt. Die monokline Struktur kristallisiert in der 12. Raumgruppe ($C2/m$) mit den Gitterparametern $a = 12,178 \text{ \AA}$, $b = 3,741 \text{ \AA}$ und $c = 6,525 \text{ \AA}$ bei einem Winkel $\beta = 107,055^\circ$.^[89] Der Schichtabstand beträgt ca. $6,2 \text{ \AA}$. Kristallographisch werden vier unterschiedliche Sauerstoffpositionen beschrieben. Diese Sauerstoffpositionen sind in **Abbildung 2.3 b)** graphisch zusammengefasst. Die jeweiligen Positionen in der Basis sind in Anteilen der Einheitszellenparameter $\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}$: O1 (O_{br}) ($0,132; 0; 0,004$), O2 (O_{3f2}) ($0,264; 0; 0,653$), O3 (O_{3f1}) ($0,060; 0; 0,371$) und O4 (O_{4f}) ($0,362; 0; 0,293$).^[89] Die erste literaturbekannte Synthese von $TiO_2(B)$ basiert auf der Hydrolyse von Alkalititanaten wie $K_2Ti_8O_{17}$ und stammt aus dem Jahr 1980.^[77,89] Die Grundlage hierzu wurde von Dion *et al.* gelegt, welche bereits 1978 den Ionenaustausch in Tetratitanaten beschrieben haben.^[90] Später wurde gezeigt, dass eine Synthese der $TiO_2(B)$ -Phase auch aus anderen Titanaten der Form $A_2Ti_nO_{2n+1}$ möglich ist.^[89] Im Zuge der Nanoskalierung verschiedenster Materialien konnten auch $TiO_2(B)$ -Partikel auf der Nanoskala dargestellt werden. Im Vergleich mit der ursprünglichen Synthese konnte die Partikelgröße drastisch reduziert werden, die Komplexität der Synthesevorschrift blieb jedoch weitestgehend erhalten. Insgesamt besteht die klassische Synthese aus einem vierstufigen Prozess, welcher mehrere Temperschnitte und einen Kalzinierungsschritt bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweist.^[91,92]

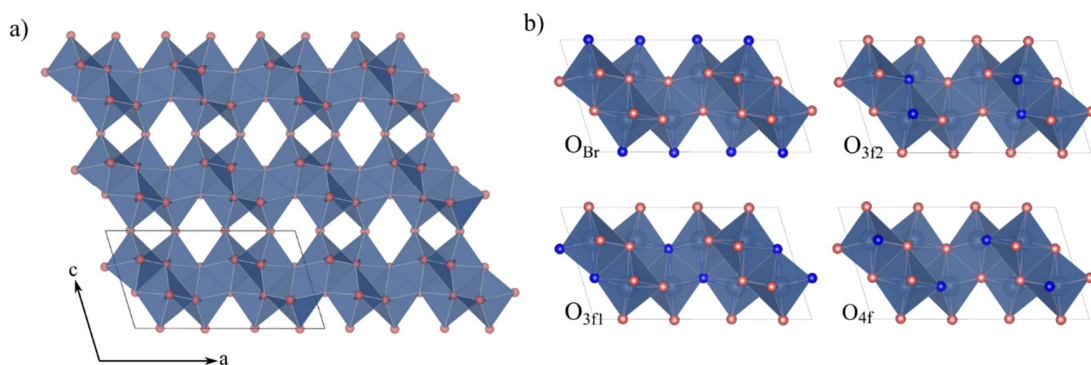
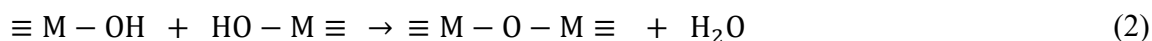


Abbildung 2.3: a) $2 \times 1 \times 3$ Superzelle des $TiO_2(B)$. Sauerstoffatome sind in Rot dargestellt, Titanatome liegen in den Oktaedern, b) Darstellung der verschiedenen kristallographischen Sauerstoffpositionen „O1“ bis „O4“ bzw. O_{Br} , O_{3f1} , O_{3f2} und O_{4f} , wobei die jeweilige Position in dunkelblau dargestellt ist.

2.2.3. Synthesen

2.2.3.1. Synthesen Allgemein

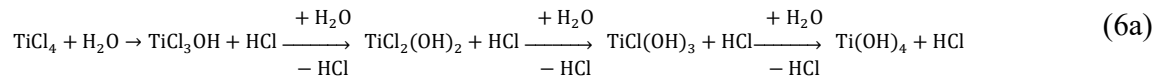
Da Titandioxide zu den gängigsten und besterforschten Modellsystemen gehören, gibt es eine Vielzahl an Synthesemöglichkeiten. Bevor anschließend die Synthesen in Kombination mit ILs beschrieben werden, soll im Folgenden kurz auf die klassischen Synthesen für verschiedenste TiO₂-Modifikationen und Morphologien eingegangen werden. Die eigentlichen Hauptaspekte in der momentanen Forschung zu TiO₂ liegen zum einen in der Strukturierung, zum anderen aber auch in der chemischen Modifikation durch Dotierung. Die Synthesen der verschiedenen Modifikationen beschränken sich in der Regel auf die drei Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit. Sol-Gel-basierte Synthesen, auch in leicht modifizierter Form, stellen das Gros der aktuellen Forschung dar. Dies ist vor allem durch die relativ einfache Umsetzung, sowie die hohe Größenkontrolle und Phasenreinheit begründet.^[93] Die kontrollierte Hydrolyse von Titanverbindungen stellt in der Regel den Startpunkt dar. Hierbei kommen Verbindungen wie Titanisopropoxid,^[94,95] Titanbutoxid,^[96] oder Titan-tetrachlorid^[97] zum Einsatz. Grundsätzlich teilt sich die Synthese nach dem Sol-Gel-Prozess in einen Hydrolyse- (Gleichung (1)) und einen Kondensationsschritt auf (Gleichung (2) bzw. (3)).^[98-100]



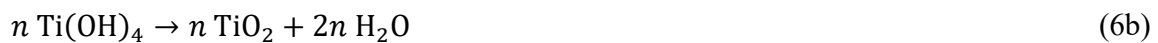
Für die eigentliche, das Metalloxid-Netzwerk bildende Kondensationsreaktion ergeben sich verschiedene Möglichkeiten. Hierbei ist die Art der verwendeten Vorläuferverbindung essenziell. Demnach kommt es z.B. zu Alkylhalogenid- (Gleichung (5)), Ether- oder Estereliminierungen. Beim Einsatz von TiCl₄ ist eine Kombination aus Gleichung (4) und (5) am wahrscheinlichsten. Dementsprechend lautet die Gesamtreaktionsgleichung wie folgt:



Die vollständige Hydrolyse des TiCl_4 findet über mehrere Intermediate statt. Diese bestehen vorwiegend aus Hydroxy- und Chloridverbindungen.^[101] Demzufolge ergibt sich:



Das entstandene Hydroxid kann dann über eine Kondensation unter Wasserabgabe zum Oxid reagieren.^[101]



Im Prinzip besteht in den oben dargestellten Schritten die Möglichkeit, Dotierstoffe wie beispielsweise Fluor in das Material einzubauen, wenn diese als Ionen in der Reaktionslösung vorliegen.^[102,103] Speziell im Fall des $\text{TiO}_2(\text{B})$ wird in der Literatur größtenteils immer noch auf die klassische, oben angedeutete, mehrstufige Synthese über Titanate zurückgegriffen. Hierbei wird oft auf bereits kristalline Vorläufer wie P25,^[104] Anataspartikel,^[105] TiC ^[106] oder Alkalititanate wie $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ ^[107] oder $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ^[108] zurückgegriffen. Diese werden für lange Synthesenzeiten von mehreren Stunden bis hin zu Tagen mit KOH oder NaOH umgesetzt. In einem weiteren Schritt wird dann ein Ionenaustausch durchgeführt. Andere Ansätze gehen von molekularen Vorläufern wie TiCl_3 aus.^[109] Das letztendliche Produkt wird erst in einem finalen Kalzinierungsschritt erzielt.^[104–109] $\text{TiO}_2(\text{B})$ wurde auch in verschiedensten Morphologien dargestellt. Neben dem ursprünglichen Volumenmaterial von Marchand *et al.* aus dem Jahr 1980^[77] konnten auch Nanodrähte,^[110,111] Nanoröhren,^[112,113] Fasern^[106,114] oder Nanopartikel^[91] synthetisiert werden.

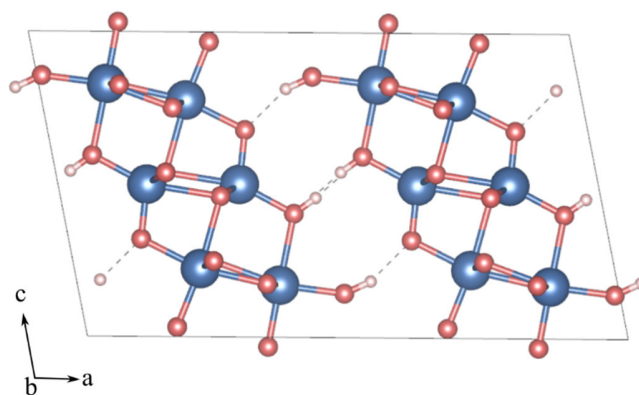


Abbildung 2.4: Darstellung der Einheitszelle des $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nach Kataoka *et al.*^[115]

Die Gemeinsamkeit dieser Synthesen ist, dass die Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ über ein kristallines, strukturgebendes Zwischenprodukt verläuft. In **Abbildung 2.4** ist die Kristallstruktur von $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ dargestellt.^[115] Eindeutig ist in **Abbildung 2.4** die strukturelle Ähnlichkeit der Titanatverbindung zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ erkennbar. Bereits in dieser Verbindung liegen die TiO_6 -Oktaeder in Schichtstrukturen vor. Zwischen diesen Schichten befinden sich Protonen, welche im beschriebenen Kalzinierungsschritt entfernt werden, wodurch die Schichten untereinander verknüpft werden. Zudem existieren auch Ansätze, bereits bekannte Templatierungsprozesse wie den EISA (*engl. evaporation induced self assembly*) auf $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Materialien zu übertragen.^[116]

2.2.3.2. Synthese in Ionischen Flüssigkeiten

Titanoxide im Allgemeinen

Durch die Anwendung bzw. den Einsatz von ILs als Lösungsmittel konnte eine Vielzahl an TiO_2 -basierten Materialien in der Literatur realisiert werden. Im Allgemeinen ist festzuhalten, dass sich die berichteten IL-basierten Synthesen des TiO_2 bis auf wenige Ausnahmen auf die Anatas- und Rutilmodifikation beschränken. Hierbei findet jedoch eine enorme morphologische Variation und Phasenzusammensetzungsvariation statt. Eine Synthese von Anataspartikeln mit einer Größe im Bereich von 3 nm aus dem Jahr 2003 konnte durch den Einsatz von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ realisiert werden. Die Synthese wurde bei 80 °C über einen Zeitraum von 12 h und unter starkem Rühren durchgeführt. Die einzelnen Kristallite aggregierten zu Mesokristallen mit einer Größe von ca. 100 nm.^[117] Im gleichen Jahr konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ TiO_2 -Hohlkugeln mit einem Durchmesser von mehreren Mikrometern präpariert werden können. Es wird beschrieben, dass die ILs lediglich den Charakter eines Lösungsmittels und Stabilisators haben.^[118] Durch die Variation der ILs zu $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{Bmpy}][\text{NTf}_2]$ oder $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{Cl}]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ konnte unter ähnlichen Synthesebedingungen die Anatas- und Rutilmodifikation aber auch eine anscheinend amorphe Phase generiert werden.^[119] Als Titanoxidvorläuferverbindung wurde in beiden Fällen TiCl_4 verwendet. Das doppelte Volumen an Wasser im Vergleich zum Volumen des TiCl_4 wurde als das Optimum bezeichnet, um ein schwach kondensiertes $\text{TiCl}_x(\text{OH})_y\text{O}_z$ zu bilden.^[119] Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Verwendung von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ gemacht, welches zur Synthese von Rutilpartikeln führt, wogegen $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ Anatas herbeiführt.

Hierbei wurde beobachtet, dass die graduelle Variation der ILs ebenfalls zu einer einstellbaren Phasenzusammensetzung führt.^[117,120] Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den zuvor präsentierten Ergebnissen aus der Arbeitsgruppe von Markus Antonietti.^[117] Für den Fall des [C₂mim][Br] wurde gezeigt, dass die imidazoliumbasierten ILs durch die Adsorption auf der (110)-Oberfläche des Rutils die Bildung dieser Phase begünstigen und somit als strukturdirigierendes Agens wirken. Durch die gezielte Variation der IL-Konzentration war es möglich, die Zusammensetzung von Rutil und Anatas zu steuern und gezielte Phasenzusammensetzungen und Anatas/Rutil-Übergänge im Material zu bilden.^[121,122]

Neben der variierenden Phasenzusammensetzung der Produkte wurde auch Forschung auf dem Feld der Morphologiemodifizierung betrieben. Neben den zuvor bereits angeführten Hohlkugeln^[118] konnten weitere Morphologien generiert und kontrolliert werden. Die Form von Anatasplättchen konnte durch die Variation der IL-Konzentration beeinflusst werden. Mit steigender IL-Konzentration konnte der Gesamtanteil an (001)-Oberflächen gesteigert werden.^[123–125] Zusätzlich wurde ein Einfluss des IL-zu-Titanoxidvorläufer-Verhältnisses belegt. Durch die Variation konnten poröse Rutilstäbchen, poröse Kugeln und unporöse Stäbchen erhalten werden.^[120] Im Vergleich zu den dargestellten nanoskaligen Materialien konnten zudem mikroskalige Systeme in Form von Anatasmonolithen,^[126] -Röhren,^[127] oder -Kuben^[128] synthetisiert werden. Das Beispiel der Rutilnadeln zeigt, dass durch die Anwendung von ILs Reaktionstemperaturen und -zeiten gegenüber konventionellen Synthesen deutlich reduziert werden können.^[129,130] Zudem konnte bewiesen werden, dass ILs als Multiionenquelle nutzbar sind und durch Zersetzung der ILs Dotierungen erreicht werden können. So konnten beispielsweise Fluor-, Bor- oder Stickstoffdotierungen nachgewiesen werden.^[131,132] Dies bedeutet, dass sowohl das IL-Kation als auch das -Anion Einfluss auf eine eventuelle Dotierung haben.

Insgesamt ist festzuhalten, dass in den IL-basierten Synthesen von Titanoxiden in den Anfängen keine systematischen Variationen durchgeführt wurden. Die „neuen“ Lösungsmittel wurden hingegen eher nach dem „*trial-and-error*“-Verfahren benutzt, sodass die Ergebnisse der Titanoxidsynthesen im Vergleich zu anderen Forschungsgebieten oder auch der klassischen Titanoxidsynthese mitunter ziemlich unübersichtlich wirken. Tendenzen sind lediglich jeweils innerhalb einer Studie zu beobachten. Oft ist es hingegen so, dass die

Variation anderer Parameter wie Temperatur oder Syntheszeit bei gleichen ILs zu gänzlich unterschiedlichen Ergebnissen führt. Die dargestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass eine systematische Variation der IL-Zusammensetzung oder –Konzentration gezielte Änderungen in der Synthese ermöglichen kann.

Synthese TiO₂(B)

Basierend auf den Untersuchungen aus dem Jahr 2003 wurde durch die Mischung der ILs [C₁₆mim][Cl] und [Bmim][BF₄] neben Anatas auch TiO₂(B) röntgenographisch nachgewiesen. Hierbei zeigte sich, dass diese Phase in den Mischungen mit Anatas vorhanden war, solange [C₄mim][BF₄] anteilig verwendet wurde. Als weitere (zu dem Zeitpunkt noch so bezeichnete) Lösungsmittel wurden [C₁₆mim][Cl], [C₁₆mim][BF₄], Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) und Ethylammoniumnitrat (EAN) verwendet. Der maximale Anteil an TiO₂(B) lag bei 57 Gew.%.^[133] Wie bereits erwähnt, konnte TiO₂(B) nur beim Einsatz von [C₄mim][BF₄] nachgewiesen werden. Dem Chloridanion wurde ein gewisser Einfluss auf die Synthese zugesprochen, jedoch fehlt in den Untersuchungen eine Kombination von bspw. [C₁₆mim][BF₄] mit den anderen verwendeten Zusätzen, um ebenfalls den Einfluss des [BF₄]⁻ beurteilen zu können. Ein Jahr später konnte TiO₂(B) röntgenographisch phasenrein synthetisiert werden. Im Vergleich zu den Vorarbeiten wurde die Temperatur auf 95 °C angepasst und die Menge applizierten Wassers um ca. 12 Vol.% gesteigert.^[1] Im Vergleich zu den Arbeiten aus dem Jahr zuvor wurde nun dem [BF₄]⁻ die größere Bedeutung zugemessen als dem Chloridanion. Es wurde gezeigt, dass ohne [BF₄]⁻ TiO₂(B) nicht phasenrein synthetisiert werden konnte. Zudem fällt auf, dass in dieser Arbeit Temperaturen von ca. 95 °C eingestellt werden und dies als wichtiger Aspekt betrachtet wird. Dies könnte erklären, warum in den früheren Arbeiten, welche [C₄mim][BF₄] verwendeten, kein TiO₂(B) beobachtet wurde.^[1,117] Eine weitere Studie zum TiO₂(B) untersuchte den Einfluss der Kationen und der Lösungsmittel. Die Bildung des TiO₂(B) wird hier dem [C₁₆mim]⁺ zugeschrieben. Eine phasenreine Probe von TiO₂(B) konnte in den Studien von Mansfeldova *et al.* nicht synthetisiert werden.^[134] Weitere Untersuchungen, welche den Reaktionsmechanismus, die Einflussparameter oder gar die Synthese an sich von TiO₂(B) in ILs behandeln, sind in der Literatur nicht vertreten. An dieser Stelle ist ebenfalls festzuhalten, dass überwiegend auf die Bezeich-

nung „Lösungsmittel“ im Zusammenhang mit den ILs verzichtet wurde, da immer öfter festgestellt wurde, dass diese signifikanten Einfluss auf die Reaktionen haben, welcher deutlich über den eines einfachen Lösungsmittels hinaus geht.^[135]

2.2.4. Anwendungen

Titandioxide sind heutzutage im Großteil der Literatur als Modellsystem bekannt. Die langjährige Forschung auf der Thematik der Titanoxide erweckt den Eindruck, dass das Material in seiner Gänze bereits sehr gut verstanden wurde. Die synthetische Manipulation der entstehenden Produkte mit Hinblick auf gezielte Eigenschaftsänderungen für potenzielle Anwendungen ist in diesem Umfang neben Titanoxiden vielleicht lediglich für Silica-Materialien bekannt. Trotz oder gerade wegen des hohen Verständnisses der Titanoxidsynthesen finden diese Materialien in einem großen Maß auch in modernsten Systemen Anwendung. Auf diese Weise kann der hohe Wissensstand über das eigentliche Material genutzt werden, um einen Wissenstransfer auf die Anwendungen zu generieren und so auch über Alternativmaterialien ein ähnlich großes Wissen wie für die Titanoxide zu erlangen. Nachfolgend werden grundlegende Anwendungen der Titandioxide dargelegt.

2.2.4.1. Photokatalyse und Photovoltaik

Als Halbleitermaterial ist Titandioxid im Allgemeinen ein Material für photokatalytische oder photovoltaische Einsätze. Bereits 1972 wurde die photokatalytische Wasserspaltung durch Titandioxid beschrieben.^[136] Hierbei fiel auf, dass die Wasserspaltung ohne äußere, angelegte Spannung durchgeführt werden konnte. In der ursprünglichen Publikation wird lediglich erwähnt, dass es sich um n-Typ Titanoxid handeln muss, damit die Spaltung erfolgreich verlaufen kann. Welche Titanoxidphase hierzu herangezogen wurde ist nicht nachvollziehbar. Das entdeckte Potential der Lichtabsorption wurde jedoch in der Forschung aufgegriffen und, auch unter dem Aspekt des Einflusses der verschiedenen Kristallstrukturen, untersucht. Anatas weist eine Bandlücke von ca. 3,2 eV auf. Rutil hingegen hat eine Bandlücke von ca. 3,0 eV. In beiden Fällen wird die Lücke durch den energetischen Abstand von den Ti3d- und O2p-Niveaus gebildet.^[137] Die Bandlücke des Brookit liegt mit 3,14 eV zwischen denen von Rutil und Anatas.^[138] In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass im Falle des Anatas auch effektive Bandlücken im Bereich von 2 eV realisierbar sind.^[139] Die hier angegebenen Energien beziehen sich auf das Volumenmaterial. Auf Grund von Nanostrukturierungen kann

es zu einer Veränderung der Bandlücke des jeweiligen Materials kommen, da im Zuge der Verkleinerung die ausgebildeten Bänder sich allmählich zu diskreten Energieniveaus zurückbilden und somit eine größere Bandlücke ausgebildet wird. Für $\text{TiO}_2(\text{B})$ wurde eine Volumenmaterialbandlücke von 3 - 3,2 eV beschrieben.^[107,108] Die Bandlücke liegt im Bereich der Bandlücke von Anatas. Somit sind die Absorptionsenergien von $\text{TiO}_2(\text{B})$ und Anatas ähnlich. Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung mit ausreichender Energie (gegeben durch die jeweilige Bandlücke) kommt es zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren. Das Elektron wird in das Leitungsband des Halbleiters angeregt. Dies ist schematisch in **Abbildung 2.5** dargestellt. Um photokatalytische Aktivität nachweisen zu können, müssen die Ladungsträger an die Oberfläche des Halbleiters diffundieren. Auf dem Weg kann es jedoch zur Rekombination kommen und die vormals generierten Ladungsträger gehen unter Wärmeabstrahlung für die photokatalytische Reaktion verloren (vgl. **Abbildung 2.5 a**). Um die Effizienz des Halbleitermaterials zu steigern, werden häufig Edelmetalle wie Platin oder Rhodium auf diesem abgeschieden. Durch die recht hohen Austrittsarbeiten der Metalle kommt es zur Ausbildung eines Schottky-Kontakts und Elektronen werden effizient aus dem Halbleitermaterial gezogen. Sie können demnach nicht mehr mit den vorhandenen Löchern rekombinieren (vgl. **Abbildung 2.5 b**).^[140] Um hingegen die generierten Löcher zur Reaktion bringen zu können, werden Lösungsmittel, sog. Opferreagenzien, eingesetzt. Diese können die Lochkonzentration im Halbleitermaterial reduzieren. Methanol stellt ein häufig verwendetes Lösungsmittel dar.^[141]

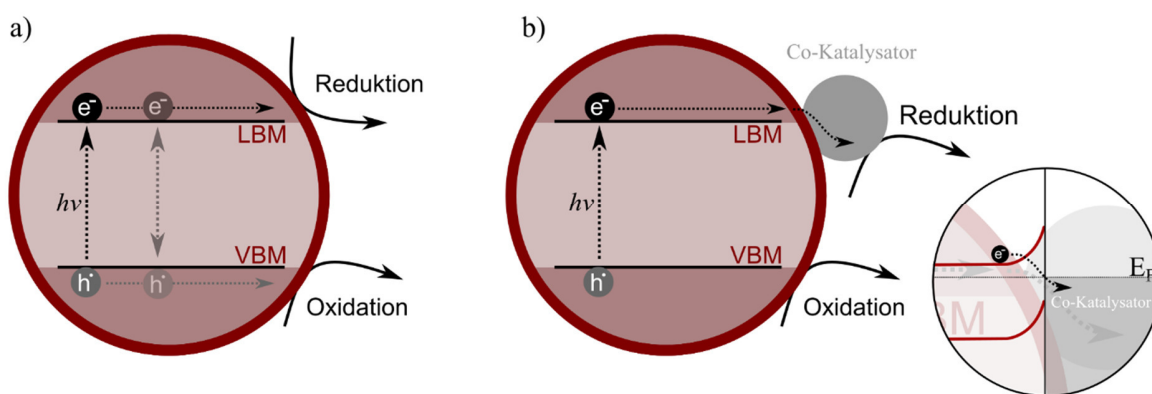


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Energieniveaus in einem Halbleitermaterial (HL). Die Bandlücke wird durch das Leitungsbandminimum (LBM) und das Valenzbandmaximum (VBM) aufgespannt: **a**) schematische Darstellung eventueller Rekombination im Halbleitermaterial, **b**) Ladungsträgerextraktion durch Aufbringen eines Co-Katalysators unter Ausbildung eines Schottky-Kontakts (n-Typ HL).

Eine Kombination von $\text{TiO}_2(\text{B})$ und Anatas zeigt einen großen Vorteil. Durch eine Kombination kann eine effiziente Ladungsträgerseparation stattfinden.^[142,143] Der Lochtransfer von Anatas zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ findet im Vergleich zu dem Elektronentransfer um eine Größenordnung schneller statt (vgl. **Abbildung 2.6**). Auf diese Weise kann die Rekombinationsrate der photogenerierten Ladungsträger verringert werden.^[142,143] Generell zeigen Kombinationen aus verschiedenen Phasen verschiedene Vorteile. Diese Kombinationen haben erheblichen Einfluss auf die Ladungsträgerseparation und senken dadurch Rekombinationsraten. Dieser Effekt konnte bereits für binäre Anatas/Brookit-Komposite oder ternäre Anatas/Rutil/Brookit-Komposite nachgewiesen werden.^[144–147] In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass vor allem Mischungen aus Anatas und $\text{TiO}_2(\text{B})$ erfolgreich in der Photokatalyse Anwendung fanden. Die Anwendungen beschränken sich jedoch meist auf den Abbau organischer Moleküle, wie beispielsweise Rhodaminderivate^[142], oder Farbstoffe wie Methylorange^[148] und „active yellow XRG“^[149].

Neben der Photokatalyse werden die Halbleitereigenschaften der verschiedenen Titandioxide auch in der Photovoltaik verwendet. Michael Grätzel publizierte 1991, dass der Bau einer Farbstoffsolarzelle auf Basis des relativ günstigen Titandioxids möglich ist.^[150] Hierbei fungiert Titandioxid als Elektronenfänger. Das Prinzip dieser Zellen basiert auf der Anregung eines an das Titandioxid gekoppelten Farbstoffes. Dieser überträgt die Elektronen in das Leitungsband des Titandioxids und letztendlich in die Elektrode.^[150] Um die Eigenschaften des Halbleitermaterials den Anwendungen anzupassen, wurden verschiedene Dotierstoffe in das Basismaterial eingebracht. Hierbei können beispielsweise Sauerstoffatome durch alternative Anionen und Titanatome durch alternative Kationen ersetzt werden. Die Substitution zeigt

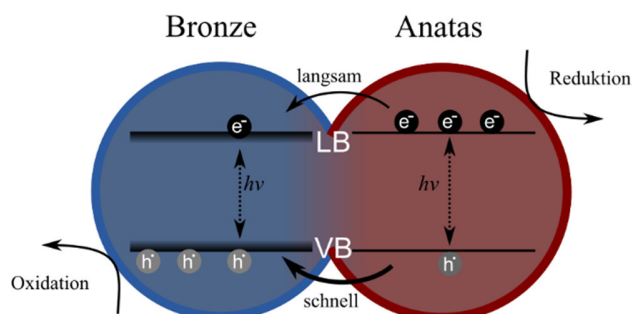


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Anatas/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Übergangs. Die Transferraten der Elektronen bzw. Löcher ist durch die unterschiedlichen Pfeilstärken dargestellt.

erheblichen Einfluss auf die elektronische Struktur und damit auf die Bandstruktur des Materials. Die neu eingebrachten Energieniveaus müssen einen effizienten Überlapp zu den bereits vorhandenen Ti- und O-Orbitalen leisten, damit der Ladungstransfer effizient stattfindet. Stickstoff- und Fluordotierungen haben sich als zwei sehr stark frequentierte Methoden zur Manipulation der elektronischen Strukturen herausgestellt. Die Berechnungen der elektronischen Zustandsdichten der dotierten Materialien belegt, dass eine Fluordotierung lediglich Energieniveaus unterhalb des Valenzbandes generiert, Stickstoffdotierung jedoch die Valenzbandkante durch den beschriebenen Überlapp der p-Orbitale anheben kann.^[151] Es konnte gezeigt werden, dass die N2p-Orbitale ca. 0.13 eV oberhalb der Valenzbandkante und die F2p-Niveaus ca. 1.19 eV unterhalb des Valenzbandes liegen.^[152] Somit trägt eine Fluordotierung nicht direkt zu einer Verringerung der Bandlücke bei, kann aber die Bildung von Ti³⁺-Fehlstellen bedingen, welche die Absorptionseigenschaften deutlich verändern.^[153,154] Die Ti³⁺-Niveaus liegen innerhalb der Bandlücke knapp unterhalb der Leitungsbandkante.^[155]

2.2.4.2. Medizin und Toxikologie

In der Medizin finden Titanoxide oft auf Grund ihrer hohen Beständigkeit gegen Körperfluide Anwendung. Ein großes Forschungsgebiet basiert auf der Anodisierung von Titan- oder Titanlegierungsimplantaten.^[156,157] Auf diese Weise entstehen Titanoxidnanoröhren auf der Oberfläche der Legierung, welche Zellwachstum und die Bildung von Hydroxylapatit fördern.^[158,159] Zudem zeigen die Nanoröhren bakterienhemmende Wirkung.^[160] Die photokatalytischen Eigenschaften des Titandioxid tragen dazu bei, dass neben den Implantaten auch Operationsbesteck oder Ausrüstung für medizinische Eingriffe mit Titandioxid beschichtet werden und so eine erhöhte Abtötungsrate für Bakterien, wie E-coli besteht.^[161,162] Neben den photokatalytischen Eigenschaften des Titandioxids stellt auch die Größe der Nanostrukturen einen wichtigen Parameter von Beschichtungen dar. So ist die Wechselwirkung von kleineren Nanopartikeln mit Proteinen weniger ausgeprägt als die von größeren, was eine bessere Biokompatibilität ergibt, wie eine Studie mit vier verschiedenen Titandioxidpartikeln verdeutlicht.^[163]

Aber auch losgelöst von Substraten kommt Titandioxid in Form von Nanopartikeln zum Einsatz. Hierbei wird allerdings ebenfalls vorwiegend von den photokatalytischen Eigenschaften

Gebrauch gemacht. In Tumorzellen eingebracht, können die Partikel auf Grund ihrer zytotoxischen Wirkung dazu beitragen, diese zu zerstören.^[164] Diese Zytotoxizität kann jedoch auch DNA-schädigende Wirkung haben, sollten die Partikel in gesunde Zellen eingebracht werden.^[165] Die Toxizität ist nicht eingehend geklärt. Bekannt ist, dass es keine nennenswerte Aufnahme der Partikel über die Haut gibt. Über die Atemwege kommt es jedoch zu einer signifikanten Einlagerung der Partikel in Lungengewebe.^[166,167] Bei oraler Zufuhr kommt es in Tests mit Ratten/Mäusen vorwiegend zu Schädigungen der Leber und der Nieren.^[168] Die Aktualität dieser Arbeiten und die Tatsache, dass die Wirkung der Partikel auf den menschlichen Organismus nicht eindeutig geklärt ist, beweist, dass beim Umgang mit Nanomaterialien jeglicher Art auf höchste Sorgfalt zu achten ist.

2.2.4.3. Elektrochemie

Die Anwendung von Titanoxiden in der Elektrochemie, vor allem in der Herstellung der Lithiumionenbatterien (LIB), beinhaltet eine Vielzahl unterschiedlichster Phasen und Morphologien, sowie Kombinationen aus verschiedenen Titanoxiden. Titandioxid weist eine theoretische Kapazität von 336 mAh g^{-1} auf.^[169] Hierbei ist zu beachten, dass lediglich die Hälfte aller Lithiuminterkalationsplätze belegt werden können. Dies basiert auf repulsiven Li-Li-Wechselwirkungen, welche bei einer höheren Belegung zu groß würden.^[170] Hieraus resultiert eine verbleibende Kapazität von 168 mAh g^{-1} .^[171] Über vier Phasen sind bereits Untersuchungen zur Verwendung in LIBs bekannt. Hierbei wird deutlich, welchen Einfluss die Nanostrukturierung auf die Leistung eines Materials hat.^[172] Im Allgemeinen wird die Interkalation von Lithium in Titandioxide mit Hilfe von Gleichung (7) beschrieben. Der Interkalationsparameter x kann prinzipiell zwischen 0 und 1 variieren.^[173] Im Falle des $\text{TiO}_2(\text{B})$ konnte jedoch gezeigt werden, dass pro Formeleinheit TiO_2 rechnerisch 1,25 Lithiumionen interkaliert werden können (s. **Tabelle 2.1**).^[174]

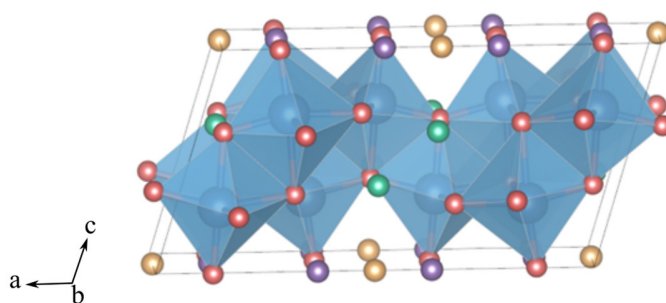


Aus **Tabelle 2.1** wird bereits ersichtlich, wie wichtig eine Nanostrukturierung der Materialien ist. Hierdurch können die Mengen an interkaliertem Lithium deutlich gesteigert werden, was einen direkten Einfluss auf die Leistung des Materials und die spezifische Kapazität hat.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der strukturabhängigen Unterschiede zwischen den TiO₂-Modifikationen in Bezug auf die Lithiuminterkalation.^[172]

| Modifikation | Dichte / g cm ⁻¹ | x im Volumenmaterial | x im Nanomaterial |
|----------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------|
| Anatas | 3,79 | 0,5 | 1,0 |
| Rutil | 4,13 | 0,1 | 0,85 |
| Brookit | 3,99 | -- | 1,0 |
| TiO ₂ (B) | 3,64 | 0,71 | 1,0 (1,25) |

Zudem zeigen diese Werte, dass die beiden Modifikationen Rutil und Brookit gegenüber Anatas und TiO₂(B) eine deutlich abgesenkte Tendenz zur Lithiuminterkalation besitzen. Dies erklärt, wieso sie nicht mehr im Fokus der Forschung stehen. Im Falle des Rutils wird die herabgesenkte Aktivität auf die gehemmte Diffusion der Lithiumionen zurückgeführt.^[175] Für brookitbasierte Materialien gibt es Arbeiten, welche gute Ergebnisse zeigen.^[176,177] Trotzdem hat es Brookit als Anodenmaterial nie wirklich in den Fokus der Forschung geschafft, was eventuell an den vergleichsweise komplizierten Synthesewegen liegen kann. Der Einfluss verschiedener Kristallitgrößen und Morphologien wurde für die beiden Phasen Anatas und TiO₂(B) detailliert untersucht. Nanopartikel, -röhren und -drähte aus TiO₂(B) wurden mit dem Volumenmaterial verglichen. Es zeigt sich, dass durch die Nanostrukturierung die Lithiuminterkalation verbessert werden kann. Diese Verbesserung wird auf den größeren Anteil an Oberflächenregionen zurückgeführt, was zu Verspannungen führt, welche die Diffusion erleichtern sollen.^[172] Generell ist festzuhalten, dass mit sinkender Größe der Primärpartikel auch die Diffusionslänge der Ladungsträger reduziert wird.

**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der drei kristallographisch unterschiedlichen Lithiumpositionen A1(●), A2(●) und C(●) im Kristallgitter des TiO₂(B).

Hierdurch wird in einem gleichen Zeitintervall ein größerer Volumenanteil des Oxids von den Ladungsträgern erreicht. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Anatas und $\text{TiO}_2(\text{B})$ liegt im Mechanismus der Lithiuminterkalation. In Anatas wird die Interkalation durch die Festkörperdiffusion des Lithiums bedingt.^[178] Die Interkalation in $\text{TiO}_2(\text{B})$ hingegen geschieht durch Migration der Lithiumionen entlang ausgeprägter Kanäle.^[179] DFT-Rechnungen im Fall des $\text{TiO}_2(\text{B})$ schätzen die Thermodynamik der Lithiuminterkalation in $\text{TiO}_2(\text{B})$ ab.^[174] Interkaliertes Lithium wird in verschiedenen Koordinationen von Sauerstoffen umgeben. Auf Grund der verschiedenen Sauerstoffpositionen (vgl. Kapitel 2.2.2) kommt es zu insgesamt zehn Positionen, bzw. drei kristallographisch unterschiedlichen Interkalationspositionen im $\text{TiO}_2(\text{B})$.^[180] Diese drei Positionen wurden in der Literatur bereits 1983 mit $\text{A1}(0,95; 0,5; 0)$, $\text{A2}(0,13; 0,5; 0,62)$ und $\text{C}(0; 0,5; 0)$ bezeichnet.^[180,181] **Abbildung 2.7** stellt die möglichen Lithiumpositionen im $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Gitter dar. Die Position C liegt in der Mitte der beschriebenen, zwischen den Einheitszellen befindlichen, Kanäle entlang der b-Achse. Lithiumionen auf dieser Position werden folglich quadratisch-planar von den zweifach-koordinierten, verbrückenden Sauerstoffatomen umgeben. Bei steigendem Lithiumanteil in der Einheitszelle kommt es jedoch zur Relaxation der Position und das Lithiumion verlagert sich in die Mitte der Einheitszellenfläche zwischen zwei verbrückende Sauerstoffpositionen.^[174] Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Positionen wurde mit lediglich 0,01 eV angegeben.^[182] Die Positionen A1 und A2 hingegen sind durch eine fünffache Koordination charakterisiert.^[180] Bei voller Besetzung aller möglichen Positionen in der Elementarzelle ergäbe dies die oben bereits erwähnten 1,25 Lithiumionen pro Formeleinheit (vgl. **Tabelle 2.1**).

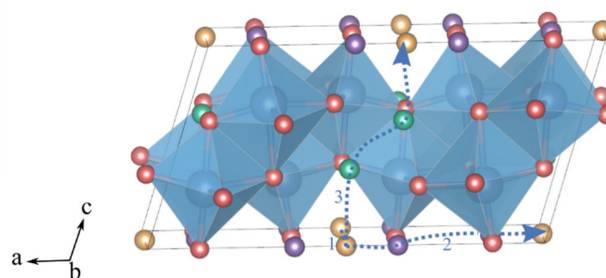


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der drei möglichen Diffusionswege von einer C-Position zur nächsten: $\text{C} \rightarrow \text{C}$ (1), $\text{C} \rightarrow \text{A2} \rightarrow \text{A2} \rightarrow \text{C}$ (2) und $\text{C} \rightarrow \text{A1} \rightarrow \text{A1} \rightarrow \text{C}$ (3).

Die Lithiummigration im Material wurde auf drei verschiedene Wege unter Berücksichtigung der drei Raumrichtungen beschrieben. Mit Hilfe der Benennung der verschiedenen möglichen Lithiumpositionen können drei Diffusionswege aufgestellt werden (vgl. **Abbildung 2.8**). Es lässt sich festhalten, dass die Energiebarriere für die Diffusion entlang Pfad (2) am höchsten ist. Die Mobilität hingegen ist entlang Pfad (1), also entlang der Kanäle, am höchsten. Dieser Aspekt erklärt auch die Position der Lithiumionen innerhalb dieser Kanäle in Abhängigkeit des Lithiumanteils. Für die drei Pfade wurden Energien im Bereich von 1 eV (Pfad (2)), 0,3 eV (Pfad (1)) und 0,5 eV (Pfad (3)) berechnet.^[180] Experimentell konnte eine Aktivierungsenergie von 0,48 eV für Pfad (1) bestimmt werden.^[183]

Die Vielzahl der theoretischen Berechnungen und elektrochemischen Charakterisierungen auf Grundlage der $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Struktur belegen das hohe Interesse an diesem Material als Anodenmaterial und die hervorragenden Lithiuminterkalationseigenschaften.

2.3. HTB – Titanoxihydroxyfluorid, -oxyfluorid und -fluorid

Die zweite betrachtete Phase dieser Arbeit, neben den oben vorgestellten Titandioxid, stellt die sogenannte HTB-Phase dar. Diese leitet sich von der hexagonalen Wolframbronze (*hexagonal tungsten bronze*) ab. Die hexagonale Struktur der Raumgruppe $P6_3/mmc$ ist in **Abbildung 2.9** wie in der Literatur beschrieben dargestellt.^[184] Die Einheitszellenparameter liegen im Fall von Titan, Sauerstoff und Fluor basierten Verbindungen im Bereich von $a = b = 7,3647 \text{ \AA}$ und $c = 7,53350 \text{ \AA}$ bei einem Winkel $\beta = 120^\circ$.

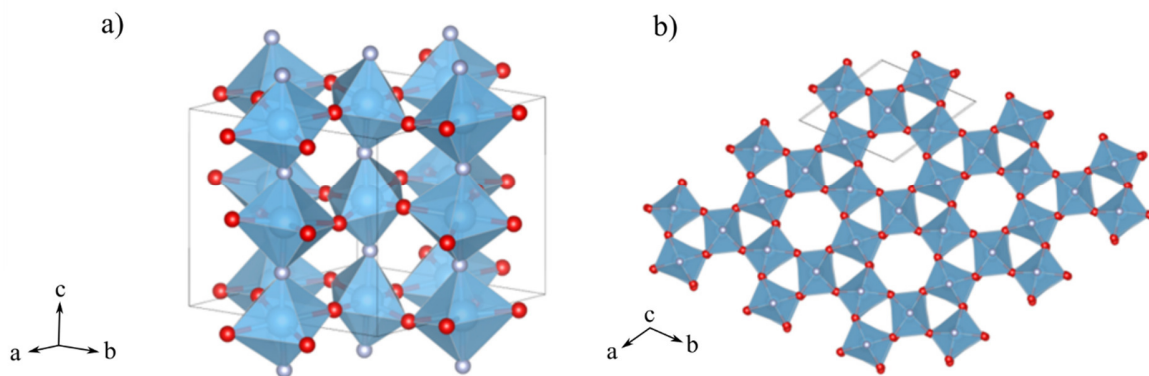


Abbildung 2.9: a) Einheitszelle der HTB-Phase. Sauerstoffatome sind in rot dargestellt, Fluoratome in grau, Titanatome sitzen im Zentrum der Oktaeder, b) $3 \times 3 \times 1$ Superzelle der HTB-Phase mit Sicht auf die parallel zur c-Achse verlaufenden Kanäle.

Die Struktur kann durch ausschließlich eckenverknüpfte Oktaeder beschrieben werden. Die Verknüpfung ist vom Motiv verwandt mit der Struktur des TiF_4 .^[184] Dieses kann durch eine Kolumnarstruktur aus $[\text{Ti}_3\text{F}_{15}]$ -Ringen dargestellt werden. Ähnlich verhält es sich in der HTB-Phase. Hier sind benachbarte Säulen jedoch durch ein gemeinsames Oktaeder verknüpft. **Abbildung 2.10** zeigt die Analogie der beiden Strukturen. Durch diese Verknüpfung der Oktaeder ergeben sich in der HTB-Phase Kanäle parallel zur c-Achse. Der Anion-Anion-Abstand zweier gegenüberliegender Anionen an einem Kanal beträgt im betrachteten Fall ca. 5 Å. Die Kristallographie unterscheidet in dieser Struktur zwischen zwei Anionenplätzen – apikal und äquatorial. Im Falle der Ti-(OH)-F-O-Verbindungen konnten diese jedoch bisher nicht eindeutig den Anionspezies zugeordnet werden.^[185,186] Die Stapelung der einzelnen dargestellten Schichten in c-Richtung ergibt sich wiederum durch die Eckenverknüpfung über die apikalen Positionen der Oktaeder (vgl. **Abbildung 2.9 a**). Literaturbekannte Synthesen basieren meist auf Hydro- bzw. Solvothermalsynthesen und der partiellen Hydrolyse von TiF_4 oder Titanoxychloriden, wobei oft Temperaturen um 150 °C und Synthesenzeiten in der Größenordnung von mehreren Tagen nötig sind.^[185,186] Auf Grund der strukturellen Eigenschaften sind Energiespeichermaterialien das Hauptanwendungsfeld dieser Verbindungen. Es konnte bereits gezeigt werden, dass spezifische Kapazitäten für LIBs im Bereich von 140 – 200 mAh g^{-1} realisierbar sind.

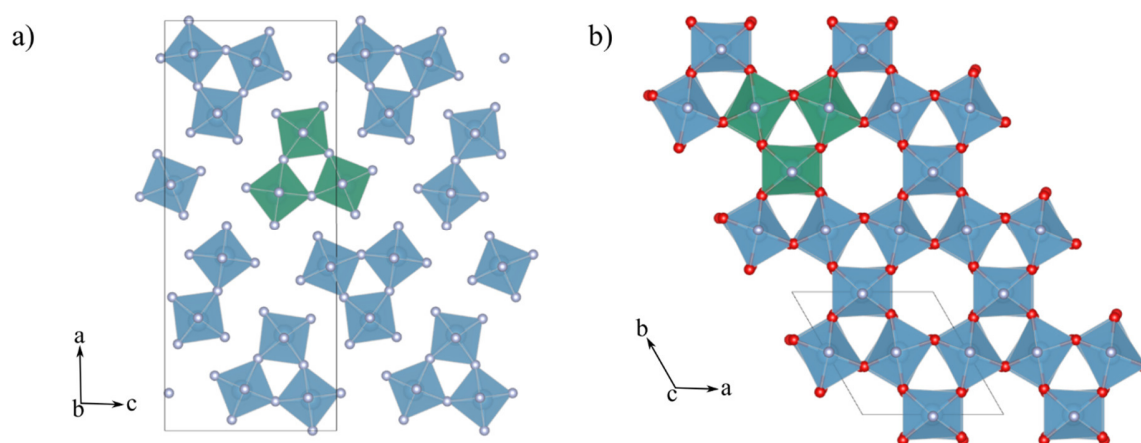


Abbildung 2.10: a) Struktur in b-Richtung des TiF_4 mit Hervorhebung eines $[\text{Ti}_3\text{F}_{15}]$ -Ringes, b) HTB-Struktur in c-Richtung mit Hervorhebung der gleichen Struktureinheit.

Im Vergleich zu alternativen Materialien wie $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, zeigt sich somit eine respektable Kapazität.^[187] Auf Grund der Größe der Kanäle können neben Li-Ionen auch Na-Ionen interkaliert werden. Somit ergeben sich auch potentielle Anwendungsgebiete in der Na-Batterie-Forschung.^[185]

Im Fall des Titanoxyfluorid kann erneut zwischen einer hexagonalen Modifikation mit Raumgruppe $R\bar{3}c$ und einer kubischen Modifikation mit Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}m$ unterschieden werden.^[188] Im Vergleich zu den oben dargestellten Strukturen liegt hier der Unterschied ebenfalls in der Verknüpfung der Oktaeder. Das kubische System kann durch sich auf Würfecken befindende, eckenverknüpfte Oktaedergruppen beschrieben werden. Das hexagonale System entsteht durch eine Rotation der Oktaeder um eine der dreizähligen Achsen der Würfelsymmetrie, wobei je die Hälfte der Oktaeder im und die andere Hälfte gegen den Uhrzeigersinn drehen.^[188–190] Durch diese Rotationen entstehen Verzerrungen der Oktaeder entlang der Rotationsachse (vgl. **Abbildung 2.11**).

Durch die Änderung der Symmetrie kommt es folgerichtig zur Änderung der Streubilder. Die hohe Ähnlichkeit der Strukturen bedingt, dass auch die Änderungen der Streubilder sehr klein sind. So kommt es beispielsweise bei einer eventuellen Umlagerung der kubischen Phase in die hexagonale zur Aufspaltung des (011)-Reflexes der kubischen Modifikation in den (104)- und (110)-Reflex der hexagonalen Phase an ähnlicher Position im 2θ -Bereich. Wie auch die anderen vorgestellten Systeme stellt TiOF_2 ein interessantes Batteriematerial dar, für welches

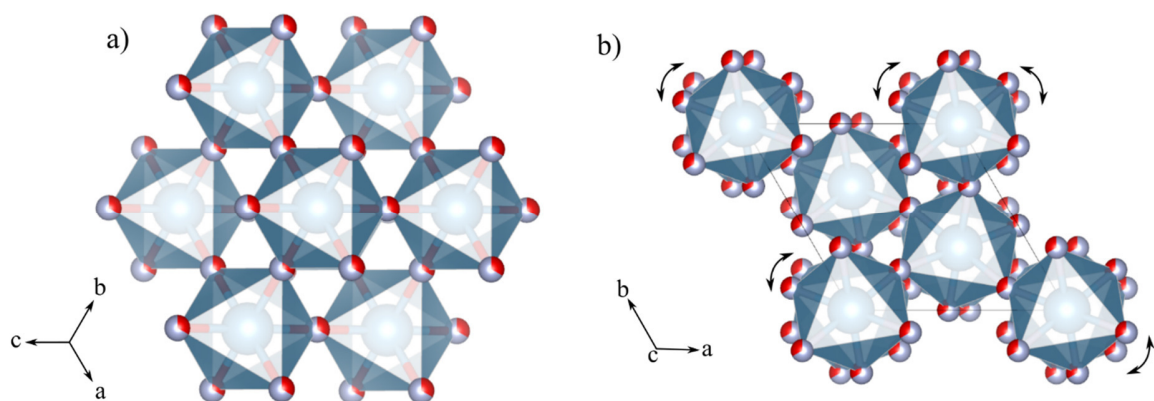


Abbildung 2.11: a) Kubische Modifikation des TiOF_2 in [111]-Richtung, b) Hexagonale Modifikation des TiOF_2 entlang der c-Richtung.

bereits spezifische Kapazitäten im Bereich von 200 – 400 mAh g⁻¹ beschrieben wurden.^[191,192] Durch den hohen Anteil an Fluor im Material und die dadurch veränderten optischen Eigenschaften sind diese Materialien jedoch auch für photokatalytische Anwendungen interessant.^[193]

2.4. Methodik

Das Studium von Kristallisationsmechanismen bedingt eine Analytik, welche es ermöglicht, die Bildungsmechanismen direkt nachvollziehen zu können. Zwar gibt eine postsynthetische Analytik Auskunft über das erhaltene Produkt, doch scheint dies in den meisten Fällen nicht genug Aufschluss über die Bedingungen der Synthese und die Zustände *vor* und *während* der Nukleation zu geben. Zur Aufklärung dieser Mechanismen sowie der Synthese, und um zu vermeiden, dass eine Synthese als oft beschriebene „BlackBox“ bezeichnet werden muss, wurde in dieser Arbeit auf die Anwendung von *in-situ* Methoden zurückgegriffen.

Zur Untersuchung kristalliner Bestandteile wurde der in **Abbildung 2.12** dargestellte Versuchsaufbau für *in-situ* Röntgenbeugungsexperimente verwendet. Hierbei ist zu beachten, dass die Glaskapillare sich an genau der Stelle im Strahlengang befindet, an welcher sichergestellt werden kann, dass die zu untersuchende Lösung getroffen wird, jedoch sich eventuell absetzende Partikel nicht. Die Ansammlung von Niederschlag könnte dazu führen, dass das SAXS-Signal sehr stark an Intensität verliert. Zudem sollen Informationen über die Nukleation in der Lösung gewonnen werden.

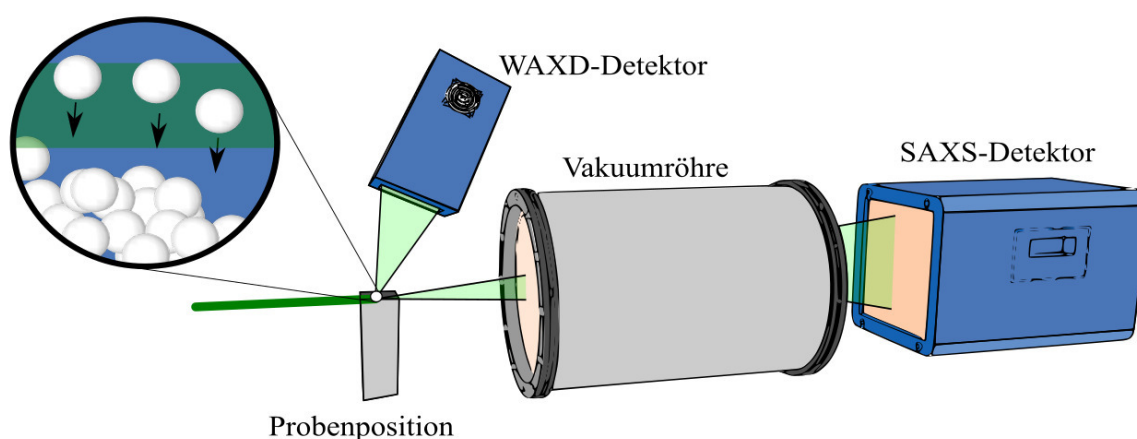


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des *in-situ* Röntgendiffraktionsaufbaus, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde.

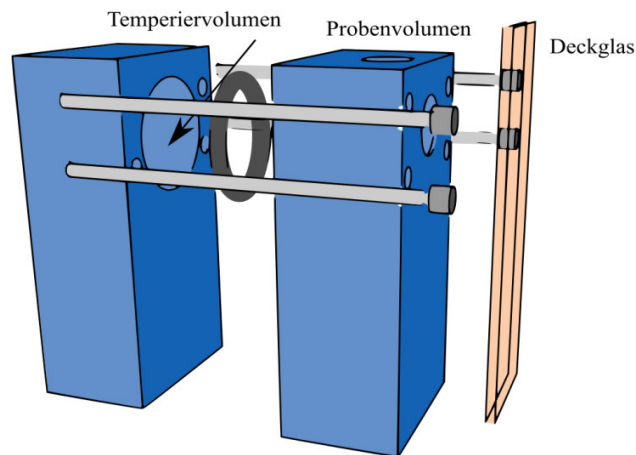


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der verwendeten Raman-*in situ*-Messzelle als Explosionszeichnung.

Die Diffraktion am Niederschlag könnte diese Information verfälschen. Die zeitliche Entwicklung der Partikelgrößen kann über den sogenannten Guinier-Radius abgeschätzt werden.^[194] Diese Näherung ist jedoch nur für verdünnte Systeme gültig, in welchen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ausgeschlossen werden können. Dies ist ein weiterer Grund dafür, dass sichergestellt werden muss, dass eventuelle Sedimente nicht in den Strahlengang geraten können. In diesem Fall müsste das Modell abgeändert werden und auf das sogenannte „*Sticky-Hard-Sphere*“-Modell zurückgeführt werden.^[195] Die verwendeten Kapillaren wurden extern geheizt, sodass Synthesebedingungen eingehalten werden konnten, welche denen der im Labor stattfindenden Synthese entsprechen.

Durch einen zweiten Detektor können neben den Kleinwinkelstreusignalen wie in **Abbildung 2.12** dargestellt zudem auch Weitwinkelbeugungssignale der kristallinen Bestandteile in der Lösung aufgezeichnet werden. Anders als in standardmäßig verwendeten Diffraktometern wird dieser Detektor nicht nachgeführt, sondern zeichnet die Intensitäten über einen bestimmten Winkelbereich gleichzeitig auf. Dieser Bereich muss vor dem Experiment gewählt werden.

Neben der Diffraktion kann Ramanspektroskopie Aufschluss über die Effekte der Nukleation geben. Hierbei ist zu beachten, dass der Fokus dieser Analytik auf den Effekten der ILs liegt. Die ILs liegen im Vergleich zu den unterschiedlichen Titanverbindungen deutlich im Überschuss vor. Hieraus resultiert, dass die zu messenden Ramanspektren überwiegend die

Banden der ILs zeigen. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau ist in **Abbildung 2.13** schematisch dargestellt. Hervorzuheben ist an dieser Stelle die Möglichkeit, dass entstehende Titanoxidverbindungen sedimentieren können, da auf einen Rührmechanismus verzichtet wurde. Das Sedimentieren des partikulären Oxids ermöglicht es, dass dieses aus dem Fokus der Messung herauswandern kann und somit die Messung der IL-Banden nicht oder nur äußerst gering beeinflusst. Das Probenvolumen beträgt 1,5 mL und kann demnach die Mengen der Standardsynthesen fassen. Auch dies garantiert, dass die Synthesen der *in-situ* Methodik nah an der Standardsynthese durchgeführt werden kann. Geheizt wird das Probenvolumen durch umströmen des gleichen mit einem Thermofluid. Im vorgestellten Fall wurde auf Ethylen-glycol zurückgegriffen. Insgesamt ergeben sich für die vorgestellte Zelle die Maße (TxBxH) von (6x3x6) cm. Diese kompakten Maße ermöglichen den Betrieb der Zelle in einem Standard-Senterra-Ramanmikroskop, was die Wahrung der Laserschutzklasse garantiert. Zudem garantieren die Maße aber auch einen relativ sicheren Stand der Zelle, auch wenn diese an einen Thermostat angeschlossen wird um die Temperierung durchzuführen. Die Messung der Ramanspektren wurde durch ein seitlich angebrachtes Deckglas realisiert. Hierfür wurde ein 90°-Adapter verwendet, welcher den Laserstrahl über einen hochreflektierenden Spiegel seitlich in das Probenvolumen führt. Dieser Adapter kann auf den Standardobjektivrevolver aufgeschraubt werden und lässt sich mit verschiedenen Objektiven bestücken.

3. Forschungsergebnisse

Die gewonnenen Ergebnisse im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten und der synthetisierten Titanverbindungen sind separat im folgenden Kapitel zusammengefasst. Hierbei wird hauptsächlich auf Röntgendiffraktionsmethoden, Ramanspektroskopie und TGA zurückgegriffen. Diese Analytikmethoden werden mittels XPS bestärkt.

3.1. Ionische Flüssigkeiten

3.1.1. Mischungen Ionischer Flüssigkeiten

Die nachfolgenden Untersuchungen zum Bildungsmechanismus des $\text{TiO}_2(\text{B})$ setzen voraus, dass auf Mischungen von ILs zurückgegriffen wird. Nur auf diese Weise ist es möglich, den Einfluss von Kationen und Anionen separat voneinander zu untersuchen. Für die vier in dieser Arbeit verwendeten ILs $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$, $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{BF}_4]$ und $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{Cl}]$ wurde ein Koordinatensystem entworfen, welches die Anionen- und Kationenzusammensetzung der IL-Mischung widerspiegelt (vgl. **Abbildung 3.1**). Im Folgenden werden die verschiedenen Ansätze immer auf dieses Koordinatensystem zurückgeführt. Die Ecken des Koordinatensystems werden durch die vier reinen ILs repräsentiert. Durch die Zugabe von jeweiligen molaren Anteilen der anderen drei ILs kann jede Position im Koordinatensystem

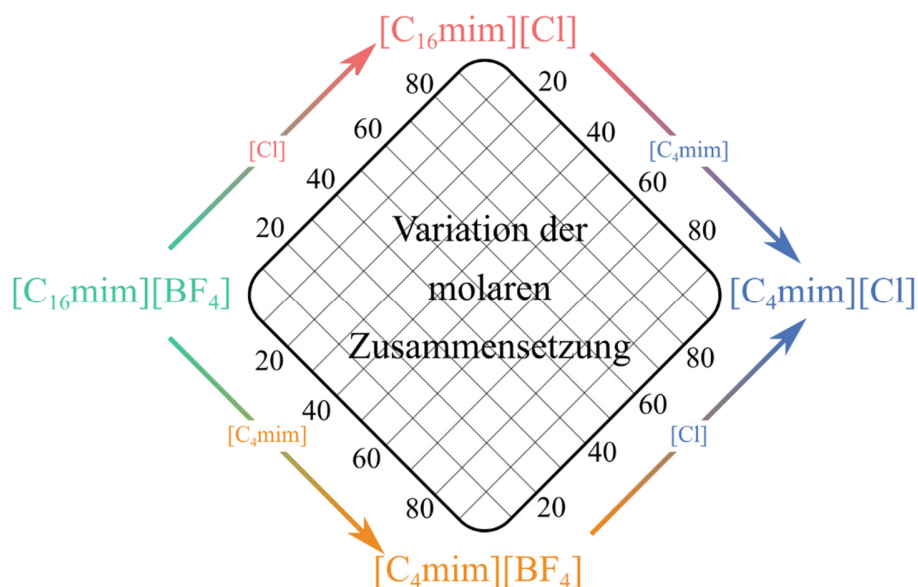


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des entwickelten Koordinatensystems zur Veranschaulichung der IL-Zusammensetzungen in verschiedenen Mischungen. Alle Angaben in mol%.

angesteuert und somit jede beliebige Anionen- und Kationenzusammensetzung eingestellt werden.

3.1.2. Thermogravimetrische Analyse

Der Einsatz der ILs als Reaktionsmedium setzt voraus, dass eine thermische Stabilität im Bereich der Reaktionsbedingungen gegeben ist. Aus diesem Grund wurde die Temperaturstabilität der vier verwendeten ILs mittels Thermogravimetrischer Analytik (TGA) untersucht. Die thermische Zersetzung der ILs im Bereich bis maximal 700 °C wurde analysiert und der Massenverlust aufgezeichnet.

Abbildung 3.2 a) zeigt die Massenverluste der vier verwendeten ILs. Es zeigt sich, dass die [BF₄]-basierten ILs eine um bis zu 150 °C verschobene Zersetzungstemperatur besitzen. Der Vergleich der ILs mit gleichen Anionen ergibt, dass die langkettigen imidazoliumbasierten ILs eine geringere Zersetzungstemperatur aufweisen. Dies ist durch die partielle Fragmentierung der Alkylkette erklärbar. Die Zersetzungstemperatur des [C₁₆mim][Cl] kann mit ca. 300 °C, die von [C₁₆mim][BF₄] mit ca. 420 °C, die von [C₄mim][BF₄] mit ca. 450 °C und die von [C₄mim][Cl] ebenfalls mit ca. 300 °C angegeben werden. Die Unterschiede der Zersetzungstemperaturen bei gleichen Kationen sind bereits mechanistisch in der Literatur beschrieben.^[196]

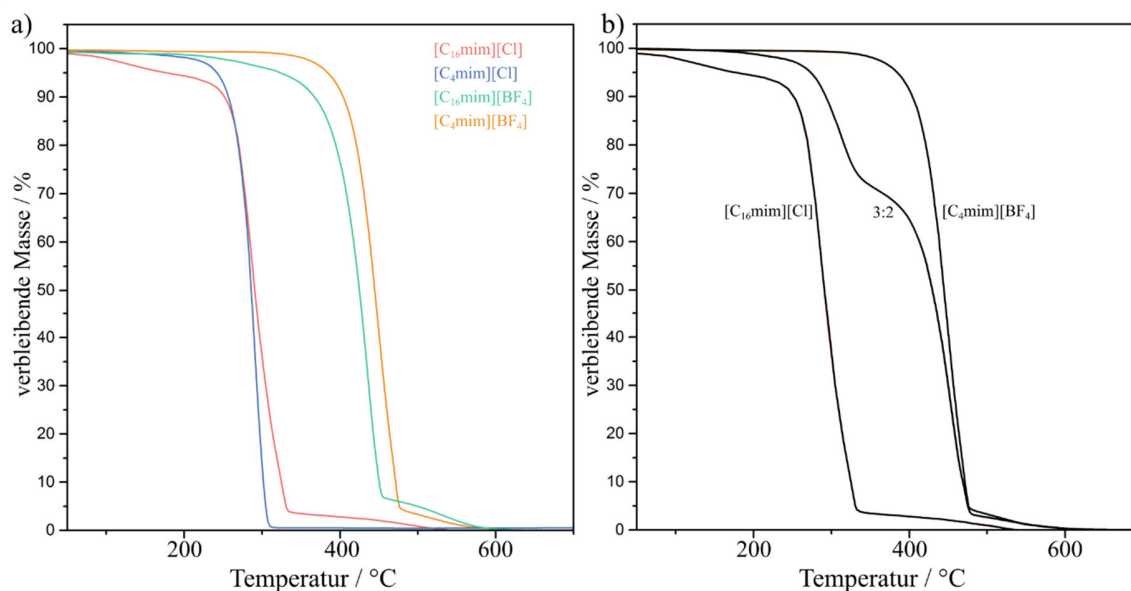


Abbildung 3.2: a) TG-Analyse der vier verschiedenen ILs [C₄mim][BF₄], [C₁₆mim][BF₄], [C₄mim][Cl] und [C₁₆mim][Cl] im Temperaturbereich von 25-700 °C, b) Vergleich der Zersetzungstemperaturen der ILs [C₄mim][BF₄] und [C₁₆mim][Cl] und eine 3:2 Gewichtungsmischung der beiden ILs.

Hierbei kommt es zum Vergleich der thermischen Zersetzung von [C₄mim][Cl] und [C₄mim][BF₄]. Die in der Literatur beschriebenen Zersetzungstemperaturen von 296 °C ([C₄mim][Cl]) bzw. 427 °C ([C₄mim][BF₄]) sind in sehr guter Übereinstimmung mit den in **Abbildung 3.2 a)** dargestellten TG-Kurven.^[196] Es zeigt sich, dass die ILs somit während der Synthese keine thermische Zersetzung erfahren sollten. Zudem lässt sich festhalten, dass die Mischung der ILs [C₄mim][BF₄] und [C₁₆mim][Cl], wie sie im Standardansatz der Synthese verwendet wird, durch die TGA aufgeschlüsselt werden kann und es zu keiner Verschiebung der Zersetzungstemperatur kommt (vgl. **Abbildung 3.2 b)**). Die Gewichtsmischung der ILs hat zwei Zersetzungstemperaturen, welche sich jeweils auf die Zersetzungstemperatur der reinen ILs zurückführen lassen. Die Wechselwirkungen der ILs in Mischungen scheinen prinzipiell keinen direkten Einfluss auf die thermische Stabilität der Mischung zu haben.

3.1.3. Ramanspektroskopie

In der aktuellen Literatur finden sich mehrere Publikationen bezüglich der Berechnung und Messung von Ramanmoden der ILs.^[16,197–203] **Abbildung 3.3 a)** zeigt die Ramanspektren der vier verwendeten ILs. Zur besseren Darstellung der einzelnen Ramanmoden wurden die gekennzeichneten Bereiche der einzelner Spektren vergrößert (vgl. **Abbildung 3.3 b)**).

Die Schwingungsmoden im Bereich um 3000 cm⁻¹ werden den C-H-Streckschwingungen zugeordnet.^[201] Die Charakteristik dieser Ramanmoden ist für langkettige *n*-Alkane in der Literatur dargelegt.^[197,204,205] Die dargestellten Schwingungsmoden der ILs wurden ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben.^[203] Im Falle des [C₄mim][BF₄] kann das Ramanspektrum im Bereich von ca. 3000 cm⁻¹ in die verschiedenen C-H-Schwingungen unterteilt werden.^[206] Diese sind in **Abbildung 3.3 d)** für [C₄mim][BF₄] und [C₄mim][Cl] exemplarisch entfaltet. Es zeigt sich, dass die Schwingungsmoden für die chloridbasierte IL zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Auch dieser Aspekt ist in der Literatur bereits beschrieben und wird der stärkeren Wasserstoff-Bindung an das Chlorid-Anion zugeschrieben.^[203] Die hohe Intensität der asymmetrischen ν_{as}CH₂-Schwingungen geht auf die hohe Anzahl der CH₂-Einheiten in den langkettigen ILs zurück. **Abbildung 3.3 c)** fasst die Ramanspektren der vier verwendeten ILs im Bereich kleinerer Wellenzahlen zusammen. Die Aufschlüsselung der markierten Moden 1-25 ist in **Anhang Tabelle 6.1** dargestellt.^[207]

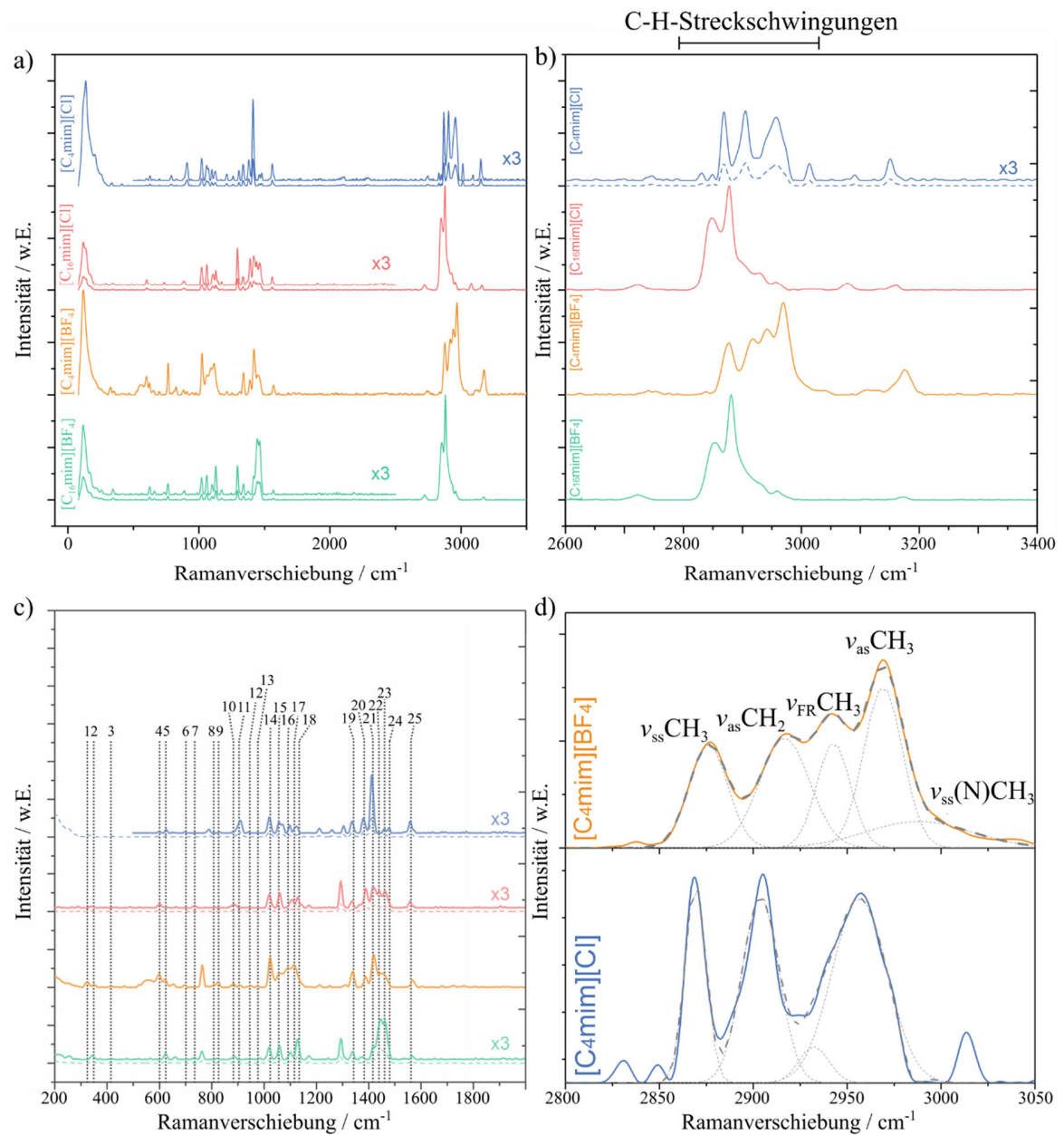


Abbildung 3.3: a) Ramanspektren der vier in dieser Arbeit verwendeten ILs [C₄mim][BF₄], [C₄mim][Cl], [C₁₆mim][BF₄] und [C₁₆mim][Cl], b) Vergrößerung der Ramanspektren auf den Bereich von 2600 bis 3400 cm⁻¹, c) Vergrößerung der Ramanspektren auf den Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹; Aufschlüsselung der Moden nach ^[207], d) Entfaltung des Ramanspektrum des [C₄mim][BF₄] und [C₄mim][Cl] im Bereich der C-H-Streckschwingungen (nach ^[203]).

Die dargestellten Schwingungen beschreiben die verschiedenen Schwingungsmoden des Kations. Die nicht indizierte Schwingungsmode bei ca. 1300 cm⁻¹ wurde in einigen theoretischen Arbeiten nicht erläutert. Thomas *et al.* kennzeichneten diese Bande jedoch als

Kationenbande, welche sich durch die Biegung der Alkylgruppe und der Streckung der Stickstoff-Kohlenstoffbindung im Imidazolring zusammensetzt.^[202] Die Tatsache, dass die Mode jedoch nur in den langkettigen ILs auftritt, lässt vermuten, dass ebenfalls eine Kopplung mit dem Anion zu diesen Banden beitragen könnte. Dies könnte auf eine geringere Kopplung des Anions mit dem aziden Wasserstoffatom am „C2“ im Imidazolring zurückgeführt werden. Im Fall der chloridbasierten ILs ist beschrieben, dass die Position des Chloridanion im Bereich des aziden Wasserstoffatoms (gebunden an „C2“ des Imidazolrings) am stabilsten ist.^[208] Diese Koordination des Anions kann dazu beitragen, dass die beschriebene Biegung des Alkylrestes an C1 und die N-C-Streckschwingung unterdrückt werden. Der Effekt scheint für kurzketzige IL stärker ausgeprägt, was auf eine nicht so stark gestörte Koordination hindeutet. Die dargestellten Untersuchungen der reinen ILs dienen als Grundlage zur Auswertung der folgenden *in-situ* Messungen an der Reaktionslösung.

3.1.4. Rheologie

Als weitere Eigenschaft der ILs, ohne Mischung mit den Edukten der eigentlichen Reaktion, wurde die Viskosität der IL-Mischungen gemessen. Diese hat signifikante Einflüsse auf die Durchmischung aller Edukte in der Reaktion. Die Abhängigkeit der Viskosität der IL-Mischung von der Zusammensetzung wurde hierbei für den Anionenaustausch in einem IL-System $[C_4mim][BF_4]_{1-x}[Cl]_x$ und für den Kationenaustausch in einem IL-System $[C_4mim]_{1-x}[C_{16}mim]_x[BF_4]$ untersucht. **Abbildung 3.4** zeigt diesen Verlauf der Grenzviskosität in Abhängigkeit der IL-Zusammensetzung. Alle Viskositäten wurden bei einer Temperatur von 95 °C gemessen, um die Vergleichbarkeit zur Reaktion zu gewährleisten. Es stellt sich heraus, dass die Grenzviskosität im Fall des Anionenaustauschs vom $[BF_4]^-$ zum Chlorid ein annähernd lineares Verhalten aufweist (vgl. **Abbildung 3.4 a**). Die Viskosität nimmt linear zu und erreicht im Fall der reinen chloridbasierten ILs einen Maximalwert von 55 mPa s.

Anders verhält es sich beim Austausch der Kationen (vgl. **Abbildung 3.4 b**). Durch die Substitution der Kationen kommt es zunächst auch zu einem Anstieg der Viskosität, welcher jedoch bereits stark von einem idealen Verhalten abweicht. Bis 30 mol% $[C_4mim]^+$ steigt die Grenzviskosität bis auf ca. 75 mPa s an. Bei geringeren $[C_4mim]^+$ -Konzentrationen kommt es zu einem starken Anstieg der Grenzviskosität, welche sich aber letztendlich der Viskosität des reinen $[C_{16}mim][BF_4]$ annähert. Diese liegt bei über 350 mPa s, was eine Anwendung dieser

IL-Mischungen in der Synthese ausschließt. Ein Grund hierfür könnte die bereits in der Literatur beschriebene Phasenseparation der ILs sein.^[133] Diese soll bei der Massenkonzentration von ca. 80 Gew.% auftreten.^[133]

Die scherratenabhängigen Viskositätsmessungen der verschiedenen IL-Mischungen sind in **Abbildung 3.5** dargestellt. Die Variation der Anionenzusammensetzung zeigt, dass mit steigendem Chloridanteil in der IL-Mischung nicht nur die Grenzviskosität wie oben beschrieben steigt, sondern es kommt zudem zu der Ausprägung eines scherverdünnenden Verhaltens (vgl. **Abbildung 3.5 c**). Dieses lässt jedoch nicht auf Thixotropie schließen.⁴ Wie die unterbrochenen Kurven belegen, kommt es bei sinkenden Scherraten, also sinkender Belastung der Flüssigkeit, nicht zu einem erneuten Anstieg der Viskosität. Dieser Umstand legt nahe, dass während des Schervorgangs eine gewisse Mikrostruktur in der IL geschert und somit irreversibel zerstört wird.

Ähnlich verhält es sich bei der partiellen Substitution des Kations (vgl. **Abbildung 3.5 a** und **b**). Durch die Variation des Kations nimmt das scherverdünnende Verhalten der Mischung zu. Auch in diesem Fall ist zunächst nicht von thixotropen Verhalten auszugehen, wie auch

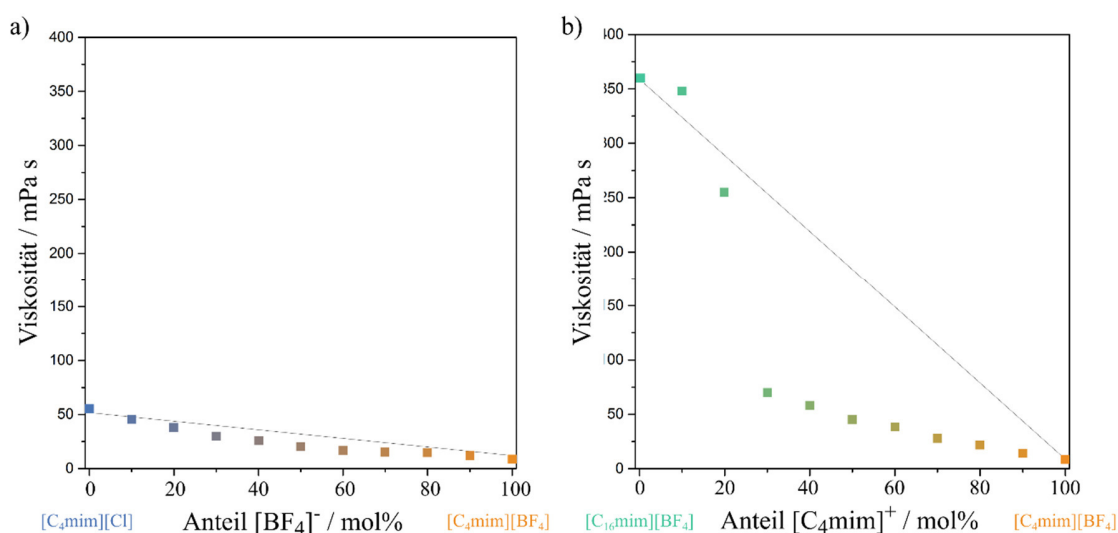


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der Grenzviskosität verschiedener IL-Mischungen von der Zusammensetzung der Mischungen bei 95 °C. **a)** Variation der Anionenkonzentration, **b)** Variation der Kationenkonzentration.

⁴ Thixotropie beschreibt die Eigenschaft einer Flüssigkeit, eine scherratenabhängige Viskosität (scherverdünnend oder strukturviskos) zu zeigen. Die Viskosität fällt in diesem Fall mit steigender Belastung ab, steigt jedoch wieder auf den Ausgangswert, wenn die Belastung/Scherung nachlässt.

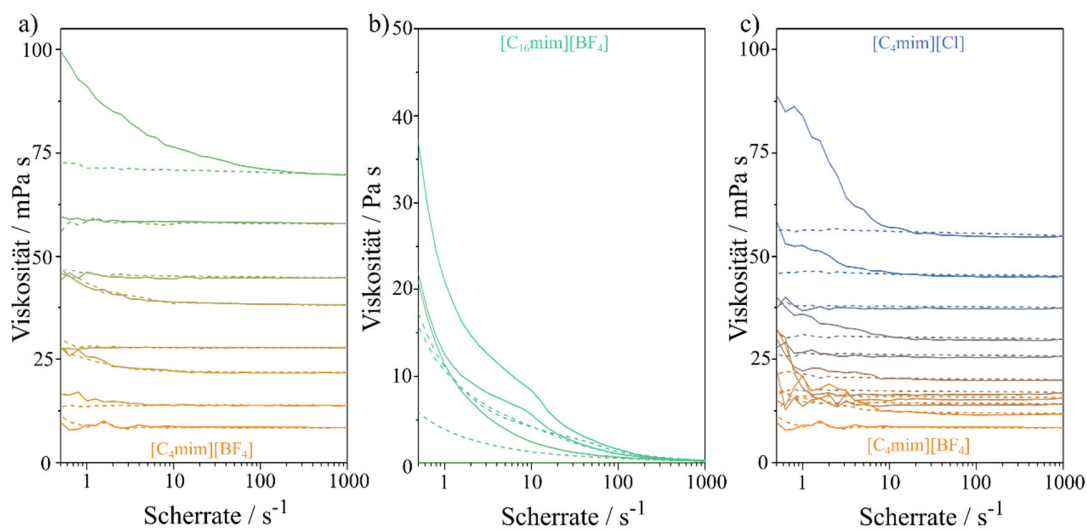


Abbildung 3.5: Scherratenabhängige Viskosität der verschiedenen IL-Mischungen gemessen bei 95 °C. **a)** Variation der scherratenabhängigen Viskosität für die Kationenvariation von 0 mol% [C₄mim]⁺ bis 70 mol% [C₄mim]⁺, **b)** Variation der scherratenabhängigen Viskosität für die Kationenvariation von 80 mol% [C₄mim]⁺ bis 100 mol% [C₁₆mim]⁺, **c)** Variation der scherratenabhängigen Viskosität für die Anionenvariation von 0 mol% [BF₄]⁻ bis 100 mol% [BF₄]⁻ (gestrichelte Linien: sinkende Scherrate).

hier die gestrichelten Kurven zeigen. Der rapide Anstieg der Grenzviskosität für den Fall der 70 mol%igen Substitution des [C₄mim]⁺ durch das [C₁₆mim]⁺ geht einher mit der Ausbildung der Scherverdünnung. Für eine annähernd vollständige Substitution des [C₄mim]⁺ gegen das [C₁₆mim]⁺ nimmt die Viskosität der IL-Mischung bzw. der reinen langkettigen IL auch mit sinkenden Scherraten wieder zu.

Der im letzteren Fall um ein Vielfaches stärker ausgeprägte Aspekt lässt auch hier den Schluss zu, dass es bei der Mischung von verschiedenen ILs zur Ausbildung von Mikrostrukturen kommt, welche durch die Scherung zerstört werden. Die oben beschriebene Phasenseparation auf Basis des hohen [C₁₆mim]⁺-Anteils scheint zudem Einfluss auf das scherverdünnende Verhalten der IL-Mischungen zu zeigen. Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass die Variation der Viskosität auf Grundlage der Kationenvariation einen erheblich größeren Einfluss auf die Synthese haben wird als die Variation der Anionen. Eine Reaktionslösung mit hohen [C₁₆mim]⁺-Anteilen eignet sich dementsprechend nicht für die Synthese, da von mangelhafter Eduktvermischung auszugehen ist.

3.2. Bronze-Modifikation

Im Folgenden wird die Bildung der $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Phase und ihrer Nebenphasen unter der Berücksichtigung der IL-Zusammensetzung und deren Einfluss auf die Phasenlage mittels verschiedener Charakterisierungsmethoden dargestellt.

3.2.1. Röntgendiffraktion

In folgendem Kapitel werden röntgenographische Untersuchungen im Klein- und Weitwinkelbereich durchgeführt. Dargestellt werden sowohl *in-situ* als auch *ex-situ* Messungen und deren Ergebnisse bezüglich des IL-Einflusses auf die Phasenbildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$.

3.2.1.1. Phasenreines $\text{TiO}_2(\text{B})$

Die IL-basierte Synthese der reinen $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Modifikation in Anlehnung an die Publikation von Wessel *et al.* setzt ein 3:2 Massenverhältnis der beiden ILs $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ und $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{Cl}]$ voraus.^[1] Aus den molaren Massen der ILs ergibt sich, dass in dieser, im Folgenden als Standardsynthese bezeichneten Zusammensetzung ein molarer Anteil an $[\text{BF}_4]^-$ von 70 mol% vorliegt. Ebenfalls liegt der Anteil des $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ bei 70 mol% (vgl. **Abbildung 3.6**). Hieraus ergibt sich die folgende Lokalisierung im zuvor dargestellten Koordinatensystem. Wie in **Abbildung 3.7** gezeigt ist, können die theoretischen Reflexlagen des $\text{TiO}_2(\text{B})$ eindeutig dem Streubild der Probe der Standardsynthese zugeordnet werden. Die signifikanten

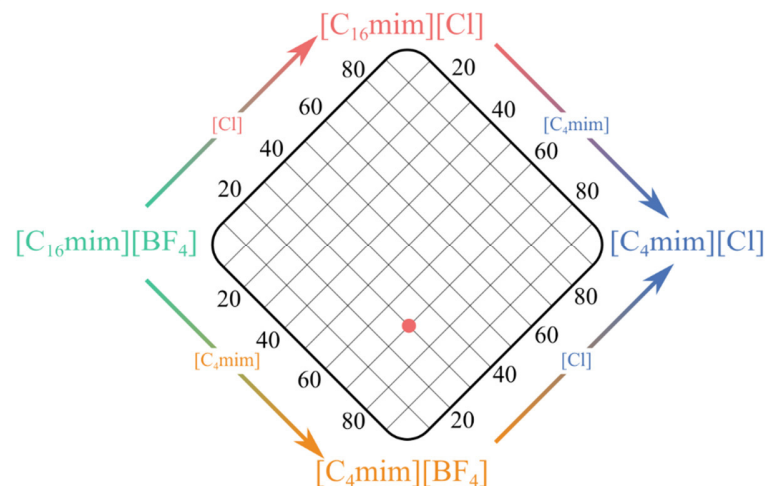


Abbildung 3.6: Darstellung der Lokalisierung der Standardsynthese im durch die ILs aufgespannten Koordinatensystem.

Reflexe sind in **Abbildung 3.7** indiziert. Auffällig ist, dass im Vergleich zu den theoretischen Werten die Reflexlagen, also die Metrik der Einheitszelle, mit den gemessenen Daten in sehr guter Übereinstimmung sind, nicht jedoch die Intensitäten. Besonders auffällig ist die Diskrepanz zwischen der gemessenen Intensität des (110)-Reflexes und der theoretischen Intensität, welche im Vergleich zur Intensität der Reflexe (001) und (200) bzw. (002) und ($\bar{1}11$) einen zu niedrigen Wert zeigt. Da die Intensität der Reflexe direkt vom Streufaktor und damit vom Inhalt der Einheitszelle abhängt, könnte eine Abweichung dessen von der Theorie Grund für die Abweichung der Intensität sein. Zusätzlich können morphologische Aspekte Einflüsse auf die Intensitäten des Diffraktogramms haben. Im Weiteren fällt auf, dass die Kristallite kleine Ausdehnungen aufweisen, was direkt aus der Breite der Reflexe hervorgeht. Mit Hilfe eines leicht modifizierten Scherrerverfahrens⁵ konnte auf Basis des (110)-Reflexes eine Ausdehnung von ca. 8 nm berechnet werden.^[209] Eine Rietveldverfeinerung, welche in einer Kooperation mit Dr. Igor Djerdj entstand, ergibt eine mittlere Ausdehnung von ca. 5 nm und damit ein an sich bestätigendes Ergebnis (siehe **Anhang Abbildung 6.1**). Es ist zu

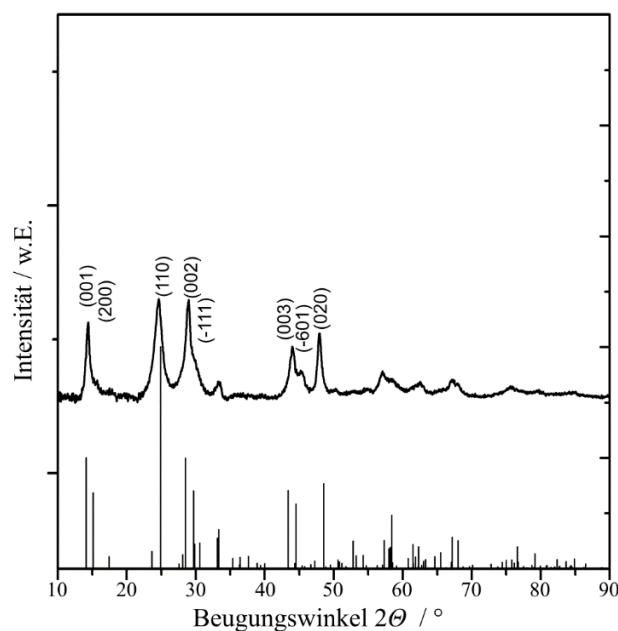


Abbildung 3.7: Röntgenpulverdiffraktogramm einer phasenreinen $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Probe resultierend aus der Standardsynthese. Referenzlagen basieren auf Feist *et al.*^[89]

⁵ Die Modifizierung des Scherrerverfahrens beruht hier in der Verwendung der integralen Breite des Reflexes und nicht der FWHM einer hypothetischen Gaußverteilung.

berücksichtigen, dass die Werte aus der Scherrerberechnung oft als überschätzt gelten und in der Rietveldverfeinerung eine mittlere Kristallitgröße über alle Richtungen erhalten wird.

Die Differenz in der Intensität des (110)-Reflexes kann auf verschiedenen Ursachen beruhen. Zum einen könnte es bei der Bildung der Partikel zu Ausbildung von Vakanzten sowohl auf dem Kationen- als auch auf dem Anionenuntergitter kommen. Zum anderen können jedoch auch Substitutionen, im wahrscheinlichsten Fall, der Anionen vorkommen. Zudem scheint eine überdurchschnittlich hohe Anzahl an Netzebenen der Schar (001) zu einer überrepräsentierten Intensität führen zu können. Basierend auf hydrothermalen Syntheserouten konnten 3 nm große $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Partikel synthetisiert werden.^[92] In diesem Zusammenhang wurden molekulardynamische (MD) Berechnungen zur Partikelform durchgeführt und diese auf röntgenographische Ergebnisse bezogen.^[210] Als Ergebnis wurde festgehalten, dass in Hydrothermalsynthesen mit einer Hydroxylierung der Oberfläche gerechnet werden muss. Nur unter Annahme dieser Oberflächenmodifizierung konnte eine modifizierte Partikelform berechnet werden, welche die gesteigerten Intensitäten im Bereich von $30^\circ 2\theta$ erklärt. Durch die Oberflächenbelegung mit OH-Gruppen relaxiert der Partikel von einer vormals isotropen Form (entsprechend der Wulffkonstruktion) zu einem elongierten, ellipsoiden Partikel, welcher sich durch ein Vorzugswachstum in c-Richtung auszeichnet. Als Resultat ergeben sich Achsenverhältnisse von 1,79 für c:a und 1,72 für b:c, was eine deutliche Anisotropie widerspiegelt.^[210]

Abbildung 3.8 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen des phasenreinen $\text{TiO}_2(\text{B})$. Auffällig sind die relativ großen Agglomerate, welche aus kleineren Untereinheiten bestehen. Diese

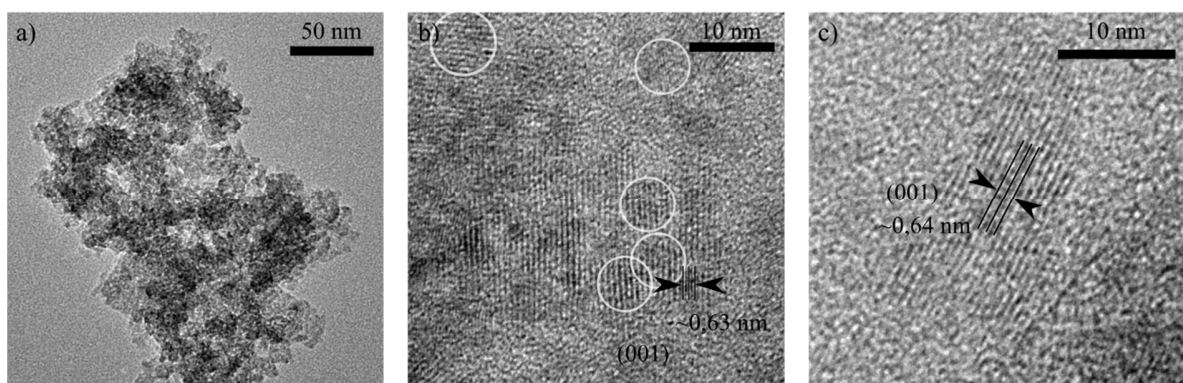


Abbildung 3.8: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{TiO}_2(\text{B})$ nach der Standard-Synthese in verschiedenen Vergrößerungen. (in Abbildung **b**) sind verschiedene kohärente Bereiche eingekreist, um die Kristallitausdehnungen abzuschätzen)

können sich auf Grundlage der Probenpräparation gebildet haben. Bei höheren Vergrößerungen zeigt sich, dass die mittels Rietveldverfeinerung abgeschätzte Kristallitgröße von ca. 5 nm sich auch in den TEM-Aufnahmen widerspiegelt. Zudem ist festzuhalten, dass zwischen den kristallinen Bereichen auch immer Bereiche aufzufinden sind, welche keine Netzebeneninterferenzen aufweisen. Dies kann auf eventuell amorphe Bestandteile in der Probe hindeuten.

3.2.1.2. Temperaturabhängige Pulverröntgendiffraktometrie

Die $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Modifikation wird immer wieder als metastabile Modifikation beschrieben. Fraglich ist, wie hoch die thermische Stabilität der Modifikation ist. Temperaturabhängige Pulverdiffraktionsmessungen geben Aufschluss über die Phasentransformation des $\text{TiO}_2(\text{B})$ in eine andere Titandioxidphase.

In **Abbildung 3.9** sind temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme einer initial phasenreinen $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Probe dargestellt. Auf Grund der erhöhten Temperatur kommt es im Verlauf des Heizprogramms zu einer Transformation des $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu Anatas. Dieses ist dann über einen weiten Temperaturbereich stabil und kann lediglich durch längeres, über mehrere Stunden andauerndes Tempern in die stabilere Rutilphase überführt werden (das oberste Diffraktogramm in **Abbildung 3.9** wurde nach vier Stunden bei 900 °C aufgenommen). Ab

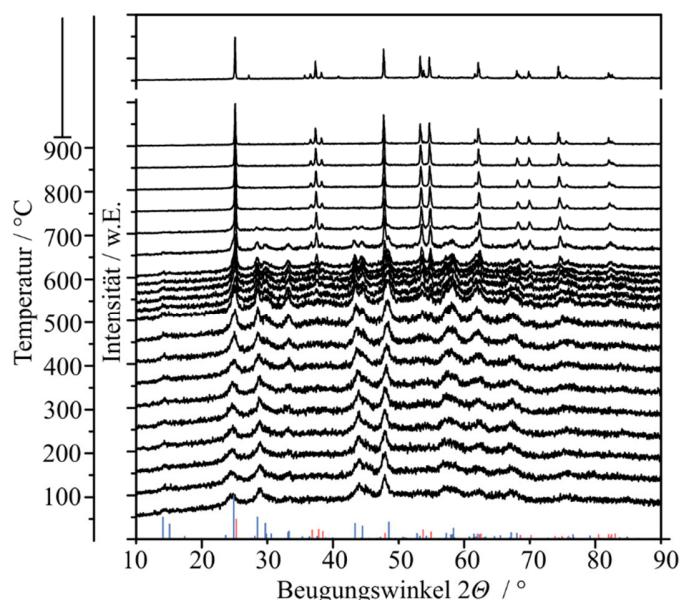


Abbildung 3.9: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme im Temperaturbereich von 25 °C bis 900 °C und im Beugungswinkelbereich von 10° bis 90°. ($\text{TiO}_2(\text{B})$ -Referenz in Blau, Anatasreferenz in Rot)

einer Temperatur von 530 °C ist Anatas röntgenographisch nachweisbar. Für höhere Temperaturen ist ein stetes Kristallitwachstum der Anataskristallite zu verzeichnen. In der monophasigen Probe kann ab einer Temperatur von 700 °C mittels Scherrer-Methode eine abgeschätzte Kristallitgröße von ca. 20 nm berechnet werden. Im Verlauf des Temperaturprofils steigt die Kristallitgröße auf bis zu 40 nm an. Dieses Wachstum für Anataspartikel ist eher ungewöhnlich, da bei den erreichten Temperaturen die Umlagerung in Rutil aus thermodynamischer Sicht bereits hätte erfolgen müssen. Die Umlagerung in Rutil erfolgt jedoch erst bei einer Temperierung bei 900 °C über einen Zeitraum von mehr als vier Stunden und selbst in diesem Fall ist Rutil lediglich eine Minorität in der getemperten Probe. Grund für diese hohe thermische Stabilität des Anatas ist eine synthetische Modifizierung auf Basis der verwendeten ILS. Es wurde gezeigt, dass Verunreinigungen die Umlagerung von Anatas in Rutil unterbinden können. Im Fall von Fluor konnte nachgewiesen werden, dass die Temperatur des Phasenübergangs beispielsweise auf 900 °C gesteigert werden konnte.^[211]

Die Umlagerung von $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu Anatas hingegen wurde bereits im Jahr 1982 von Brohan *et al.* beschrieben und später wieder aufgegriffen.^[212-214] Auf transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen fundiert, konnte die Umlagerung aufgeklärt werden. Ein wichtiger Ausgangspunkt für die strukturelle Umlagerung ist demnach die Analogie zweier Netzebenen in den beiden Oxiden. Die $(10\bar{3})$ -Ebene im Anatas entspricht kristallographisch der $(\bar{2}01)$ -Ebene im $\text{TiO}_2(\text{B})$. Die Umstrukturierung findet durch Versetzungen entlang der $(\bar{2}0\bar{3})$ -Richtung im $\text{TiO}_2(\text{B})$ statt.^[212] Der mechanistische Ablauf der Umlagerung ist in **Abbildung 3.10** dargestellt. Hier sind die TiO_6 -Oktaeder schematisch in der Aufsicht abgebildet. Hieraus ergibt sich die quadratische Erscheinung der Polyeder. Die apikalen Positionen sind durch die jeweiligen Flächendiagonalen charakterisiert. Die rote Markierung der $(\bar{2}01)$ -Ebene im $\text{TiO}_2(\text{B})$ und der Anatasmodifikation zeigt deutlich die Analogie. Die Umlagerung weist die unmittelbare Beteiligung der O_{br} -Positionen des $\text{TiO}_2(\text{B})$ (zweifach koordiniert) und die „Füllung“ der Kanalstrukturen entlang der c-Achse auf. Hierdurch wird zudem die Zahl der zweifach koordinierten Sauerstoffpositionen, also O_{br} , reduziert. Auch die Anzahl der vierfach koordinierten Sauerstoffatompositionen wird durch diese Rekonstruktion abgebaut. Eine Vierfachkoordination von Sauerstoffatomen in Oxiden ist ohnehin selten, aber beispielsweise in Oxiden der Raumgruppe $P2_1/c$, wie HfO_2 , oder dem Fluorittyp, wie CeO_2 , zu finden.

Allerdings wurde auch hier bereits gezeigt, dass diese Positionen unter Ausbildung von Leerstellen in diversen Systemen minimiert werden.^[215,216]

Schematisch ist in **Abbildung 3.10** der Mechanismus der Umlagerung in vier Teilabschnitten dargestellt. Bei der Umlagerung wandert die rot markierte $(\bar{2}01)_{\text{TiO}_2(\text{B})}$ -Ebene durch das Material, wobei dieses sich dann von $\text{TiO}_2(\text{B})$ in Anatas umlagert. Erst Anfang 2017 konnte gezeigt werden, dass die Umlagerung von $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu Anatas über weitere Zwischenprodukte ablaufen kann.^[217] Als Zwischenprodukte wurden Ti_3O_5 und Ti_6O_{11} , welche beide ebenfalls die monokline Raumgruppe $C2/m$ aufweisen, ausgemacht. Für die schrittweise Umlagerung ist es jedoch nötig, dass $\text{TiO}_2(\text{B})$ in einer hochgeordneten $\{100\}$ -Struktur vorliegt. Nur so kommt es zur schrittweisen Umlagerung. $\{001\}$ -Strukturen hingegen folgen der oben beschriebenen direkten Umlagerung von $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu Anatas.^[217] Diese Strukturen sind lediglich bei hochorientierten Fasern beobachtbar.^[217–219] Dies erklärt warum die erwähnten Phasen in den oben dargestellten Diffraktogrammen nicht identifizierbar sind. Die geringe Kristallitgröße bedingt, dass sich $\text{TiO}_2(\text{B})$ direkt in Anatas umlagert.

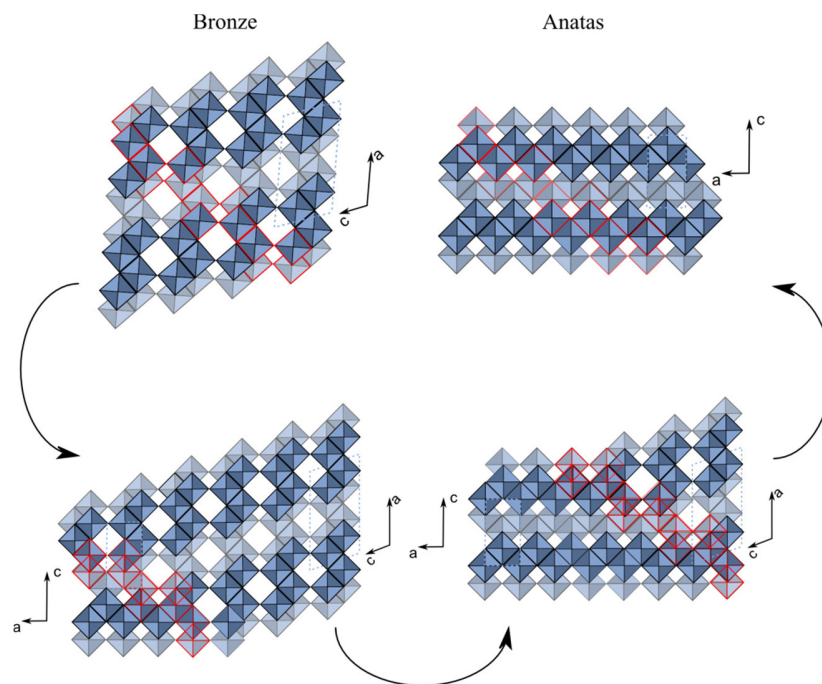


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Umstrukturierung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ in Anatas (nach ^[212]).

3.2.1.3. Phasenlage in Abhängigkeit der IL-Zusammensetzung

Die oben aufgeführten Daten zeigen die Analytik des Ergebnisses der Standardsynthese. Um den Einfluss der verwendeten ILs aufzuzeigen, wurden diese im vorgestellten Koordinatensystem variiert. Die Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Proben bei einer partiellen Substitution der Kationen und gleichbleibender Anionenzusammensetzung sind in **Abbildung 3.11** zusammengefasst.

Deutlich ist dargestellt, dass die Variation der Kationen im Bereich der Standardanionenkonzentration lediglich einen geringen Einfluss auf die Phasenlage des Titanoxids zeigt, sofern eine Mischung der Kationen vorhanden ist. Bis zu einem $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ -Anteil von 47 mol% wird

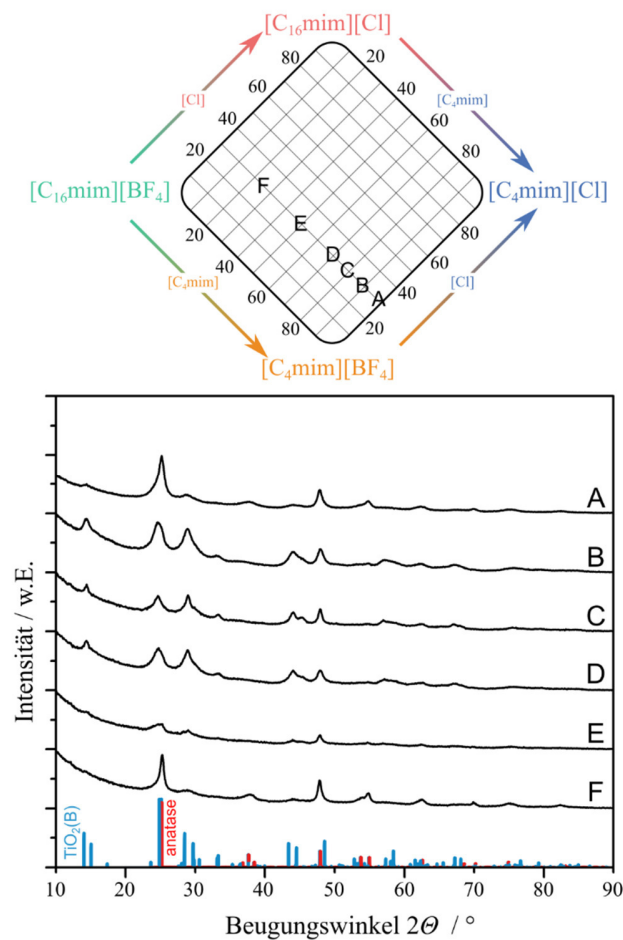


Abbildung 3.11: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte verschiedener Synthesen mit variierender Kationenzusammensetzung bei gleichbleibender Anionenzusammensetzung. Die Konzentration des $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ beträgt (A) 100 mol%, (B) 90 mol%, (C) 79 mol%, (D) 69 mol%, (E) 47 mol%, (F) 23 mol%. Die Differenz zu 100 mol% ergibt sich aus dem Anteil des $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$.

in der Synthese $\text{TiO}_2(\text{B})$ phasenrein erhalten. Studien von Mansfeldova *et al.* legten eine Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Konzentration der Kationen nah.^[134] Anders als bei Wessel *et al.* konnten in dieser Studie jedoch lediglich Mischungen von Anatas und $\text{TiO}_2(\text{B})$ synthetisiert werden. Der Einfluss der Kationenzusammensetzung konnte hier nicht bestätigt werden. Vielmehr zeigt sich, dass die Phase des synthetisierten Produktes nicht über die Kationenzusammensetzung steuerbar ist. Lediglich im Fall des sehr hohen $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ -Anteils von über 75 mol% und gänzlich ohne $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ zeigt sich, dass Anatas als Hauptphase synthetisiert wurde (vgl. **Abbildung 3.11 A** und **F**). Neben Anatas ist in diesen Fällen zusätzlich $\text{TiO}_2(\text{B})$ dargestellt worden. Die Abhängigkeit der Phasenbildung von der verwendeten Kationenzusammensetzung bleibt somit strittig. Es scheint, als müsse eine Mischung der Kationen vorliegen, um ein phasenreines Produkt synthetisieren zu können. Innerhalb des beschriebenen Bereiches kann die Zusammensetzung jedoch nicht direkt variiert werden. Auch im Fall von einem $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ -Anteil von 10 mol% (**B** in **Abbildung 3.11**) kann ein geringer Anteil an Anatas nachgewiesen werden.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen in Kapitel 3.1.4 legt nahe, dass die Bildung des Anatas auf den rapiden Anstieg der Viskosität in der IL-Mischung und einer mangelnden Durchmischung der Edukte zurückzuführen ist. Die Tatsache, dass weiterhin Reflexe des $\text{TiO}_2(\text{B})$ gefunden werden weist darauf hin, dass die Variation des $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ -Anteils keinen direkten, steuerbaren Einfluss auf die Phasenzusammensetzung hat. Bei genauerer Betrachtung ändert der Anteil der Kationen die Breite der Reflexe und damit die Kristallitform/-größe. Bei einer Zusammensetzung der Kationen, welche von der Standardsynthese abweicht, verbreitern sich die Reflexe merklich. Der Einfluss der Kationen auf die Struktur der Probe lässt sich demnach eher als strukturgebend beschreiben. Grund hierfür könnten Interaktionen zwischen den zwei verschiedenen Kationen mit stark unterschiedlicher Alkylkettenlänge sein. Es ist bekannt, dass solche Mischungen den Effekt der Mikroseggregation zeigen. Treten solche Effekte ein, so können lokale Konzentrationsschwankungen die Reaktion und Phasenlage der Produkte beeinflussen. Es ist zu beachten, dass ILs ohne Wasser die genannten Separationen zeigen können. In diesem Stadium ist TiCl_4 bereits vorhanden. Durch die Zugabe von Wasser ändert sich das System jedoch unter Umständen erneut. Neben der Variation der Kationen wurde in diesen Untersuchungen ebenfalls eine Variation der Anionen durchgeführt. **Abbildung 3.12** fasst die Resultate der

Röntgendiffraktion der Produkte, welche aus Synthesen mit variierender Anionenkonzentration stammen zusammen. Eindeutig geht die Phasenvariation in Abhängigkeit der Anionenzusammensetzung hervor.

Analog zu den oben beschriebenen Experimenten wurden in dieser Reihe die Verhältnisse der Kationen konstant gehalten und das Kationenverhältnis des Standards eingestellt (70 mol% [C₄mim]⁺). Hieraus ergeben sich letztendlich die zwei sich im Standard kreuzenden Achsen im IL-Koordinatensystem. Von den Konzentrationen der Standardreaktion ausgehend, nimmt die Menge an TiO₂(B) in der Mischung mit zunehmender Chloridionenkonzentration in der IL-Mischung ab. Die Identifizierung des TiO₂(B) lässt sich im Fall der Mischungen in guter Näherung auf den (001)- und (002)-Reflex beschränken. Die Überlagerung des (110)-Reflexes mit dem (101)-Reflex des Anatas führt dazu, dass die Separierung in diesem Bereich für hohe Anataskonzentrationen nicht ohne weiteres vorgenommen werden kann. Das Vorhandensein des (001)- und (002)-Reflexes ist jedoch ein eindeutiges Anzeichen für die Präsenz des TiO₂(B). Bis zu einem [BF₄]⁻-Anteil von ca. 50 mol% ist TiO₂(B) phasenrein synthetisierbar. Mit weiter fallendem [BF₄]⁻-Gehalt steigt der Anteil von Anatas in der Mischung, bis dieses bei 22 mol% reines Produkt vorliegt. Interessanterweise findet sich in [BF₄]⁻-freien IL-Mischungen eine Mischung aus Anatas und Rutil, in welcher letzteres als starke Nebenphase zu verzeichnen ist. Auffällig ist hier, dass die Kristallitgröße des synthetisierten Anatasanteils im Vergleich zu den [BF₄]⁻-beihaltenden Mischungen deutlich geringer ist, was direkt aus der stark vergrößerten Reflexbreite hervorgeht. Als Grund hierfür kann der Anstieg der Viskosität angeführt werden. Zudem wurde beobachtet, dass diese IL-Mischung kein thixotropes Verhalten mehr aufweist. Durch die erhöhte Viskosität wird die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt, was sich in kleineren Kristalliten bzw. breiteren Reflexen widerspiegelt. Bei genauer Betrachtung ist auch eine leichte Reflexverbreiterung im Sprung von 22 mol% [BF₄]⁻ auf 17 mol% [BF₄]⁻ zu erkennen (vgl. **Abbildung 3.12 I** und **K**), was ebenfalls dem Trend der steigenden Viskosität folgt.

Die vorangehenden Ergebnisse belegen die Abhängigkeit der Bildung des TiO₂(B) von der Konzentration des [BF₄]⁻. Bei einer Gesamtstoffmenge von 3,85 mmol ILs stellt die oben beschriebene Grenze der Phasenreinheit von 50 mol% [BF₄]⁻ eine Stoffmenge von 1,925 mmol dar. Die Stoffmenge des eingesetzten TiCl₄ beträgt ca. 1,8 mmol. Demnach scheint annähernd

ein Verhältnis von 1:1 einzustellen zu sein, um $\text{TiO}_2(\text{B})$ phasenrein darstellen zu können. Wird die Konzentration an $[\text{BF}_4]^-$ im Vergleich zur Standardsynthese erhöht, so weisen die Diffraktogramme sehr scharfe und intensitätsstarke Reflexe auf. In **Abbildung 3.12 B** ist im Vergleich zu **A** noch der breite (110)-Reflex des $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu erkennen. Die beiden Phasen liegen demnach in diesem Bereich der Anionenvariation nebeneinander vor. Bei einer weiteren

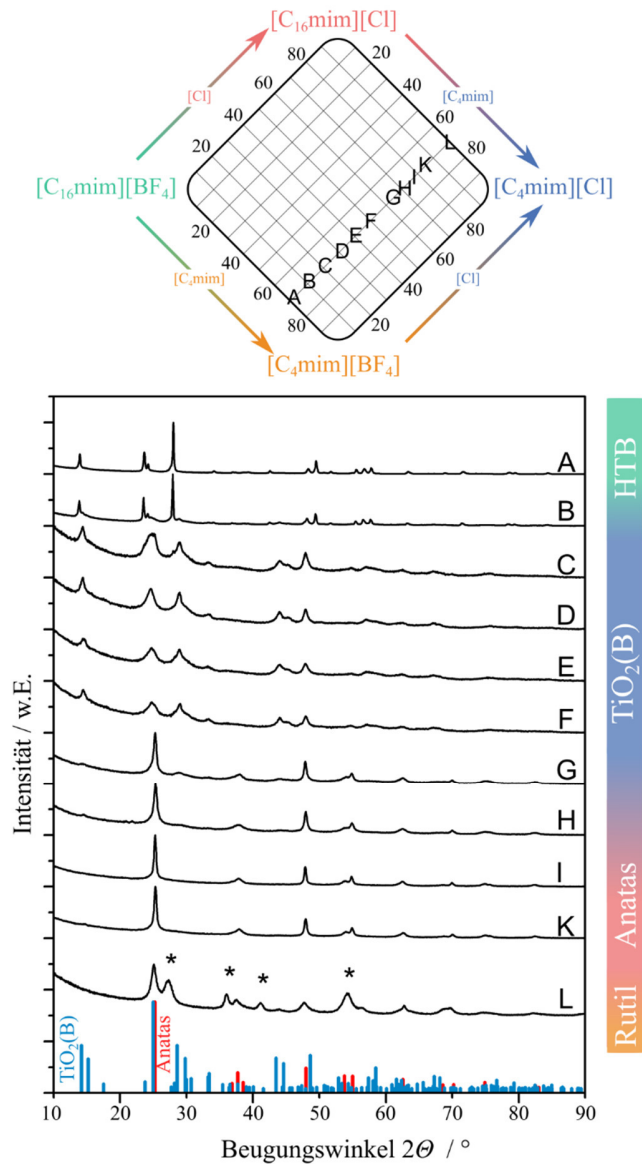


Abbildung 3.12: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte verschiedener Synthesen mit variierender Anionen- und Kationenzusammensetzung bei gleichbleibender Kationenzusammensetzung. Die Konzentration des $[\text{BF}_4]^-$ beträgt: (A) 100 mol%, (B) 90 mol%, (C) 79 mol%, (D) 70 mol%, (E) 60 mol%, (F) 50 mol%, (G) 33 mol%, (H) 30 mol%, (I) 22 mol%, (K) 17 mol%, (L) 0 mol%. Die Differenz zu 100 mol% ergibt sich aus dem Anteil des $[\text{Cl}]^-$. Rutilnebenphase mit * markiert.

Steigerung der $[\text{BF}_4]^-$ -Konzentration kann $\text{TiO}_2(\text{B})$ nicht mehr nachgewiesen werden. Die berechnete Stoffmenge des $[\text{BF}_4]^-$ in **B** beträgt 90 % der Gesamtstoffmenge der ILs, demnach ca. 3,47 mmol. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich die berechneten Konzentrationsangaben lediglich auf die IL-basierten Ionen beziehen und die Chloridionen des TiCl_4 nicht berücksichtigt wurden. Die Stoffmenge von 3,47 mmol ergibt im Verhältnis mit den eingesetzten Ti^{4+} -Ionen ungefähr ein Verhältnis von 2:1.

$\text{TiO}_2(\text{B})$ kann demnach in einem Bereich des Ionenverhältnisses ($[\text{BF}_4]^- : \text{Ti}^{4+}$) von ungefähr 1:1 bis 2:1 phasenrein synthetisiert werden. Eine Unterschreitung dieses Verhältnisses führt zur Bildung von Anatas, eine Überschreitung führt zur Ausbildung der zusätzlichen Reflexe. Das Produkt, welches in einer IL-Mischung synthetisiert wird, welche lediglich $[\text{BF}_4]^-$ enthält, lässt sich durch einen Vergleich mit der Literatur als sogenannte HTB-Phase identifizieren (engl. *hexagonal tungsten bronze*).^[185] Die Analytik dieser komplexen Phase wird in Kapitel 3.3 näher beschrieben. Der Übergang von $\text{TiO}_2(\text{B})$ zur HTB-Phase ist den vorgestellten Ergebnissen zur Folge direkt abhängig von der Konzentration des $[\text{BF}_4]^-$. Der deutliche Unterschied zwischen den beiden Phasen ist die Koordinationszahl der Anionpositionen im Kristallsystem. Wie bereits erwähnt, beinhaltet $\text{TiO}_2(\text{B})$ vier verschiedene Anionpositionen, von denen eine zweifach koordiniert, zwei dreifach koordiniert und eine vierfach koordiniert ist. Die HTB-Phase hingegen zeigt lediglich zweifach koordinierte Anionpositionen.

3.2.1.4. *In-operando*-Manipulation

Die oben beschriebenen Ergebnisse werfen die Frage auf, ob die Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ auch während einer laufenden Synthese noch induziert werden kann. Hierzu wurden zwei verschiedene auf IL-Variation basierende Ansätze gewählt, wobei zum einen die Mischung der ILs zu Beginn der Reaktion lediglich chloridbasiert war. Erst nach zwei Stunden wurde die Mischung mit $[\text{BF}_4]^-$ -basierten ILs angereichert, so dass die Zusammensetzung der Kationen unverändert blieb. Zum anderen wurde in einem zweiten Ansatz auch die Menge des TiCl_4 zu Anfang reduziert. Erst nach der halben Reaktionszeit wurden die Konzentration der ILs und die Konzentration des TiCl_4 auf die Standardwerte eingestellt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Proben sind in **Abbildung 3.13** dargestellt. In beiden Ansätzen kann auch nach Angleichen der Konzentrationen röntgenographisch kein $\text{TiO}_2(\text{B})$ nachgewiesen werden. Dieser Aspekt legt nahe, dass die Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ in den ersten Momenten der

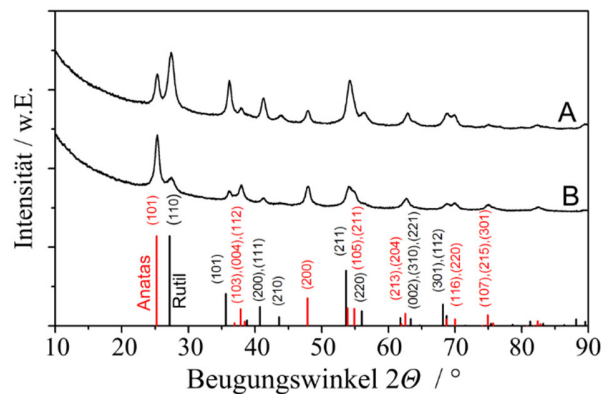


Abbildung 3.13: Röntgenpulverdiffraktogramme der zwei Ansätze zur zeitlichen Variation der IL-Konzentrationen (**A**) Veränderung der IL-Zusammensetzung bei konstanter TiCl_4 -Menge, (**B**) Veränderung der IL-Zusammensetzung bei gleichbleibender TiCl_4 -Konzentration.

Reaktion direkt beeinflusst wird. Nach der Nukleation von Anatas und Rutil kann die Nukleation von $\text{TiO}_2(\text{B})$ nicht mehr initiiert werden. Zudem scheint es auch so, als sei eine Umwandlung von Anatas in $\text{TiO}_2(\text{B})$ nicht möglich, wie es umgekehrt thermisch beispielsweise vorgestellt wurde (vgl. Kapitel 3.2.1.2).

Eine Umkristallisierung ist demnach nicht mehr erreichbar, selbst wenn die Konzentrationen der verschiedenen Ionen denen der Standardsynthese entsprechen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ bereits auf der molekularen Ebene definiert wird. Weder ein Angleichen der IL-Konzentrationen, noch das Hinzufügen von Titanvorläufern in ILs können zur Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ führen, falls die Kristallisation in eine andere Modifikation bereits stattgefunden hat. Auch scheint ein Wachstumsmechanismus des Anatas und Rutil auf Basis eines Auflösens und erneutem Kristallisieren nicht sehr wahrscheinlich, da in diesem Fall nach Angleichen der IL-Zusammensetzung auch molekulare Titanverbindungen in Lösung sein sollten, was wiederum das Wachstum des $\text{TiO}_2(\text{B})$ ermöglichen sollte. Da diese Situation jedoch nicht eintritt, ist beim Wachstum von Anatas und Rutil von einem stetigen Wachstum auszugehen.

Neben der nachträglichen Manipulation der IL-Mischung, aus welcher die Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ gefördert werden sollte, wurden ebenfalls $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Impfkristalle in eine $[\text{BF}_4]^-$ -freie IL-Mischung gegeben. Diffraktogramm **A** in **Abbildung 3.14 a)** belegt, dass selbst das Vorhandensein von $\text{TiO}_2(\text{B})$ in der Reaktionsmischung nicht zu einer Forcierung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ -

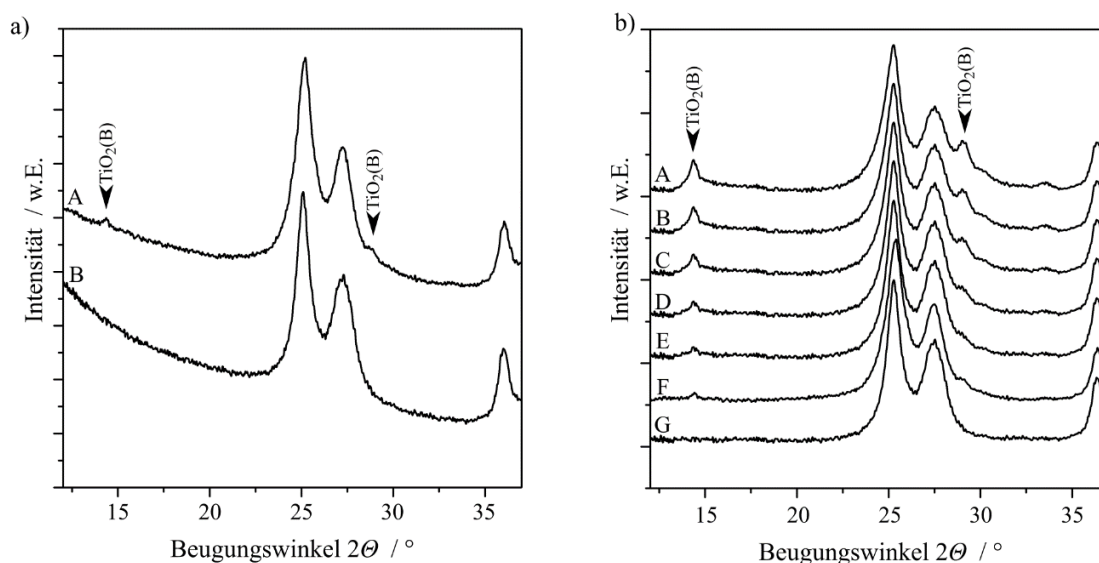


Abbildung 3.14: a) Röntgendiffraktogramm der Pulverprobe mit Impfkristallen mit einem Massenanteil von 6,5 Gew.% (A) und einem Rutil/Anatas-Gemisch aus [BF₄]-freier Synthese (B), b) Vergleich der Diffraktogramme aus a) mit berechneten Diffraktogrammen unterschiedlicher Zusammensetzung von Rutil, Anatas und TiO₂(B), 25 % TiO₂(B) (A), 20 % TiO₂(B) (B), 15 % TiO₂(B) (C), 10 % TiO₂(B) (D), 6,5 % TiO₂(B) (E) und den Messungen aus a) 6,5 % TiO₂(B) (F) und 0 % TiO₂(B) (G).

Wachstums beitragen kann. Es kommt daher nicht zu einem epitaktischen Aufwachsen weiterer TiO₂(B)-Phase auf den bereits bestehenden Partikeln. Dahingegen bildet sich die gleiche Mischung aus Anatas und Rutil, wie im Vergleich ohne Impfkristalle (vgl. **Abbildung 3.14 b**) und **Abbildung 3.12 G**). Auch die Zusammensetzung der Anatas/Rutil-Mischung ist analog zu der impfkristallfreien Synthese, was darauf hindeutet, dass sich das gleiche Produkt bildet und das partikuläre TiO₂(B) keinen Einfluss auf den Kristallisationsprozess nehmen kann. Zwar zeigen sich im Bereich von 14,5° und 29° 2θ leichte Intensitätssteigerungen, welche die charakteristischen Reflexe des TiO₂(B) repräsentieren, doch liegt der Anteil der Impfkristalle im finalen Produkt bei ca. 6,5 Gew.%. Dieser Wert liegt nah an der Nachweisgrenze, was die äußerst geringen Intensitäten erklärt, die Vermutung der fehlenden Forcierung zum TiO₂(B) jedoch unterstützt. Ein Vergleich der beiden Diffraktogramme mit berechneten Diffraktogrammen unterschiedlicher TiO₂(B)-Konzentrationen belegt, dass der zu erwartende Wert von 6,5 Gew.% lediglich äußerst geringe Intensitäten für TiO₂(B) liefern würde. **Abbildung 3.14 b**) F und E entsprechen sich sehr gut. Der letztendliche Anteil an TiO₂(B) im Produkt liegt demnach lediglich im Bereich der eingesetzten Menge an Impfkristallen. Es kann kein signifikantes TiO₂(B)-Wachstum im Produkt nachgewiesen werden. Die in Kapitel 3.2.1.3 aufgestellte Abhängigkeit der Phasenbildung von der [BF₄]-Konzentration ist auch im

Falle vorliegender Impfkristalle gültig. Ohne $[\text{BF}_4]^-$ kann $\text{TiO}_2(\text{B})$ unter sonst identischen Bedingungen nicht gebildet werden. Selbst wenn bereits $\text{TiO}_2(\text{B})$ vorliegt, ist kein weiteres $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Wachstum möglich.

3.2.1.5. *In-situ* Weitwinkelröntgenbeugung und Kleinwinkelröntgenstreuung

Einleitend wurde in Kapitel 2.4 der Aufbau dargestellt, welcher für die kombinierten *in-situ* Röntgenbeugungsexperimente verwendet wurde.

In **Abbildung 3.15** ist die zeitliche Variation der Diffraktogramme für die Standardsynthese zusammengefasst (70 mol% $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$, 30 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{Cl}]$). Es ist festzuhalten, dass die Streukurve zum Zeitpunkt $t = 0$ min als Untergrund definiert und von den weiteren Diffraktogrammen subtrahiert wurde, um den Streuuntergrund und die Signale der kristallinen Bestandteile eindeutig voneinander abzugrenzen.⁶ Eindeutig ist zu erkennen, dass die charakteristischen Reflexe des $\text{TiO}_2(\text{B})$ mit Fortlauf der Reaktion detektiert werden können.

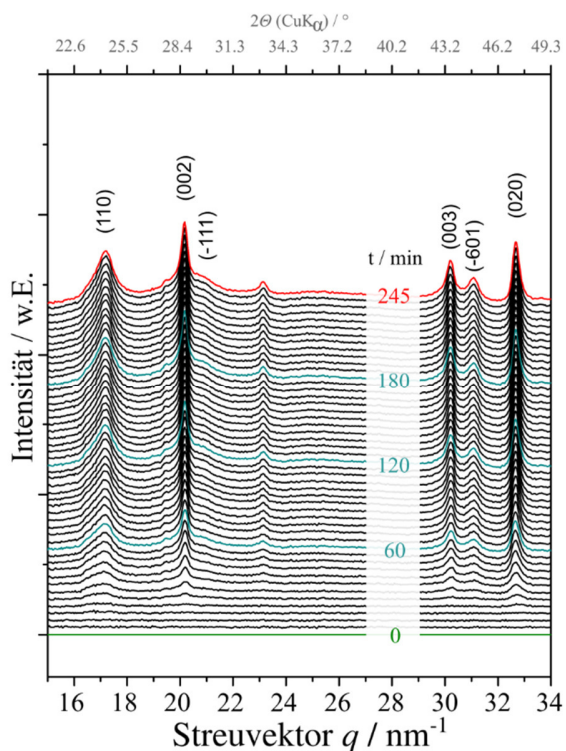


Abbildung 3.15: Zeitliche Variation der WAXD-Streubilder der Standardsynthese - durchgeführt in einer verschlossenen Glaskapillare. (Indizierung nach Feist *et al.*^[89])

⁶ Die Rohdaten sind schematisch in **Anhang Abbildung 6.2** dargestellt. Es ist festzuhalten, dass die Präparation der Kapillaren ca. fünf Minuten in Anspruch nahm. Diese Zeit findet keine Berücksichtigung, da die Temperaturen weit unter der Reaktionstemperatur von 95 °C lagen.

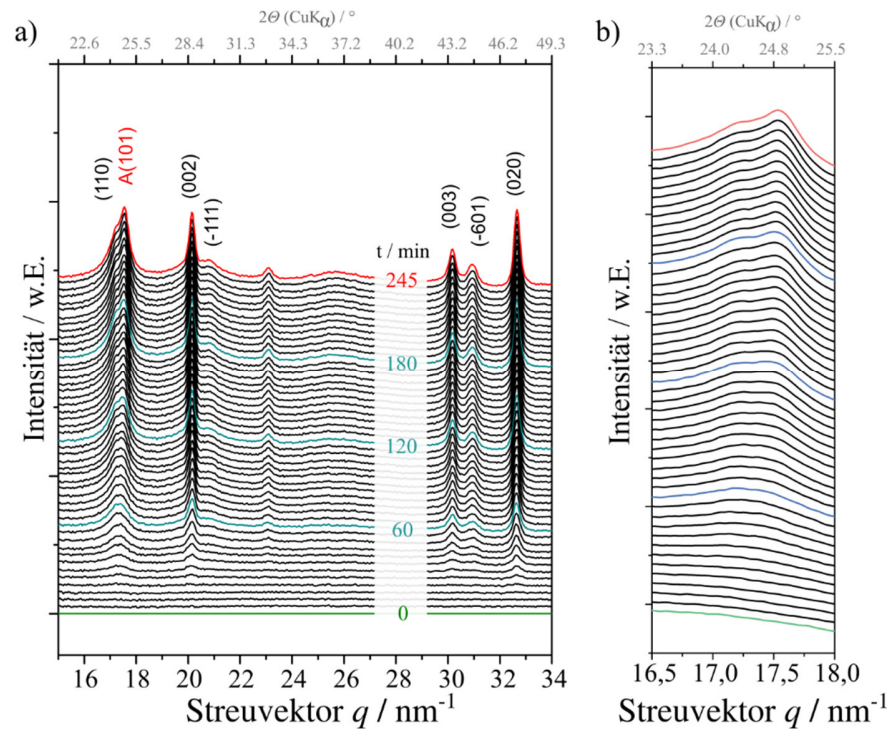


Abbildung 3.16: a) Zeitliche Variation der WAXD-Streubilder einer Synthese, welche zu einer Mischung aus Anatas und $\text{TiO}_2(\text{B})$ führt (50 mol% $[\text{BF}_4]$, 90 mol% $[\text{C}_4\text{mim}]^+$), b) Vergrößerung des Ausschnitts des Streuvektors q zwischen 16,5 und 18 nm^{-1} . Der (101)-Reflex des Anatas ist in Rot indiziert.

Als erster Aspekt ist festzuhalten, dass $\text{TiO}_2(\text{B})$ auch ohne Rühren und in einem abgeschlossenen Volumen synthetisierbar ist. Dieser Punkt hatte Einfluss auf die Entwicklung der Raman-Messzelle (siehe Kapitel 3.2.2). Ein eventueller Effekt auf Grundlage eines Druckanstiegs in der Reaktionskapillare blieb somit aus. Zwar ist ein solcher nicht gänzlich auszuschließen, die Temperatur von 95 °C, die hohe Konzentration an ILs und die geringe Menge an Wasser lassen jedoch vermuten, dass ein Druckanstieg lediglich geringe Ausmaße haben würde. Die charakteristischen Reflexlagen des $\text{TiO}_2(\text{B})$ beweisen, dass dieses direkt aus der Lösung synthetisiert wird. Es findet keine Kristallumlagerung statt. Eine kristalline intermediäre Titanoxidverbindung, etwa Anatas oder Rutil, tritt innerhalb der Nachweisgrenzen der Analytik nicht auf. Die zeitliche Abfolge der Diffraktogramme beträgt jeweils fünf Minuten. Es zeigt sich, dass bereits nach ungefähr einer halben Stunde erste Signale des $\text{TiO}_2(\text{B})$ nachzuweisen sind. Die Reflexbreite ist äußerst groß, was auf eine sehr kleine Kristallitgröße schließen lässt. Die charakteristischen Positionen sind bereits vorhanden.

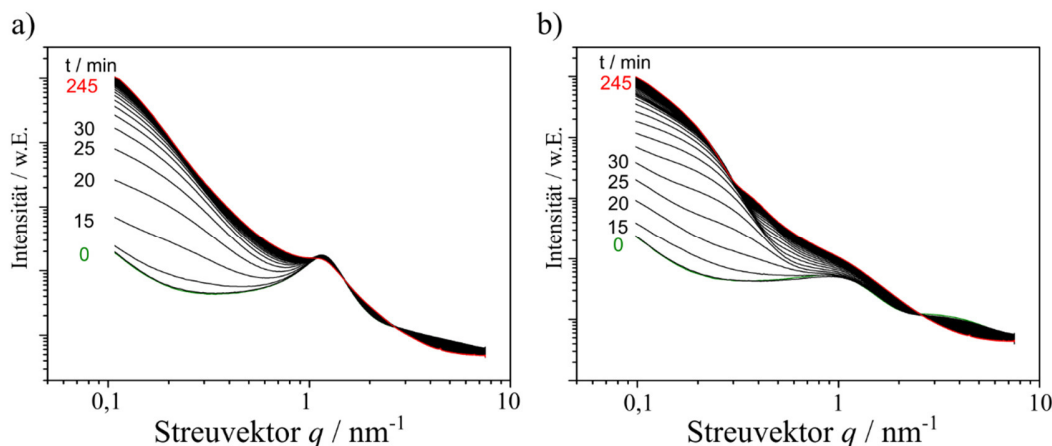


Abbildung 3.17: Kleinwinkelstreuintensitäten der zwei betrachteten Systeme **a)** Synthese zu phasenreinem $\text{TiO}_2(\text{B})$, **b)** Synthese zur $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{Anatas}$ -Mischung.

Zum Vergleich wurden Experimente durchgeführt, welche auf Basis der *ex-situ* Analytik erwiesenermaßen zu einer Mischung aus Anatas und $\text{TiO}_2(\text{B})$ führen. Hierbei wurde der $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ -Anteil gegenüber der Standardsynthese gesteigert (90 mol%), der $[\text{BF}_4]^-$ -Gehalt der Lösung jedoch reduziert (50 mol%). In **Abbildung 3.16** ist die zeitliche Variation der Streusignale dieser Mischung dargestellt. Wie im oben beschriebenen Fall (vgl. **Abbildung 3.15**) wurde auch hier eine mathematische Untergrundkorrektur basierend auf der ersten Messung für $t = 0$ min durchgeführt. Eindeutig heben sich die charakteristischen Reflexe des $\text{TiO}_2(\text{B})$ vom Untergrund ab.

Mit zunehmender Reaktionszeit kommt es zur Ausbildung einer Schulter, wie in **Abbildung 3.16** dargestellt ist. Diese stimmt mit der (101)-Reflexlage des Anatas überein. Im Verlauf der Reaktion führt die Reduzierung der $[\text{BF}_4]^-$ -Konzentration somit zur Bildung des Anatas. Zusätzlich zu der Weitwinkeldiffraktion wurde in diesen Versuchen auch die Entwicklung des Streuverhaltens der verschiedenen Proben bei kleinen Winkeln untersucht. Die gewonnenen Streubilder für die phasenreine Probe und die $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{Anatas}$ -Mischung sind in **Abbildung 3.17 a)** und **b)** zusammengefasst. In erster Linie lag die Motivation der *in-situ* SAXS-Messungen in der Messung des Partikelwachstums. Basierend auf der Guinier-Auswertung im Bereich kleiner Streuvektoren, welche um einen Beaucage-Term erweitert wurde, konnte der sogenannte Guinier(-Gyrations)-Radius in Abhängigkeit der Syntheszeit für die Standardsynthese berechnet werden.^[194] Diese Entwicklung ist in **Abbildung 3.18 a)**

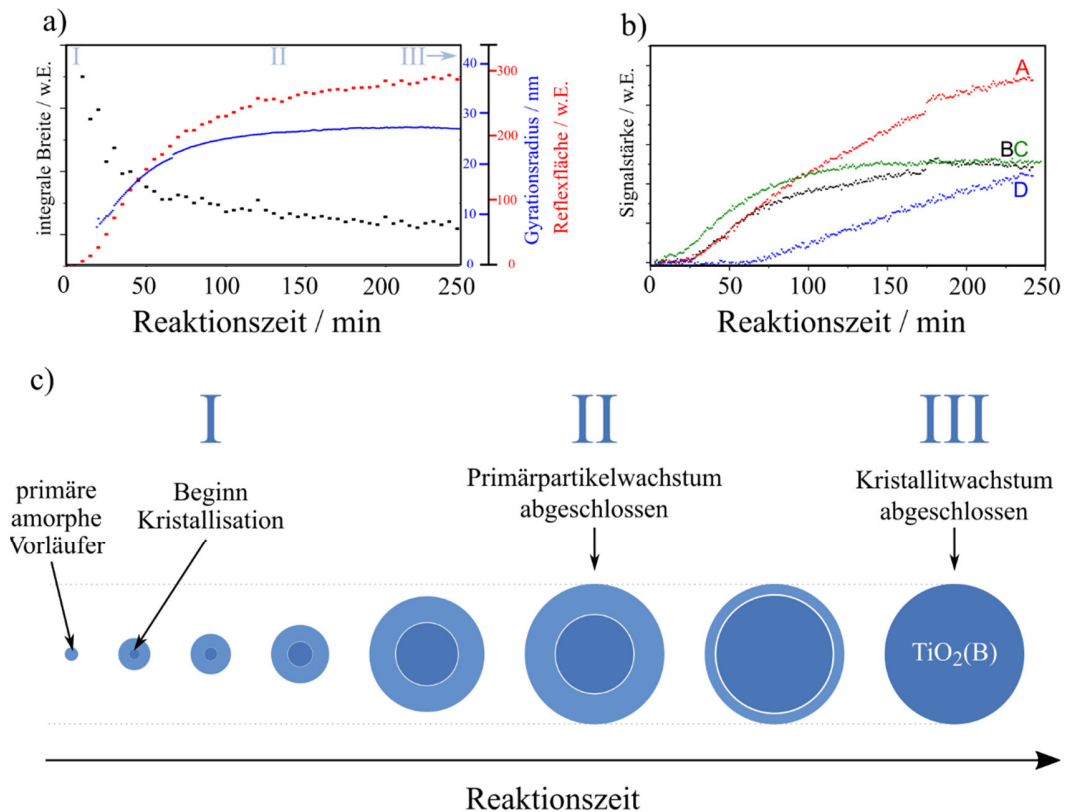


Abbildung 3.18: a) Zeitliche Entwicklung der integralen Intensität (Reflexfläche), der integralen Breite und des Guinier-Radius für die Standardsynthese, b) Zeitliche Entwicklung der absoluten Intensität für vier verschiedene Reflexe (TiO₂(B)-(110) **A, C**, Anatas-(101)-Reflexes **B, D**) der Standardsynthese und der Mischungssynthese, c) Schematische Darstellung des Partikelwachstums und des Kristallisationsverhaltens basierend auf den gewonnenen Messdaten.

dargestellt. Auf Grund der erhöhten Komplexität der Messsignale konnte dieses Verfahren nicht auf die Mischung der beiden Titanoxide angewendet werden. Eindeutig ist den Messungen jedoch zu entnehmen, dass das in **Abbildung 3.17 a)** dargestellte Korrelationssignal im Fall der Mischung (vgl. **Abbildung 3.17 b)**) nicht im gleichen Maß aufzufinden ist. Die Position dieses Signals und die Breite unterscheiden sich stark von denen in den Messungen zur Standardsynthese. Basierend auf diesem Korrelationssignal ist davon auszugehen, dass in der Reaktionslösung eine Mizellbildung oder Strukturkorrelation vorhanden ist. In der Literatur wird diese Art von Korrelationssignalen auch als „ionomer peak“⁷ bezeichnet.^[220–222] Im Allgemeinen ist der Aspekt der Mizellbildung in ILs

⁷ Der Term „Ionomer“ bezeichnet ursprünglich eine Unterart der Thermoplasten, welche sich durch ionische Bestandteile auszeichnet. Das wohl bekannteste Beispiel hierfür ist Nafion[®].^[220]

literaturbekannt und konnte für $[C_4mim][BF_4]$ in vier verschiedene Stadien unterteilt werden. Demnach wandelt sich ein Netzwerk bestehend aus durch Wasserstoffbrücken verknüpfte ILs und Wasser mit zunehmendem Wassergehalt zunächst in Wassercluster, dann in IL-Mizellen und schließlich in einen verdünnten IL-Elektrolyt um.^[223] Im Falle der Mizelle ragen die C_4 -Alkylketten ins Innere der Mizelle, die Gegenionen ($[BF_4]^-$) lagern sich zur Ladungskompensation zusammen mit Wassermolekülen an der Oberfläche der Mizelle an.^[223] Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der absoluten Intensität des (110)-Reflexes, so ist zu erkennen, dass diese, wie bereits angedeutet, nach etwa 30 Minuten ansteigt.

Nach etwa drei Stunden erreicht die Intensität eine Sättigung. Jedoch ergibt sich aus der Berechnung der integralen Breite des Reflexes, dass diese in geringem Maße auch über die Grenze von drei Stunden hinaus abnimmt. Zwar zeigen eine Vielzahl von Parametern, wie Vorzugsorientierung oder Besetzungszahlen und Dotierungen, Einfluss auf die absolute Intensität eines Reflexes, doch kann in erster Näherung die zeitliche Entwicklung einer Phasenbildung anhand dieses Parameters abgeschätzt werden. **Abbildung 3.18 b)** fasst die zeitliche Abhängigkeit des $TiO_2(B)$ -(110)-Reflexes (**B** (Standardsynthese) und **C** (Mischung)) und des Anatas-(101)-Reflexes (**A** (Mischung Rohdaten) und **D** (Mischung bereinigt)) zusammen. Ein Vergleich der Kurven **B** und **C** zeigt direkt das Verhalten der $TiO_2(B)$ -Entwicklung in der Standardsynthese (**B**) und der Mischung (**C**) an. Die eigentliche Entwicklung des $TiO_2(B)$ scheint durch die Bildung des Anatas nicht beeinflusst. In beiden Fällen kommt es nach ca. 30 Minuten zur Intensitätssteigerung des (110)-Reflexes. Die Bildung des Anatas kann durch den Verlauf der Graphen **A** und **D** beschrieben werden. Hierbei ist festzuhalten, dass **D** die Intensität des Anatas-(101)-Reflexes darstellt, nachdem sie um die Intensität des (110)- $TiO_2(B)$ -Reflexes bereinigt wurde. Die Graphen **A** und **B** sind bis ca. 75 Minuten deckungsgleich. Aus **Abbildung 3.16** geht hervor, dass die Reflexbreite des (110)- $TiO_2(B)$ -Reflexes so groß ist, dass es zu einer Überlagerung mit der Position des (101)-Anatas-Reflexes kommt. Der dargestellte Intensitätsanstieg scheint demnach ein Artefakt des (110)- $TiO_2(B)$ -Reflexes zu sein. Nach der Subtraktion der $TiO_2(B)$ -Intensität ergibt sich Graph **D**. Der Anstieg der Anatas-Intensität (bzw. die Differenz von **A** und **B**) setzt zu einem späteren Zeitpunkt ein als der Anstieg der $TiO_2(B)$ -Intensität. Demnach wird Anatas nach $TiO_2(B)$ gebildet. Eine Sättigung der integralen Intensität bzw. ein Grenzwert der integralen

Breite wurde über den gesamten dargestellten Zeitraum nicht erreicht. Dies würde dem Punkt III in **Abbildung 3.18 c)** entsprechen.

Im Fall der Standardsynthese konnte, wie bereits oben beschrieben, aus den SAXS-Messungen der Gyrationradius extrahiert werden. Die zeitliche Entwicklung des Radius ist in **Abbildung 3.18 b)** dargestellt. Bis zu einer Reaktionszeit von ungefähr zwei Stunden nimmt der Gyrationradius stetig zu. Dies ist in gutem Einklang mit der stetig ansteigenden Absolutintensität des (110)-TiO₂(B)-Reflexes. Nach zwei Stunden erreicht der Gyrationradius eine Sättigung – das Primärpartikelwachstum scheint demnach abgeschlossen. Die integrale Intensität, welche mehr noch als die Absolutintensität eines Reflexes ein Indiz für die mengenmäßige Repräsentation einer Art an Streuern ist, nimmt jedoch weiter zu. Im gleichen Maß nimmt die integrale Breite, welche direkt mit der Domänengröße kristalliner Bereiche verknüpft ist, weiter ab. Eine mögliche Interpretation dieses Sachverhalts ist in **Abbildung 3.18 c)** zusammengefasst. Insgesamt lassen sich drei Stadien (vgl. I - III) unterscheiden. Das Einsetzen der Kristallisation (I) wurde auf Basis der WAXD-Daten festgelegt. Der Anstieg des Gyrationradius und der Streuintensität zeigen ein Partikel- und Kristallitwachstum auf (I → II). Das gebildete TiO₂(B) könnte zu diesem Zeitpunkt noch von einer zunächst amorphen Hülle umgeben sein, welche den Vorläufer des TiO₂(B) darstellt. Die oben dargelegte Analyse belegt, dass kein kristalliner Vorläufer röntgenographisch nachweisbar ist. Eine mögliche amorphe Hülle um kristallines TiO₂(B) würde zur anfänglichen Steigerung des Gyrationradius beitragen. Die Sättigung ist durch eine abgeschlossene Aggregation/Wachstum dieser Verbindungen zu erklären (II). Mit fortschreitender Syntheszeit kristallisiert TiO₂(B) von innen nach außen, was den Anstieg der integralen Reflexintensität (Anteil) und den Abfall der Reflexbreite (Anstieg Kristallitgröße) erklärt (II → III). Bestätigt wird der Wert des Gyrationradius durch postsynthetische DLS-Messungen. In **Anhang Abbildung 6.3** ist die Durchmesserverteilung einer reinen TiO₂(B)-Probe in Ethanol gezeigt. Hierbei wurden Durchmesser im Intervall von 20 nm bis ca. 60 nm mit einem mittleren Durchmesser von ca. 30 nm ± 3 nm gemessen. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den aus den SAXS-Messungen bestimmten Radien.

3.2.1.6. Abhängigkeit der Phasenlage von der Alkylkettenlänge

Die dargestellten *in-situ* SAXS-Messungen (vgl. Kapitel 3.2.1.5) ergaben eine Abhängigkeit der Position und der Breite des „ionomer peak“ von der Konzentration des $[C_{16}mim]^+$, was auf eine mizellare Überstruktur hindeutet. Neben der Konzentration eines IL-Kations sollte auch die Alkylkettenlänge des Kations Einfluss auf die eventuelle Mizellbildung haben. Es wurde bereits gezeigt, dass mit steigender Alkylkettenlänge die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) sinkt.^[224–231] Im Umkehrschluss tendieren langkettige ILs eher zur Mizellbildung. Somit stellen Konzentration und Alkylkettenlänge zwei Parameter dar, die beide Einfluss auf eine Mizellbildung haben können. **Abbildung 3.19 a)** fasst den Zusammenhang zwischen der Alkylkettenlänge und der CMC verschiedener Systeme der Literatur zusammen. Verschiedene $[C_nmim][X]$ -Systeme wurden ebenso untersucht, wie C_nTAB oder piperidiniumbasierte Verbindungen. Erneut zeigt dies die materialklassenübergreifende Abhängigkeit der CMC von der Alkylkettenlänge des jeweiligen Moleküls. In **Abbildung 3.19 b)** sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der aus Synthesen mit variierender Alkylkettenlänge des zweiten Kations resultierenden Titanoxidproben dargestellt.⁸ Bei dem verwendeten Standardanteil von 30 mol% $[C_nmim]^+$ konnte lediglich für

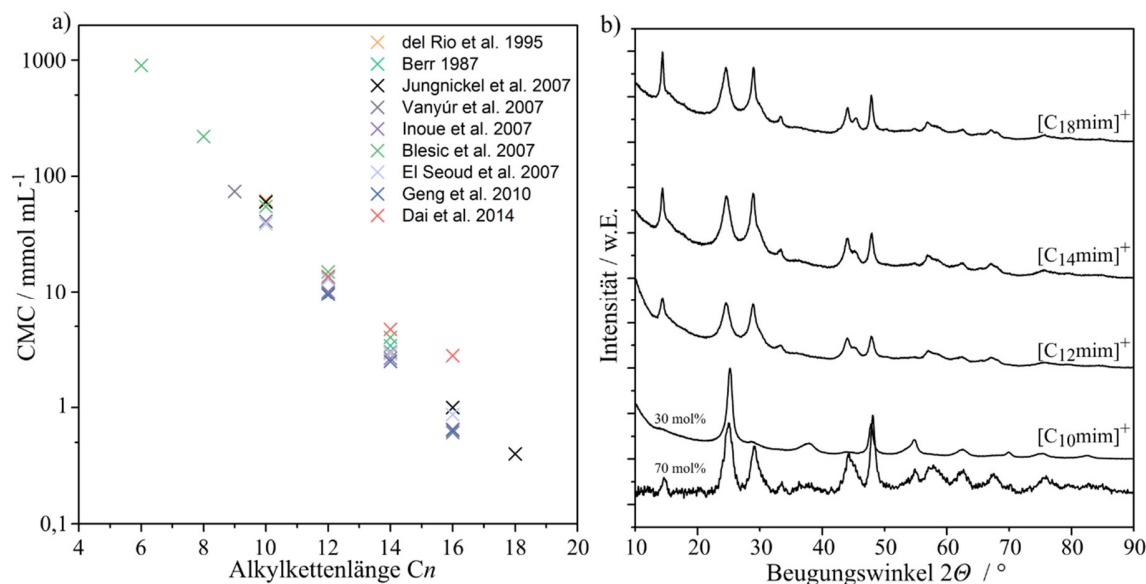


Abbildung 3.19: a) Zusammenfassung der CMC verschiedener alkykettenlängenabhängiger Systeme aus der Literatur.^[224–231] b) Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Titanoxidproben in Abhängigkeit der verwendeten langkettigen IL bei einem Anteil von 30 mol% und für $[C_{10}mim]^+$ zusätzlich bei 70 mol%.

⁸ Das „zweite Kation“ ist an dieser Stelle $[C_nmim]^+$. In Anlehnung an die Standardsynthese besteht die Mischung aus $[C_4mim]^+$ und $[C_nmim]^+$ in einem molaren Verhältnis von 7 zu 3.

$n = 12, 14$ und 18 phasenreines $\text{TiO}_2(\text{B})$ synthetisiert werden (neben dem standardmäßig verwendeten $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$, vgl. Kapitel 3.2.1.1). Der Einsatz von $[\text{C}_{10}\text{mim}]^+$ mit einem dem Standard entsprechenden Anteil von $30 \text{ mol}\%$ hingegen führt zu einer Mischung aus $\text{TiO}_2(\text{B})$ und Anatas. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls durch einen Mangel an $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ erzielt.

Die Unterdrückung der $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Bildung kann demnach im Fall der Kationenvariation auf einen unterdrückten Mizellbildungsmechanismus zurückgeführt werden. Die zu niedrige Konzentration an $[\text{C}_{10}\text{mim}]^+$ führt zu keiner Mizellbildung, da die Konzentration im betrachteten System scheinbar unter der jeweiligen CMC liegt, wie in **Abbildung 3.19** für Literatursysteme dargestellt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass es sich bei den Literatursystemen um binäre Mischungen aus IL und Lösungsmittel handelt. Im betrachteten Fall hingegen ist von einer ternären Mischung auszugehen, da Wasser zu einer binären IL-Mischung gegeben wird. Die Konzentration des $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ sollte demnach auch Einfluss auf eine eventuelle Mizellbildung haben und die CMC in gewisser Weise beeinflussen. Eine Erhöhung des $[\text{C}_{10}\text{mim}]^+$ -Anteils bis auf $70 \text{ mol}\%$ führt konsistenterweise zur Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$. Die Erhöhung des Anteils kann demnach in Bereiche über der CMC geführt haben, was eine mögliche Mizellbildung bedingt und folgerichtig zur Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ führt (vgl. **Abbildung 3.19 a**)).

Ex-situ SAXS-Messungen, welche in Kooperation mit Dr. Andreas Thünemann an der BAM in Berlin⁹ entstanden, zeigen, dass für das System $[\text{C}_4\text{mim}]_{1-x}[\text{C}_{16}\text{mim}]_x[\text{BF}_4]_{0,5}[\text{Cl}]_{0,5} + \text{H}_2\text{O}$ bereits für eine $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ -Konzentration von $10 \text{ mol}\%$ ein schwach ausgeprägtes Korrelationsmaximum nachweisbar ist (vgl. **Abbildung 3.20 a**)). Mit steigender $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ -Konzentration kommt es zur Verringerung der Signalbreite und einer Verschiebung des Signals zu größeren Streuvektoren. Ohne $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ ist kein Korrelationsmaximum detektierbar. Bei einer Kationenkonzentration von $30 \text{ mol}\%$ weisen auch die SAXS-Messungen für die äquivalenten Systeme mit $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ und $[\text{C}_{14}\text{mim}]^+$ im Vergleich zu $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ ein deutliches Korrelationssignal auf (vgl. **Abbildung 3.20 b**)). $[\text{C}_{10}\text{mim}]^+$ führt hingegen lediglich zu einem leichten Maximum, welches sogar schwächer ausgeprägt ist als das Maximum für das System mit $10 \text{ mol}\%$ $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$. Der Vergleich der SAXS-Messungen von $10 \text{ mol}\%$ $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ und $30 \text{ mol}\%$ $[\text{C}_{10}\text{mim}]^+$ bestätigt, dass die Ausprägung des Korrelationsmaximums direkt in

⁹ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Verbindung zur erzielten Phasenzusammensetzung steht, da auch die WAXD-Messungen eine hohe Analogie zeigen. Festzuhalten ist zudem, dass die Breite des Signals mit steigender Alkylkettenlänge sinkt und die Position des Signals mit steigender Alkylkettenlänge zu kleineren Streuvektoren schiebt. Die Positionen des Maximums liegen für $[C_{10}mim]^+$, $[C_{12}mim]^+$, $[C_{14}mim]^+$ und $[C_{16}mim]^+$ bei ungefähr $q = 2,20 \text{ nm}^{-1}$, $q = 1,81 \text{ nm}^{-1}$, $1,47 \text{ nm}^{-1}$ bzw. $1,20 \text{ nm}^{-1}$, was in sehr guter Übereinstimmung mit den *in-situ* Untersuchungen der Standardsynthese ist (vgl. ($[C_{16}mim]^+$) in Kapitel 3.2.1.5). Die größere Breite des Maximums für $[C_{10}mim]^+$ lässt im Vergleich mit den länger-kettigen ILs auf eine höhere Unordnung schließen. Gleiches ist für die geringen Konzentrationen an $[C_{16}mim]^+$ zu beobachten, also Konzentrationen, welche in der Region der CMC liegen.

Demnach lässt sich bestätigen, dass, wie auch in der Literatur gezeigt, die CMC, bzw. das Mizellbildungsverhalten, deutlich von der Alkylkettenlänge abhängen und erstere bei der Standardsynthese mit kurzkettigen ILs nicht erreicht wird. Ähnliche Untersuchungen aus dem Jahr 2010 belegen, dass die Mizellbildung in einer binären IL-Mischung aus $[C_{16}mim][Cl]$ und $[C_4mim][BF_4]$ und Wasser bereits ab einer Massenkonzentration von 8,5 Gew.% nachweisbar ist.^[133] Mit steigendem Anteil an $[C_{16}mim][Cl]$ kommt es zu einer Phasenseparation und der Ausbildung einer lamellaren Phase.^[232] Auffällig ist die Lage und Breite des Korrelationsmaximums der $[C_{18}mim]^+$ -Probe. Die Lage reiht sich nicht in die Tendenz der anderen

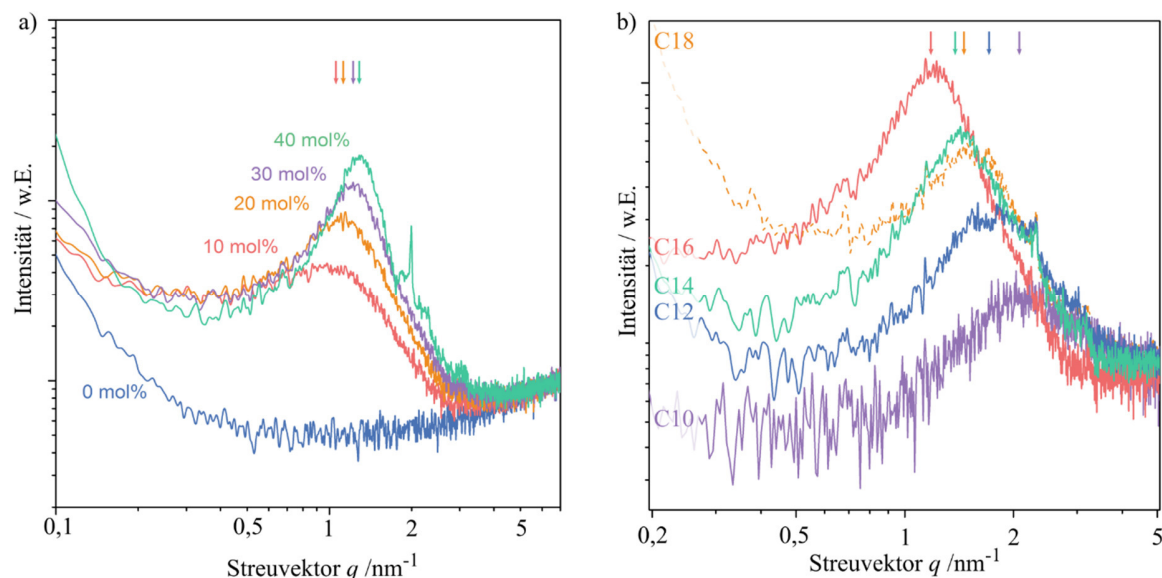


Abbildung 3.20: Zusammenfassung der *ex-situ* Streuexperimente an Lösungen mit ILs mit **a)** steigender Konzentration des $[C_{16}mim]^+$, **b)** unterschiedlicher Alkylkettenlänge $[C_{18}mim]^+$ bis $[C_{10}mim]^+$ in der Mischung mit $[C_4mim]^+$ und Wasser, jeweils bei einer Anionenzusammensetzung von 50/50 $[BF_4]^-/[Cl]^-$.

Messreihen ein. Es kommt zu einer Verschiebung des Maximums zu größeren Streuvektoren und somit zu einer Verkleinerung der Struktur. Fraglich bleibt an dieser Stelle, ob die verwendete Standardkonzentration im Fall des $[C_{18}mim]^+$ zu hoch für eine ungestörte Mizellbildung ist und eventuell bereits eine zur Literatur analoge Phasenseparation eintritt, wie es für $[C_{16}mim]^+$ bei höheren Konzentrationen gezeigt wurde.^[232]

Es ist festzuhalten, dass das Korrelationsmaximum eine deutliche Abhängigkeit sowohl von der Alkylkettenlänge, als auch von der Konzentration der IL besitzt. Zudem ist ebenfalls die Bildung des $TiO_2(B)$ an die Präsenz des Maximums gekoppelt. Diese Aspekte legen einen Mizellbildungsmechanismus nahe. Auf Basis der Lage der Korrelationsmaxima in den Streubildern ergibt sich eine Korrelationslänge von ca. 5,2 nm. In den Streubildern sind keine höherzähligen Maxima aufzufinden, welche auf eine eventuell vorhandene Symmetrie hinweisen würden. Die Korrelationslänge könnte demnach den Mittelpunktsabstand zweier Mizellen repräsentieren, welche keine Fernordnung besitzen. Überraschenderweise korreliert dieser Abstand mit der ursprünglichen Kristallitgröße des $TiO_2(B)$. Eine eventuelle Kausalität kann an dieser Stelle nicht nachgewiesen werden.

Eine Möglichkeit des Einflusses der Mizellbildung auf das Kristallitwachstum des $TiO_2(B)$ ist, dass $TiO_2(B)$ im intermizellaren Zwischenraum kristallisiert. Die Theorie der Kleinwinkelstreuung gibt vor, dass die Streuintensität vom Quadrat der Differenz der Elektronendichte der verschiedenen Phasen abhängt. Die Korrelationslänge bleibt bestehen, würde jedoch in diesem Szenario den Abstand der Lücken beschreiben. Die fortschreitende Kristallisation im intermizellaren Bereich zerstört die Anordnung der Mizellen, wodurch die Intensität des Korrelationssignals im Verlauf der Reaktion gesenkt wird, wie in den *in-situ* Experimenten gezeigt.

3.2.2. Ramanspektroskopie

3.2.2.1. *Ex-situ* Ramanspektroskopie

In **Abbildung 3.21** ist das Ramanspektrum des $TiO_2(B)$ dargestellt. Die sehr breiten Banden sind auf die kleine Kristallitgröße der Probe zurückzuführen. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die auftretenden Banden $TiO_2(B)$ entsprechen.^[233,234] Jokisaari *et al.* haben auf

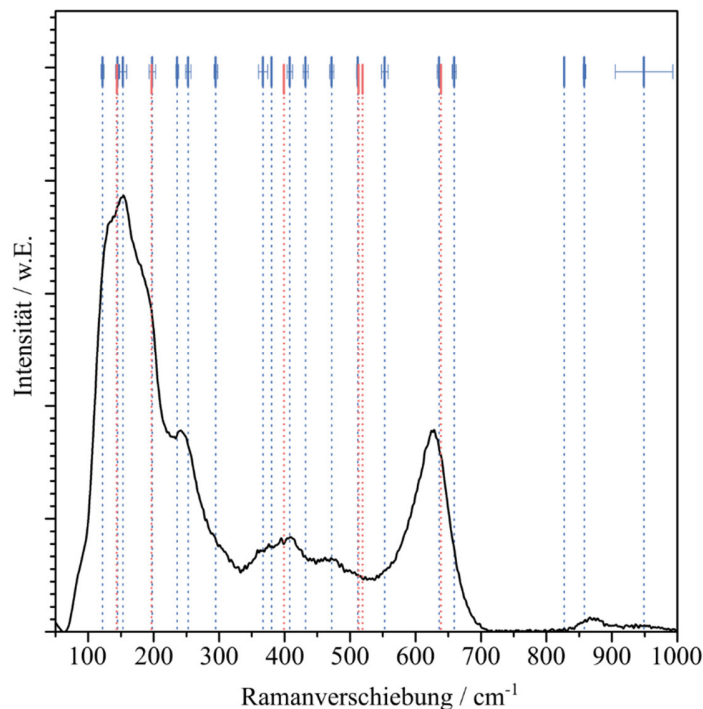


Abbildung 3.21: Ramanspektrum des $\text{TiO}_2(\text{B})$ als Pulverprobe. In Blau sind die Referenzlagen des $\text{TiO}_2(\text{B})$ (nach Jokisaari *et al.*^[234]) und in Rot die des Anatas dargestellt (nach Chimupala *et al.*^[233]).

Grundlage von zwölf weiteren Publikationen Durchschnittswerte für die Lagen der Ramanmoden mit Abweichung errechnet. Diese sind ebenfalls in **Abbildung 3.21** zusammengefasst.^[234] Eventuelle Banden, welche auf Grund einer Präsenz von Anatas zustande kämen, würden laut Literatur eine um den Faktor 6 gesteigerte Intensität aufweisen.^[233] Die theoretischen Banden der Anatasphase sind in Rot ebenfalls in **Abbildung 3.21** dargestellt.^[235] Die Überlagerung der Banden der beiden Phasen erschwert eine Separierung. Die beschriebene anatasbasierte Intensitätssteigerung bleibt aus, was die Phasenreinheit des $\text{TiO}_2(\text{B})$ nahelegt.

3.2.2.2. *In-situ* Ramanspektroskopie

Das vorangehende Kapitel 3.2.1.5 belegt eindrucksvoll, welche hohe Wichtigkeit von *in-situ* Messungen ausgeht. Da durch die *in-situ* Weitwinkelröntgenbeugung lediglich Zugang zu kristallinen Bestandteilen gewährt wird, wurde eine Messumgebung für *in-situ* Ramanmessungen entwickelt. Der hohe Anteil der ILs in der Reaktionslösung im Vergleich zu den anderen Reaktionskomponenten gewährleistet, dass gewonnene Informationen über die Reaktionsmischung mittels Ramanspektroskopie einen hohen Anteil an IL-spezifischen

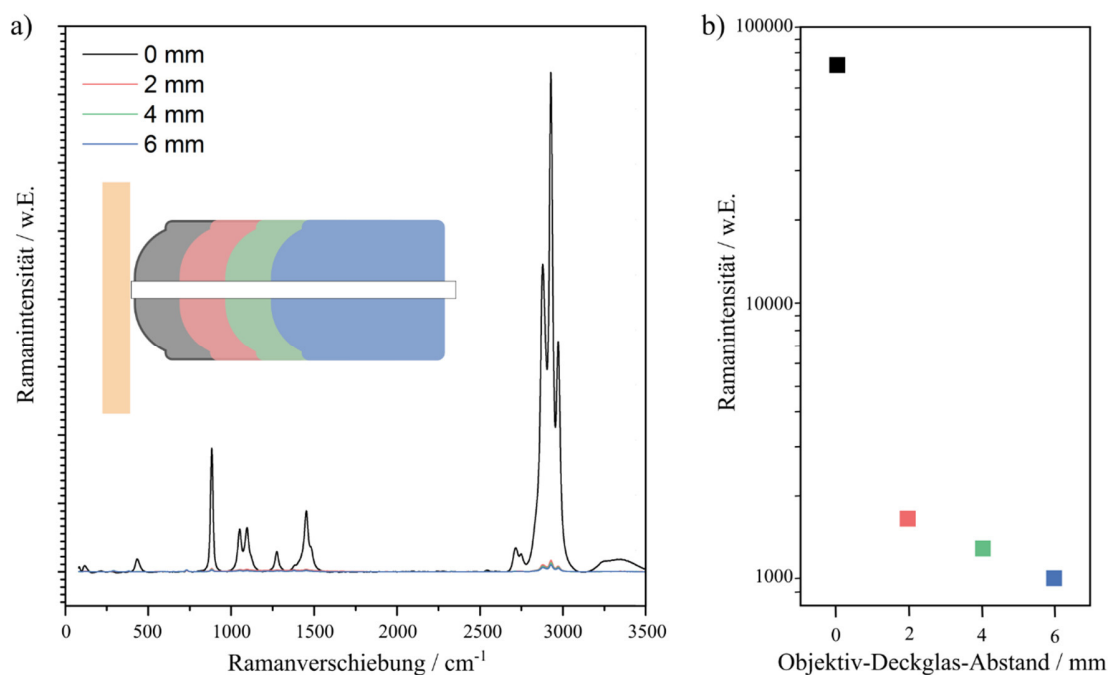


Abbildung 3.22: a) Referenzramanspektren von Ethanol bei verschiedenen Objektiv-Deckglas-Abständen, b) Ramanintensität der intensivsten CH-Mode bei ca. 2930 cm⁻¹ in Abhängigkeit des Objektiv-Deckglas-Abstandes.

Messergebnissen aufweisen. Hinzu kommt, dass kristallines TiO₂, egal in welcher Phase, in den ersten Momenten der Reaktion gar nicht, danach in äußerst geringer Konzentration vorliegt. Wachsende Partikel sedimentieren auf den Boden der Zelle, da in diesen Experimenten auf Rühren verzichtet wurde. Dies minimiert zusätzlich eventuelle Störsignale von TiO₂-Verbindungen in der Lösung. Die Ergebnisse der Synchrotron-Messungen in Kapitel 3.2.1.5 haben gezeigt, dass ein Rühren der Reaktionslösung nicht nötig ist und auch in einer statischen Reaktionslösung (wie in der Glaskapillare bei den *in-situ* WAXD-Messungen) TiO₂(B) gebildet werden kann. Der Entwurf der Ramanzelle wurde bereits in Kapitel 2.4 zusammengefasst. Das Reaktionsvolumen wurde so gewählt, dass alle Volumina der Standardsynthese beibehalten werden konnten. Die Messungen wurden über ein 90°-Adapter durch ein Deckglas realisiert. Referenzmessungen zeigen, dass Messungen im Reaktionsvolumen durchgeführt werden können. Als Referenz wurde Ethanol gewählt.

Deutlich geht die Abstandsabhängigkeit der Intensität aus den in **Abbildung 3.22** dargestellten Referenzspektren hervor. Bei direktem Kontakt des Objektivs zum Deckglas können Ramanspektren mit hervorragender Intensität und Qualität aufgenommen werden. Mit

steigendem Abstand des Objektivs zum Deckglas sinkt die Intensität rapide ab und selbst die ursprünglich intensiven CH-Moden sinken auf einen Bruchteil der Intensität ab. Die gemessenen Moden können Ethanol zugeordnet werden. Das Deckglas an sich hat keinen Einfluss auf die Messungen im Probenvolumen.

Die zeitliche Entwicklung der Ramanmoden während der Reaktion ist in **Abbildung 3.23** zusammengefasst. Ein Vergleich mit dem Ramanspektrum der phasenreinen $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Pulverprobe belegt, dass die Oxid-Moden nicht gefunden werden können. Der Fokus der Messung liegt demnach wie geplant auf den Moden der ILs. Durch eine relativ lange Messzeit repräsentiert jedes Spektrum einen Zeitschritt von ca. 45 Minuten. **Abbildung 3.23 a)** zeigt die Übersichtsspektren der *in-situ* Messungen. Die dargestellten Spektren können zum Großteil mit den in Kapitel 3.1.3 vorgestellten Kation-Ramanmoden erklärt werden. Zudem bleibt die Intensität dieser Moden über den analysierten Zeitraum unverändert. Eine mögliche Degeneration der Kationen scheint somit eine sekundäre Rolle zu spielen. Charakteristisch sind im Bereich von 600 cm^{-1} die Deformationsschwingung des Imidazolrings bzw. die Streckerschwingungen der $\text{N-C}_{(\text{Alkyl})}$ -Bindung zu erkennen (vgl. **Anhang Tabelle 6.1**).^[199,201] Auffällig ist jedoch, dass die Intensität der Schwingung mit der höchsten Wellenzahl dieses Trios im Vergleich zu den anderen beiden Moden variiert. Diese Schwingungen sind, wie

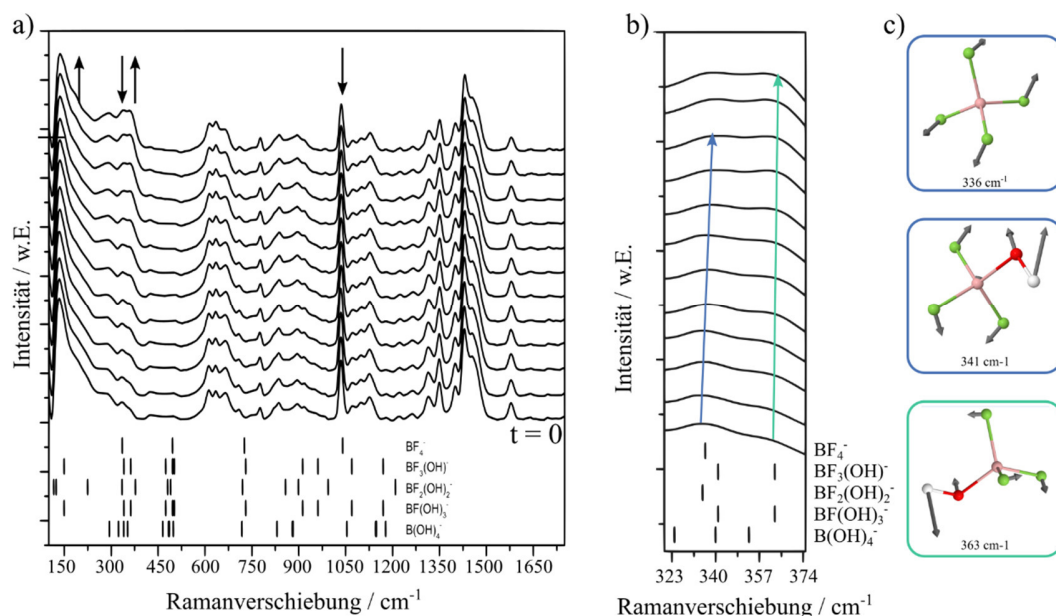


Abbildung 3.23: a) Zeitliche Entwicklung der Ramanmoden der IL/ H_2O / TiCl_4 -Mischung der Standardsynthese bei $95 \text{ }^\circ\text{C}$ in der entwickelten *in-situ* Messzelle, b) Vergrößerung des Bereichs für kleine Wellenzahlen, c) schematische Darstellung von drei der berechneten Schwingungsmoden.

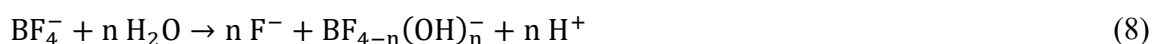
bereits in Kapitel 3.1.3 dargelegt, gekennzeichnet durch Alkylkettenschwingungen und –torsionen.^[199] Zunächst nimmt die relative Intensität der Mode über die ersten sechs Spektren zu, danach kontinuierlich ab. Dem Abfall der Intensität für längere Synthesezeiten kann thermische Zersetzung zu Grunde liegen. Der vorherige Anstieg der Intensität muss jedoch auf einer Begünstigung dieser Schwingungen basieren.

Die vorangehenden Ergebnisse belegen eine Reaktion der Anionen mit dem Titanvorläufer. Hierdurch muss die Koordination der Anionen an die IL-Kationen beeinträchtigt werden, woraus eine Verstärkung der Alkylkettenschwingungen und -torsionen resultieren könnte.

In Kooperation mit Dr. Stefan Zahn wurden die Ramanmoden des $[\text{BF}_4]^-$ und der Hydrolyseprodukte berechnet (siehe Anhang für die bildlichen Darstellung aller berechneten Schwingungen, **Anhang Abbildung 6.4** und **Anhang Abbildung 6.5**). Die Lagen der Schwingungsmoden des $[\text{BF}_4]^-$ und der partiell hydrolysierten Verbindungen sind in **Abbildung 3.23 a**) indiziert. Problematisch sind Bereiche, in welchen sich die verschiedenen Banden der unterschiedlichen Verbindungen gegenseitig überlagern, wie dies im Bereich von 450 cm^{-1} der Fall ist. Die ohnehin geringe Intensität in diesem Bereich und die Überlagerung verhindern eine aussagekräftige Analytik. Anders verhält es sich im Bereich der kleinen Wellenzahlen. Der Abschnitt um 350 cm^{-1} ist in **Abbildung 3.23 b**) vergrößert dargestellt. Eindeutig können in diesem Bereich zwei Banden ausgemacht werden, von welchen die zweite Bande im Laufe der Reaktion an Intensität gewinnt. Das Zentrum der ersten Mode hingegen schiebt zu höheren Wellenzahlen. In Kombination mit den berechneten Modenlagen der Anionen deutet dies auf eine Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$ hin. Mit unterschiedlichem Hydrolysegrad zeigen die Anionen $\text{BF}_3(\text{OH})^-$, $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$ und $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Schwingungsmoden bei 341 cm^{-1} . Durch die Hydrolyse kann somit die Verlagerung der ersten Moden in **Abbildung 3.23 b**) erklärt werden. Konsistent ist dies mit dem zeitgleichen Anstieg der Intensität bei ca. 360 cm^{-1} . Die Hydrolyseprodukte $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$ und $\text{B}(\text{OH})_4^-$ zeigen rechnerische Banden bei 363 cm^{-1} . Auch diese Änderung in den Ramanspektren deutet auf eine Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$ hin. Lediglich $[\text{BF}_4]^-$ zeigt eine Schwingungsmode bei 1041 cm^{-1} . Aus den Messungen der reinen ILs (vgl. **Abbildung 3.3** in Kapitel 3.1.3) geht hervor, dass in diesem Bereich eine nahezu äquivalente Modenabfolge für $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ gefunden wurde. Die Zuordnung konnte ebenfalls erfolgen (vgl. Kapitel 3.1.3). Die Intensität der Mode bei ca. 1040 cm^{-1} nimmt im

Zuge einer längeren Reaktion wie oben beschrieben ab. Die Überlagerung der Schwingung mit Schwingungen der Alkylkette erschwert eine eindeutige Zuordnung des Effekts. Die Intensitätsabnahme kann auf die Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$ zurückführbar sein. Dies wäre ebenfalls konsistent mit den Ergebnissen der Analysen der anderen vorgestellten Schwingungsmoden. Die dargestellten Ergebnisse können gegebenenfalls auch durch eine Überlagerung der beschriebenen Effekte erklärbar sein. Die Steigerung der Intensität der Spektren mit zunehmenden Zeit im Bereich von 150 cm^{-1} ist ein weiteres Indiz für die Hydrolyse. Lediglich die hydrolysierten Varianten zeigen Moden in diesem Abschnitt. Für $[\text{BF}_4]^-$ konnte keine Schwingungsmode mit ähnlich kleinen Wellenzahlen berechnet werden.

Die in diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse belegen, dass das verwendete $[\text{BF}_4]^-$ unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil ist und nach Gleichung (8) unter Fluorabgabe hydrolysiert:



Die in Kapitel 3.2.1.3 beobachtete $[\text{BF}_4]^-$ -Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung des Produkts muss in eine Abhängigkeit von der Fluorkonzentration übersetzt werden können. Es ist demnach davon auszugehen, dass Fluoridionen während der Reaktion freigesetzt werden und als Dotierstoffe fungieren können.

3.2.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Nach der Feststellung der Hydrolyse und der daraus resultierenden Freisetzung von Fluoridionen ist fraglich, inwieweit diese als eventuelle Dotierstoffe im eigentlichen Produkt vorhanden sind. **Abbildung 3.24** zeigt das XPS-Spektrum einer repräsentativen $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Probe, welche aus der Standardsynthese entstammt und zum Vergleich das XPS-Spektrum von $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{BF}_4]$. Dieses wurde gemessen, da es sich bei dieser IL bei Raumtemperatur um einen Feststoff handelt. Die Analyse dieser IL gibt Aufschluss über den Verbleib des Fluors im $\text{TiO}_2(\text{B})$. Für die Zusammensetzung der IL unter Berücksichtigung der Elemente Kohlenstoff, Fluor, Stickstoff und Bor ergibt sich eine atomare Zusammensetzung für die IL von ungefähr 76,2 at% C, 14,6 at% F, 5,7 at% N und 3,5 at% B. Diese Werte spiegeln die theoretische Zusammensetzung von $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{BF}_4]$ in sehr guter Übereinstimmung wider (74 at% C, 14,8 at% F, 7,4 at% N, 3,7 at% B).

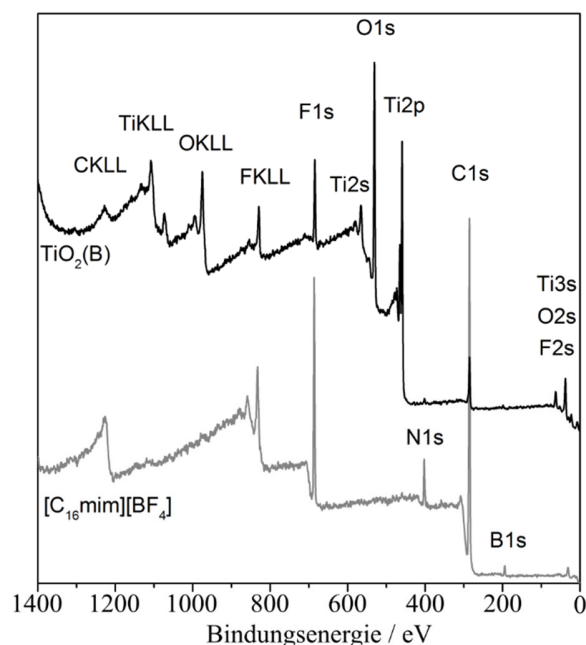


Abbildung 3.24: XPS-Spektren der TiO₂(B)-Pulverprobe resultierend aus der Standardsynthese und der IL [C₁₆mim][BF₄].

Ein hoher Anteil an Fluor im TiO₂(B) ist bereits in den Übersichtsspektren nachweisbar. Sowohl die F1s-Linie als auch die F_{KLL}-Auger-Signale können im TiO₂(B) gefunden werden. Für die Zusammensetzung im TiO₂(B) ergeben sich die in **Tabelle 3.1** dargestellten Werte unter und ohne Berücksichtigung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs. Der Ti-(O+F)-Quotient liegt somit bei 0,35, was einen deutlichen Überschuss an Anionen beschreibt. Theoretisch sollte der Quotient in einem hypothetischen TiO_{2-x}F_x bei 0,5 liegen. Detailaufnahmen der F1s- und Ti2p-Regionen ermöglichen die genaue Untersuchung der vorliegenden Komponenten (vgl. **Abbildung 3.25**). Die Analyse der F1s-Region weist für das Signal im TiO₂(B) eine, im Vergleich zur reinen IL, deutliche Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien auf.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der atomaren Konzentrationen ausgewählter Elemente im TiO₂(B).

| Element | F | O | Ti | N | C | B |
|---------|------|------|------|-----|------|-------|
| at% | 11,7 | 44,5 | 19,6 | 1,3 | 22,9 | n.d.‡ |
| SD | 0,4 | 0,6 | 0,7 | 0,2 | 0,6 | -- |
| at% | 15,4 | 58,7 | 25,9 | -- | -- | -- |

‡ Die Mengen an verbliebenem Bor lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

Im $\text{TiO}_2(\text{B})$ liegt das Zentrum des F1s-Signals bei einer Bindungsenergie von 684,6 eV. Diese Energie wurde in der Literatur ebenfalls für TiOF_2 gemessen und der Ti-F-Bindung zugewiesen.^[236,237] Für fluordotierte Anatasverbindungen konnte eine Bindungsenergie von 684,1 eV und 684,8 eV gemessen werden.^[135,238] Für Rutilverbindungen hingegen konnten Bindungsenergien im Bereich von 684,5 eV gefunden werden.^[239] Die Differenz kann auf unterschiedliche Koordination um das Fluoratom zurückgeführt werden. Das Zentrum des F1s-Signals in der verwendeten IL hingegen liegt bei ca. 685,8 eV. Die Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien legt einen Wechsel der Bindungspartner des Fluors nahe. Demnach wird das freigesetzte Fluorid (vgl. Kapitel 3.2.2.2) an Titan gebunden und in das oxidische Material eingebaut. Die Lage der Bindungsenergie liegt im Bereich derer des TiOF_2 . Hierbei weisen die Anionen eine zweifache Koordination auf. Diese Umgebung findet sich ebenfalls im $\text{TiO}_2(\text{B})$ und wird kristallographisch als „O1“-Position oder verbrückende „O_{Br}-Position“ bezeichnet (vgl. Kapitel 2.2.2; **Abbildung 2.3**).¹⁰

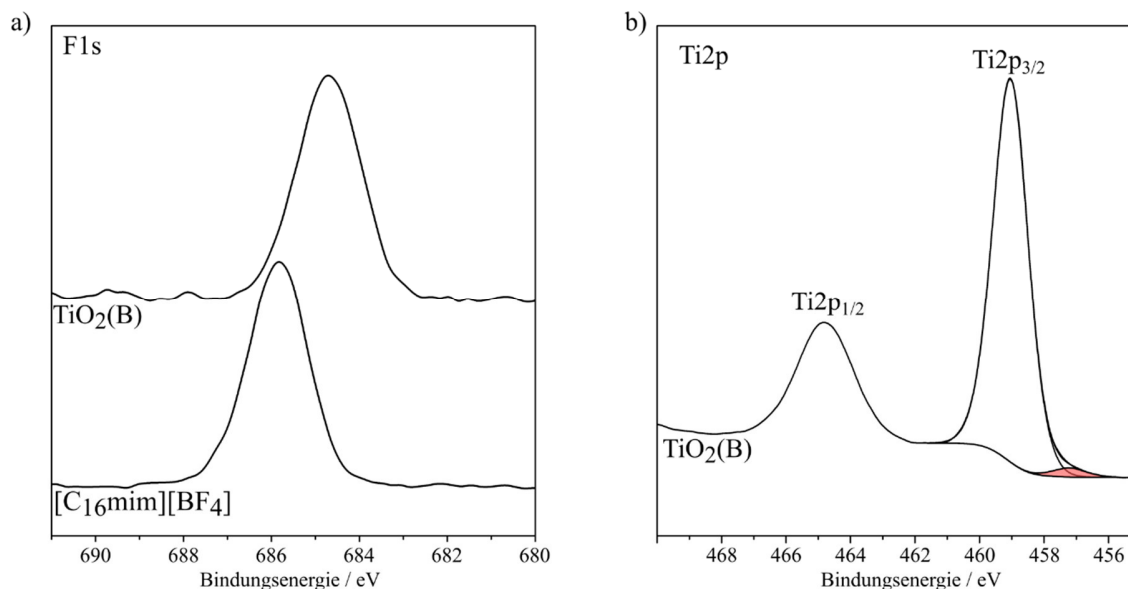


Abbildung 3.25: a) F1s-Region der $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Probe (oben) und $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{BF}_4]$ (unten), b) Ti2p-Region der $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Probe.

¹⁰ Hier ist zu berücksichtigen, dass die Bezeichnung „O1“ sich auf die unterschiedlichen kristallographischen Anionenpositionen im $\text{TiO}_2(\text{B})$ bezieht und nicht in Verbindung mit dem später folgendem Term der „O1s-Elektronen“ steht.

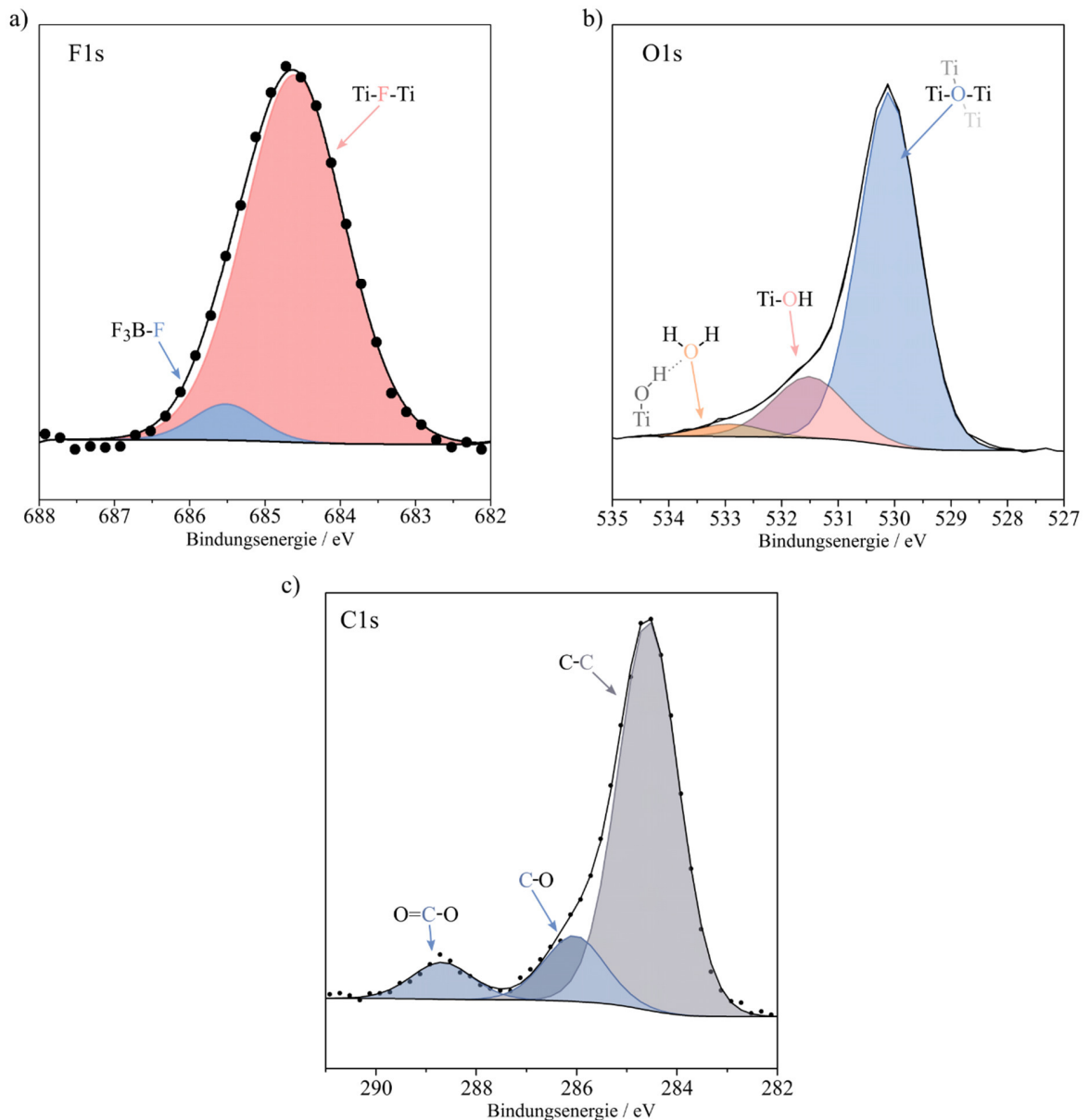


Abbildung 3.26: a) Detailspektrum des F1s-Bereichs des TiO₂(B) zur Veranschaulichung des Einflusses eventueller Fluoranteile aus verbliebenen IL-Rückständen, b) Detailspektrum des O1s-Bereichs des TiO₂(B), c) Detailspektrum des C1s-Bereichs des TiO₂(B).

Die Breite der Signale und die partielle Überlagerung der F1s-Signale in **Abbildung 3.25 a)** geben Grund zu der Annahme, dass geringe Mengen des im TiO₂(B) detektierten Fluors auf Reste des [BF₄]⁻ zurückzuführen sind. Die errechneten Fluorkonzentrationen im TiO₂(B) können somit geringfügig überschätzt sein. In **Abbildung 3.26 a)** ist eine Zerlegung in zwei Komponenten beispielhaft gezeigt. Der Anteil des Fluorsignals, welches sich aus Resten der

IL ergäbe, beträgt ca. 5 %. Unter Berücksichtigung dieses Aspektes ergibt sich eine Zusammensetzung des TiO₂(B) unter Ausschluss des Kohlenstoffs (14,63+0,77) at% F, 58,7 at% O und 25,9 at% Ti.

Bei genauer Betrachtung der Ti2p-Region (**Abbildung 3.25 b**) ergibt sich, dass Titan prinzipiell lediglich in der Oxidationsstufe +IV nachweisbar ist. Das Zentrum des Ti2p_{3/2}-Signals liegt bei ungefähr 458,9 eV bei einer Halbwertsbreite von 1,29 eV. Das Zentrum des Ti2p_{1/2}-Signals hingegen liegt bei 464,8 eV. Werte in diesem Bereich werden in der Literatur zur Bestimmung von Ti⁴⁺ herangezogen.^[132,135,240,241] Im Bereich des Untergrundes ist es jedoch nicht möglich, das Ti2p_{3/2}-Signal mit einer symmetrischen Funktion anzupassen. Das Hinzuziehen einer weiteren Komponente ermöglicht die Anpassung für diesen Bereich. Eine Anpassung des Ti2p_{1/2}-Signals ist nicht möglich. Der Anteil der zusätzlichen Komponente am gesamten Titananteil würde nach der dargestellten Anpassung lediglich ca. 2 % betragen. Da die Anpassung sehr stark vom gewählten Untergrund abhängt und eine Anpassung nur im Bereich des Ti2p_{3/2}-Signals, nicht aber für das Ti2p_{1/2}-Signal möglich ist, ergibt sich, dass der zu erwartende Fehler des ohnehin geringen Anteils dieser Spezies sehr hoch ist. Fraglich ist zudem, ob es sich hierbei um Ti³⁺ handelt oder um Hydroxy-Verbindungen. In der Literatur ist bekannt, dass Ti-OH-Bindungen ebenfalls zu XPS-Signalen in diesem Bereich führen.^[242,243] Hinzu kommt, dass die mögliche Menge an Ti³⁺ in keinem Fall mit der Menge des detektierten Fluors korreliert. Die Menge an nachgewiesenem Fluor beträgt im TiO₂(B) ca. 15 at%. Die Differenz zwischen Fluor- und Ti³⁺-Gehalt deutet darauf hin, dass eine entstehende relative positive Ladung, welche sich durch die Substitution des zweiwertigen Sauerstoffions durch das einwertige Fluoridion ergibt, demnach anders kompensiert werden muss als durch die Reduktion des Titanatoms (vgl. Gleichung (9)). Möglichkeiten hierfür können beispielsweise die Ausbildung von Titan-Leerstellen (vgl. Gleichung (10)) oder der Einbau von Fluoridionen auf Zwischengitterpositionen sein (vgl. Gleichung (11)).



Durch die Ausbildung der Titan-Leerstellen kann der Ionenquotient erhöht werden. Unter Berücksichtigung der IL-basierten Fluoranteile und der Ausbildung von Titan-Leerstellen ergäbe sich ein Ionenquotient von 0,4.

Dem O1s-Signal liegt eine Asymmetrie zugrunde (vgl. **Abbildung 3.26 b**). Eine Anpassung mit drei Sauerstoffarten (Oxid, Hydroxid und Oberflächenwasser) belegt, dass Hydroxygruppen an der Oberfläche der Partikel vorhanden sein sollten.^[244-248] Zudem kann Sauerstoff detektiert werden, welcher laut Literatur aus Oberflächenwasser stammt.^[245,249] In der Literatur werden für die Einzelkomponenten des O1s-Signals um bis zu einem Elektronenvolt verschiedene Werte für eine Sauerstoffspezies angegeben.^[247] In allgemeiner Übereinstimmung bestätigen diese Ergebnisse jedoch die in Kapitel 3.2.1.1 aufgestellten Theorien, dass die Partikelform durch eine Oberflächenbelegung mit OH-Gruppen beeinträchtigt wird, was sich direkt in den Intensitäten der Röntgendiffraktogramme widerspiegelt. Zudem kann die Detektion der OH-Gruppen die Schulter im Ti-Signal erklären.

Ein Vergleich mit der Region des C1s-Signals zeigt, dass neben C-C-Bindungen zudem auch oxidierter Kohlenstoff vorzuliegen scheint (vgl. **Abbildung 3.26 c**). Dies hat Einfluss auf die Interpretation des O1s-Signals. Demnach können Anteile der Hydroxid-Signale partiell auch C-O-Bindungen zugeordnet werden. Da sich diese Signale jedoch sehr stark überlagern, ist eine Separation an dieser Stelle nicht möglich.^[250]

3.2.4. Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) des TiO₂(B) und einer Anatas/Rutil-Vergleichsmischung, welche in einer [BF₄]-freien Synthese hergestellt wurde (vgl. Kapitel 3.2.1.3), ist in **Abbildung 3.27 a**) dargestellt. In beiden Proben ist ein annähernd linearer Masseverlust bis ca. 400 °C zu verzeichnen. Ein Vergleich der Kurven mit den TG-Analysen der reinen ILs bzw. der in der Synthese verwendeten Mischung aus [C₁₆mim][Cl] und [C₄mim][BF₄], wie sie eingehend in Kapitel 3.1.2 dargestellt wurden, zeigt, dass der beschriebene Masseverlust im Fall beider Titandioxidproben auf den Abbau verbliebener IL-Reste zurückzuführen ist. Über eine gekoppelte Massenspektrometrie (vgl. **Abbildung 3.27**) kann zudem gezeigt werden, dass Wasser in diesem Temperaturbereich desorbiert und in den beiden Proben ähnliches

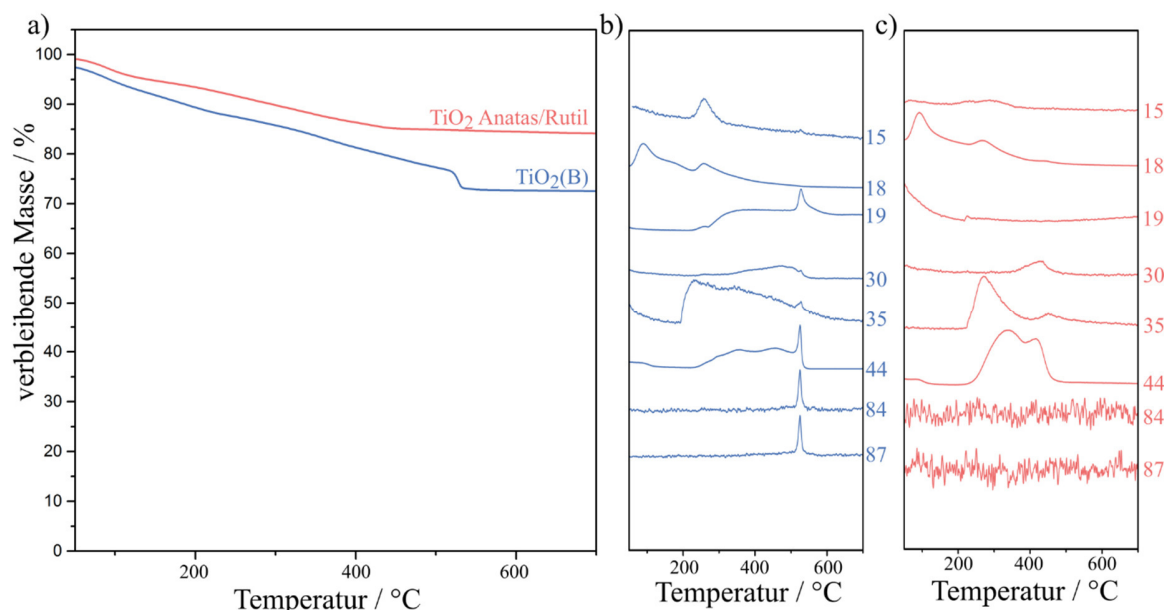


Abbildung 3.27: a) TG-Analyse des TiO₂(B) (blau) und einer Anatas/Rutil-Vergleichsmischung (rot), b) MS-Signale für ausgewählte m/z -Verhältnisse der TiO₂(B)-Probe, c) MS-Signale für ausgewählte m/z -Verhältnisse der Anatas/Rutil-Mischung.

Desorptionsverhalten zeigt. Das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) von 18 zeigt mit steigender Temperatur zwei Maxima, eines bei ca. 100 °C und eines bei ca. 270 °C. Auffällig für die TiO₂(B)-Probe im Vergleich zu der Mischung aus Anatas und Rutil ist ein signifikanter Masseverlust bei ca. 530 °C. In Korrelation mit den temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimenten in Kapitel 3.2.1.2 fällt auf, dass dieser Masseverlust mit der Phasenumlagerung des TiO₂(B) zu Anatas einhergeht.

In **Abbildung 3.27 b)** und **c)** sind weitere temperaturabhängige m/z -Signale dargestellt. Besonderes Augenmerk soll an dieser Stelle auf $m/z = 19$ gelegt werden. Dieses Verhältnis aus Fragmentmasse und Ladung könnte durch H₃O⁺ repräsentiert werden. Da dieses ähnliche Desorptionseigenschaften wie H₂O aufweisen sollte, sollten auch die MS-Signale korrelieren. Da dies jedoch nicht der Fall ist, kann es sich bei dem detektierten Fragment nur um Fluoridionen handeln. Ein Vergleich mit den MS-Signalen der [BF₄]⁻-basierten ILs zeigt, dass hier ebenfalls ein Anstieg des Fluoridsignals zu verzeichnen ist. Dieser erklärt nur den annähernd einer Wurzelfunktion folgenden Anstieg im Bereich ab ca. 300 °C. Bei ca. 530 °C ist ein starker Anstieg des MS-Signals zu verzeichnen. Dies lässt auf einen plötzlichen Ausbau

von Fluor aus dem Material schließen. Es fällt auf, dass diese Art scharfer Signale zudem für $m/z = 44, 84$ und 87 auszumachen sind, und dass sie ebenfalls für Temperaturen von 530 °C auftreten. Im Vergleich zum Fluoridsignal sind diese Signale jedoch symmetrisch. Für den Verlauf des Fluoridsignals sollte demnach davon ausgegangen werden, dass es zu einem verzögerten Ausbau nach einer schnell eintretenden Anfangsrate kommt. Das Signal beginnt bei ca. 520 °C , gipfelt bei den beschriebenen 530 °C und erstreckt sich bis zu einer Temperatur von ca. 600 °C .

Der Hauptbeitrag für $m/z = 44$ wird im Allgemeinen dem Fragment CO_2^+ zugeschrieben. Zwar ergeben sich auf Basis der imidazoliumbasierten ILs zudem weitere, Stickstoff-enthaltende Fragmente wie beispielsweise $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$, doch die Information, welche aus diesen Daten gewonnen wird, bleibt die gleiche - es kommt zur thermischen Zersetzung der Kationenreste von IL-Rückständen im Material. Ein direkter Vergleich der MS-Signale der beiden Titanoxid-Verbindungen zeigt in beiden Fällen je ein Maximum bei ca. 350 °C und 450 °C , welche direkt mit den Zersetzungstemperaturen der ILs korrelieren. Der Unterschied besteht jedoch in dem bereits angedeuteten schlagartigen Anstieg des Signals. Dieses ist lediglich für den Fall des $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu finden.

Auch $m/z = 84$ und 87 weisen auf eine Desorption/Zersetzung von IL-Rückständen hin. Da dieses nur für $\text{TiO}_2(\text{B})$ vorhanden ist und im Fall der Anatas/Rutil-Mischung nur Rauschen zu messen ist, müssen diese Signale auf das $[\text{BF}_4]^-$ zurückzuführen sein, welches im Fall der Anatas/Rutil-Mischung keine Verwendung fand ($m/z = 84$ für BF_3O^+ , $m/z = 87$ für BF_4^+). Eine Zuordnung zu organischen Fragmenten wie $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$ ($m/z = 84$) oder $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^+$ ($m/z = 87$) scheint daher für den Fall der Titanoxide im Vergleich zu den ILs (vgl. Kapitel 3.1.2) unwahrscheinlich.

Wie bereits oben beschrieben, weist das Fluoridsignal eine signifikante Asymmetrie im Vergleich zu den anderen Signalen auf. Diese zeigen jedoch ebenfalls einen starken Signalanstieg bei 530 °C . Dieser Aspekt könnte sich durch zwei überlagernde Vorgänge erklären lassen: Mit einsetzender Phasenumlagerung findet eine strukturelle, morphologische Umlagerung statt. Während dieser kommt es zum Ausbau ursprünglich eingeschlossener IL-Reste. Dies würde den starken Signalanstieg für $m/z = 44, 84$ und 87 erklären. Der Fluorausbau ($m/z = 19$) ist

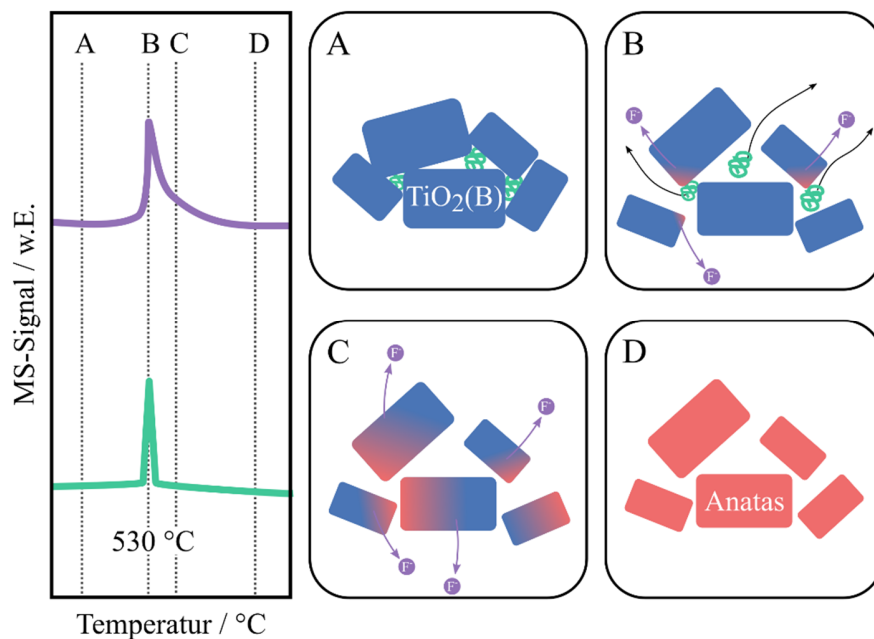


Abbildung 3.28: Schematische Darstellung des Erklärungsansatzes zum asymmetrischen Ausbau des Fluoridanions aus TiO₂(B) bei der Umlagerung zu Anatas. **A**) phasenreines TiO₂(B) mit IL-Rückständen in interpartikulären Zwischenräumen, **B**) durch Phasenumlagerung induzierte Morphologieänderung mit Freisetzung der IL-Reste und beginnendem Fluorausbau, **C**) fortschreitender Fluorausbau mit zunehmender Phasenumlagerung, **D**) phasenreines Anatas.

direkt an die Phasenumlagerung gekoppelt, welche sich über einen größeren Temperaturbereich erstreckt (vgl. Kapitel 3.2.1.2). Die Entkopplung dieser beiden Vorgänge ist schematisch in **Abbildung 3.28** zusammengefasst. Repräsentativ wurde hierbei das Signal für $m/z = 84$ für die plötzliche Signaländerung gewählt. Das Fluorsignal hingegen verläuft asymmetrisch. Zustand **A** kennzeichnet die TiO₂(B)-Probe mit eingeschlossenen IL-Resten. In **B** kommt es dann zur ersten Fluorextraktion und Phasenumwandlung, was ebenfalls von morphologischen Umwandlungen begleitet wird. Dies hat zur Folge, dass die IL-Reste freigesetzt werden. In **C** wird lediglich das im Oxid befindliche Fluor ausgebaut und von der Phasenumwandlung begleitet. In **D** ist die letztendliche Anatasprobe dargestellt.

Die relativ breiten Signale im $m/z = 44$ rühren von IL-Resten her, welche nicht im interpartikulären Zwischenraum, sondern an der frei zugänglichen Partikeloberfläche anhaften. Die Zersetzung dieser erfolgt demnach ungehindert und im gleichen Temperaturintervall, sowohl für die TiO₂(B)-Probe, die Anatasprobe und die reinen ILs bzw. deren Mischung (vgl. Kapitel 3.1.2). Durch DTA-Messungen (engl. *differential thermal analysis*) wurde der

Wärmefluss der Proben untersucht (vgl. **Abbildung 3.29**). Im Allgemeinen sind vier signifikante Merkmale in den DTA-Kurven auszumachen (**A-D**). Das endotherme Maximum im Bereich unter 100 °C (**A**) zeigt das Schmelzen der verbliebenen ILs. Diese Messungen stimmen sehr gut mit den Messungen der reinen ILs überein. Die Temperatur stimmt mit der Schmelztemperatur des $[C_{16}mim][Cl]$ überein. Aus dem Vergleich der beiden Kurven geht hervor, dass die Probe mit $TiO_2(B)$ einen höheren Anteil an verbleibenden ILs aufweist. Die Konzentration und die Zusammensetzung der IL-Kationen sind jedoch identisch. Die exothermen Signale **B** und **B'** deuten auf die thermische Zersetzung der IL-Rückstände hin. Die Region **C** ist lediglich für $TiO_2(B)$ identifizierbar. In Übereinstimmung mit der temperaturabhängigen Röntgenbeugung kann hier von der Umkristallisation von $TiO_2(B)$ in Anatas ausgegangen werden. Abschnitt **D** hingegen zeigt die Umkristallisation von Anatas in Rutil, welche im Fall des $TiO_2(B)$ auch bei 1000 °C noch nicht abgeschlossen ist. Auf die erhöhte thermische Stabilität des Anatas, welches aus $TiO_2(B)$ entstand gegenüber konventionellen Anatasproben wurde bereits in Kapitel 3.2.1.2 verwiesen.

Bevor die Kristallisation des $TiO_2(B)$ in Anatas in Region **C** stattfindet, ist ein scharfes exothermes Signal zu verzeichnen. Dieses Signal ist in Übereinstimmung mit den sehr scharfen

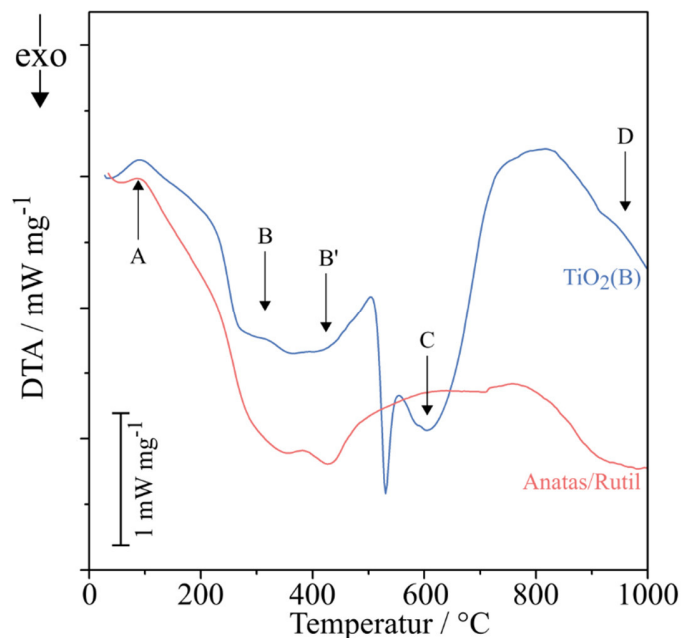


Abbildung 3.29: DTA-Kurven der $TiO_2(B)$ -Probe (blau) und der Mischung aus Anatas und Rutil (rot) im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C.

Signalen in den MS-Messungen und könnte zum einen eine plötzliche, weil eventuell thermodynamisch verzögerte, Phasenumlagerung und zum anderen eine plötzliche Verbrennung repräsentieren. Ein Vergleich mit der Literatur legt offen, dass die beschriebene Zersetzungstemperatur des $\text{TiO}_2(\text{B})$ durchaus mit anderen Titan-Fluor-Verbindungen vergleichbar ist. Fluoriertes Titanoxid in Rutilmodifikation zeigte einen signifikanten Masseverlust bei ca. $503\text{ }^\circ\text{C}$, fluoriertes Titanoxid in Anatasmodifikation bei $538\text{ }^\circ\text{C}$ für Mikrokristalle und $525\text{ }^\circ\text{C}$ für Nanokristalle.^[192] Diese Arbeiten belegen die postulierte Spaltung der Ti-F-Bindungen.

3.3. Hexagonales Titanoxyhydroxyfluorit HTB-Ti(OH)OF

Die Erhöhung des $[\text{BF}_4]^-$ -Gehalts in der Reaktionslösung führte zur Phasenvariation von $\text{TiO}_2(\text{B})$ zur HTB-Ti(OH)OF-Modifikation. Die Analyse dieser Verbindung ist im Folgenden dargestellt.

3.3.1. Röntgendiffraktion

Abbildung 3.30 zeigt das Pulverröntgendiffraktogramm der HTB-Ti(OH)OF-Phase, welche durch die Verwendung ausschließlich $[\text{BF}_4]^-$ -basierter ILs synthetisiert wurde. Die Reflexlagen auf Basis der hexagonalen Raumgruppe $\text{P6}_3\text{22}$ (Nr. 182) sind in Grün beschrieben. Die Reflexpositionen weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit in der Literatur dargestellten Werten auf.^[185]

Erstmals konnte eine IL-basierte Synthese zum gezeigten Produkt führen, was die Synthesezeit und -temperatur deutlich reduzieren konnte. Lediglich die relativen Intensitäten des Diffraktogramms stimmen nicht mit den theoretischen, aus Raumgruppe, Gitterparametern und Atompositionen berechneten überein. Dieser Aspekt verhält sich äquivalent zu den Ergebnissen der Röntgendiffraktion des $\text{TiO}_2(\text{B})$. Auch hier kommt es zu Diskrepanzen zwischen den theoretischen Intensitäten und den tatsächlich erzielten (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Grundlage dieser Diskrepanzen können von der Theorie abweichende Elementverteilungen im

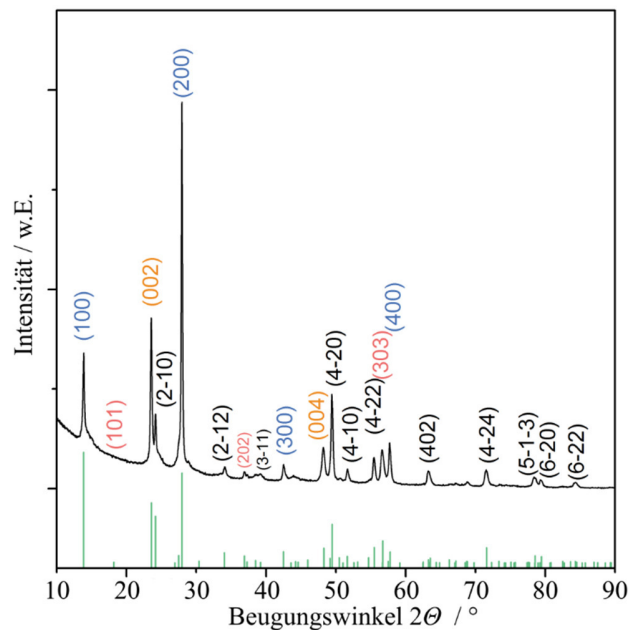


Abbildung 3.30: Röntgendiffraktogramm der HTB-Ti(OH)OF-Phase mit Indizierung der Hauptreflexe und Darstellung der Reflexlagen.

Material und Leerstellenausbildung auf den verschiedenen Ionengittern sein. Eine Strukturaufklärung des Produkts in Kooperation mit Dr. Igor Djerdj legt eine Besetzung der Kanalstrukturen mit Wasser oder Hydroxidionen nahe. Auf diese Weise können die Diskrepanzen in den Diffraktionsintensitäten erklärt werden. Die Besetzung der Kanäle erscheint auch auf Basis der Struktur sinnvoll. Namensgebend sind Wolframbronzen der Form M_xWO_3 . Hierbei befindet sich die Position des Metalls „M“ innerhalb der Kanäle. Zudem zeigt die Strukturaufklärung, dass die Fluorierung vorzugsweise an den apikalen Positionen der TiA_6 -Oktaeder geschieht und keinesfalls rein statistischer Natur ist. Röntgenographisch sind Wasserstoffionen nicht nachweisbar. Die genaue Zusammensetzung des Kanalinhalts, bestehend aus H_3O^+ , H_2O oder OH^- , kann demnach an dieser Stelle nicht genau bestimmt werden.

Insgesamt ergibt die Strukturaufklärung als beste Übereinstimmung mit dem Experiment eine Stöchiometrie der Form $Ti(OH)OF \cdot 0,66 H_2O$. Der Analyse zur Folge muss die Einheitszelle um weitere Sauerstoffpositionen ergänzt werden. Die Einheitszelle ist in **Abbildung 3.31** schematisch dargestellt. Die Intensitäten der Reflexe können durch die Annahme der gefüllten

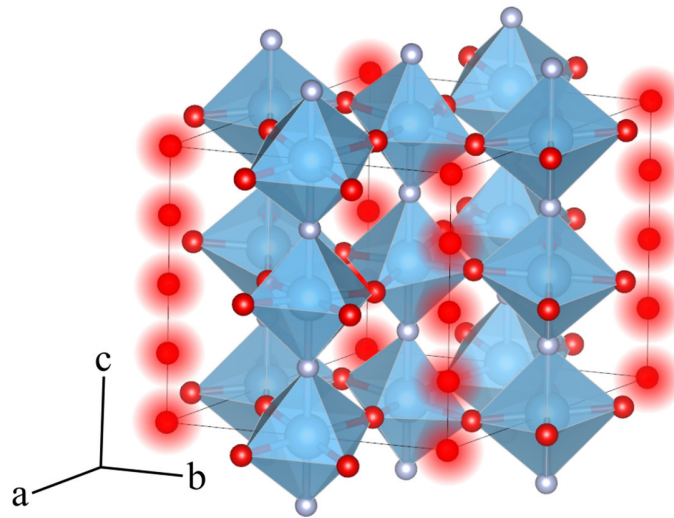


Abbildung 3.31: Schematische Darstellung der HTB-Ti(OH)OF Einheitszelle nach durchgeführter Strukturverfeinerung und Besetzung der Kanalstrukturen.

Kanäle angepasst werden, sodass dem Experiment entsprechend der (200)-Reflex die höchste Intensität aufweist. Die Rietveldverfeinerung ist in **Anhang Abbildung 6.6** zusammengefasst.

TEM-Aufnahmen in **Abbildung 3.32** zeigen, dass die äußere Form der Kristallite teilweise Winkel im Bereich von 120° aufweist. Dies ist in Übereinstimmung mit der hexagonalen Kristallstruktur des HTB-Ti(OH)OF. In hochauflösenden Aufnahmen können zudem mit einem Abstand von ca. 0,65 nm die Netzebeneninterferenzen der (100)-Ebene beobachtet werden, was den Eindruck der hohen Kristallinität aus den Diffraktionsmessungen bestätigt.

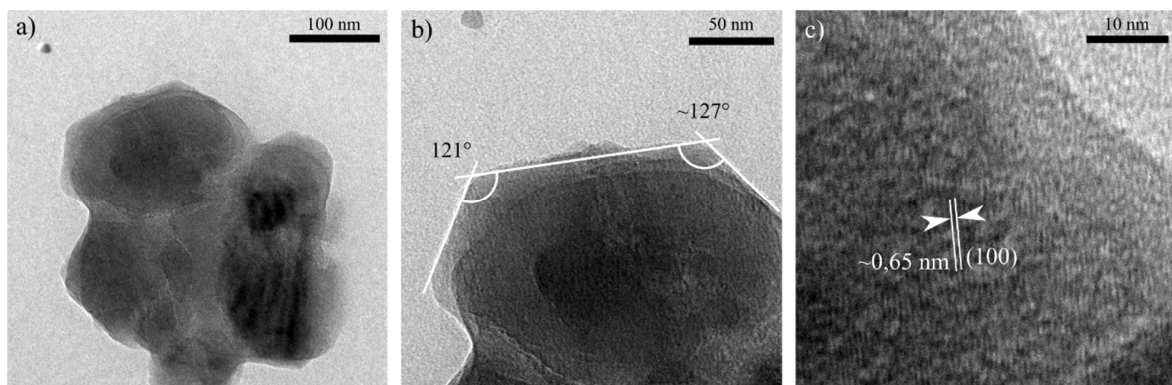


Abbildung 3.32: a) Repräsentative TEM-Aufnahme des HTB-Ti(OH)OF, b) Vergrößerung mit eingezeichneten Winkeln der Kristallitecken, c) Vergrößerung mit Darstellung der (100)-Netzebenenschar.

3.3.2. Ramanspektroskopie

Analog zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ wurde auch eine Pulverprobe des HTB-Ti(OH)OF vermessen. Das zugehörige Ramanspektrum ist in **Abbildung 3.33** dargestellt. Die Literatur beschreibt für die Raumgruppe P6_322 31 aktive Ramanmoden.^[251,252] Die Breite der gemessenen Ramansignale verhindert jedoch eine eindeutige Zuordnung. Offensichtlich ist hingegen der Unterschied zum Ramanspektrum des $\text{TiO}_2(\text{B})$ (vgl. Kapitel 3.2.2.1). Auszuschließen ist an dieser Stelle auch eine Anatasnebenphase.

Die Ramanmessungen bestätigen demnach die röntgenographischen Untersuchungen und belegen die Phasenreinheit des HTB-Ti(OH)OF. Im Unterschied zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ findet sich eine relativ stark ausgeprägte Mode im Bereich von 130 cm^{-1} . Diese ist in den Referenzen zwar angegeben, jedoch im eigentlichen Material nicht sonderlich stark ausgeprägt. Die darauf folgende Mode im Bereich von 200 cm^{-1} ist sowohl im Anatas als auch im $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu finden. Eine eventuelle Nebenphase in Form von Anatas sollte sich durch eine Bande bei 144 cm^{-1} auszeichnen, da dies die intensitätsstärkste Bande des Anatas ist.^[235] Weitere Ramanmoden sind im Bereich von 450 cm^{-1} und 570 cm^{-1} zu beobachten.

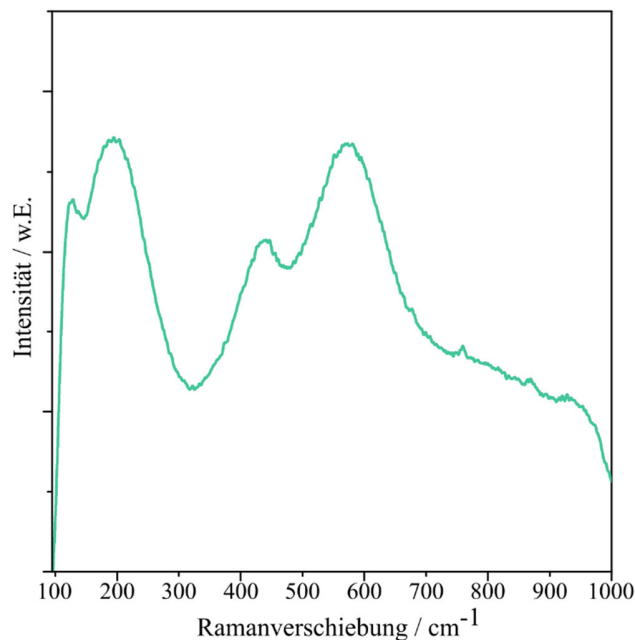


Abbildung 3.33: Ramanspektrum der HTB-Ti(OH)OF-Pulverprobe.

In der Literatur ist keine Referenzmessung für die vorgestellte Modifikation dargestellt, jedoch bestehen Ramanmessungen von isostrukturellen Verbindungen wie $K_{0,3}WO_3$ und $KNbW_2O_9$.^[251,252] Auch diese zeigen die oben angedeutete Abfolge und angedeuteten Intensitätsverhältnisse im Ramanspektrum. Ein direkter Vergleich ist nicht möglich, da die Positionen der Ramanmoden nicht zuletzt auch von den jeweiligen Atommassen abhängen und demnach für Ti(OH)OF deutlich von der Literatur abweichen sollten. An diesem Punkt sei darauf hingewiesen, dass die Berechnung der Ramanmoden in diesem Fall höchstwahrscheinlich der einzige Lösungsansatz sein kann.

3.3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Quantifizierung der Elemente auf Grundlage der XPS-Messungen des HTB-Ti(OH)OF ergibt die in **Tabelle 3.2** dargestellte atomare Zusammensetzung. Unter Berücksichtigung der Elementkonzentrationen kann eine an die Literatur angelehnte Summenformel von $Ti(OH)_{0,8}O_1F_{1,3}$ abgeleitet werden. Diese liegt nah an der bereits publizierten Summenformel von $Ti(OH)_{0,9}O_{0,9}F_{1,2}$.^[185]

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der atomaren Konzentrationen ausgewählter Elemente im Ti(OH)OF.

| Element | F | O | Ti | N | C | B |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|-----|------|-----|
| at% | 26,9 (24,1) | 30,7 | 18,3 | 4,3 | 19,0 | 0,7 |
| SD | 0,4 | 0,4 | 0,7 | 0,2 | 0,4 | 0,4 |
| at% | 35,5 (33,0) | 40,4 (42,0) | 24,1 (25,0) | -- | -- | -- |

Zu berücksichtigen ist, dass zur Sauerstoffquantifizierung in der Summenformel lediglich die Signale des oxidischen und des hydroxidischen Sauerstoffs berechnet wurden. In der Literatur wird beschrieben, dass je Summenformel 0,59 Wassermoleküle vorhanden sind. Die oben gezeigten Ergebnisse der Strukturaufklärung ergeben, dass in diesem Fall ebenfalls 0,66 Wassermoleküle zu erwarten sind.

Im Gegensatz zum $TiO_2(B)$ kann im Falle des Ti(OH)OF auch Bor in geringen Mengen nachgewiesen werden (vgl. Bereich um 200 eV in **Abbildung 3.34**). Wird davon ausgegangen, dass 0,7 at% Bor in Form von $[BF_4]^-$, und nicht in Form von Hydrolyseprodukten vorliegt, so muss die Menge an Fluor um 2,8 at% reduziert werden.

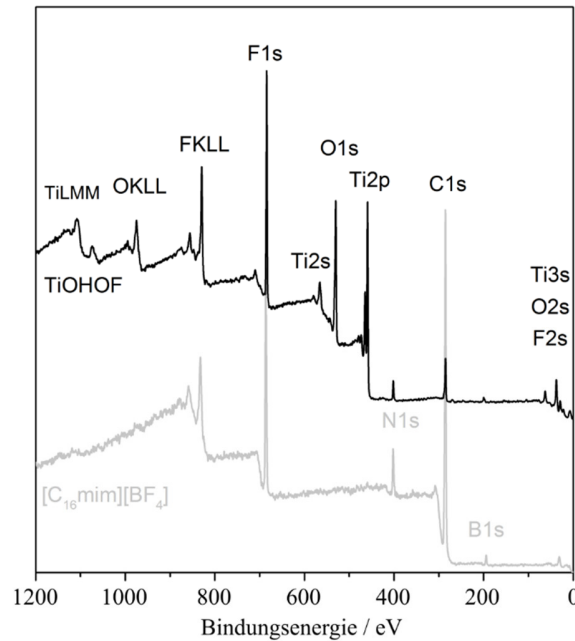


Abbildung 3.34: XPS-Übersichtsspektren der Ti(OH)OF-Pulverprobe und der IL [C₁₆mim][BF₄].

Dennoch ergibt sich ein Fluoranteil von 24,1 at%, welcher nicht auf IL-Rückstände zurückzuführen ist und demnach ähnlich wie beim TiO₂(B) direkt im Material verbleibt. Berücksichtigt werden muss noch der Anteil an Sauerstoff, welcher an Kohlenstoff gebunden ist (vgl. **Abbildung 3.35 c**). Werden die Mengenangaben lediglich auf Ti, O, und F bezogen, so ergeben sich die in der dritten Zeile von **Tabelle 3.2** dargestellten Werte, wobei jene Werte in Klammern die Zusammensetzung der Probe widerspiegeln, in welcher die Reste von [BF₄]⁻ Berücksichtigung finden. Der Ionenquotient aus Ti und (O + F) liegt bei ca. 1/3. Dies entspricht in sehr guter Übereinstimmung der der Literatur entnommenen Summenformel Ti(OH)OF.^[185] Der Fluorgehalt in der Probe ist mit 33 at% ungefähr doppelt so hoch wie im TiO₂(B) (15,4 at%, vgl. Kapitel 3.2.3). Die Verdopplung der Fluorierung im Material ist konsistent mit den vorgestellten röntgenographischen Untersuchungen, welche ebenfalls zeigten, dass bei einer Verdopplung der [BF₄]⁻-Konzentration die Bildung der HTB-Phase gegenüber des TiO₂(B) bevorzugt ist (vgl. Kapitel 3.2.1.3). Die Verdopplung des IL-Anions hat demnach direkten Einfluss auf den Fluorgehalt im Produkt. Bereits das Übersichtsspektrum in **Abbildung 3.34** fällt durch die sehr hohe Intensität des F1s-Signals auf. Zudem kann im Gegensatz zum TiO₂(B) auch Bor bereits im Übersichtsspektrum nachgewiesen werden. Zum

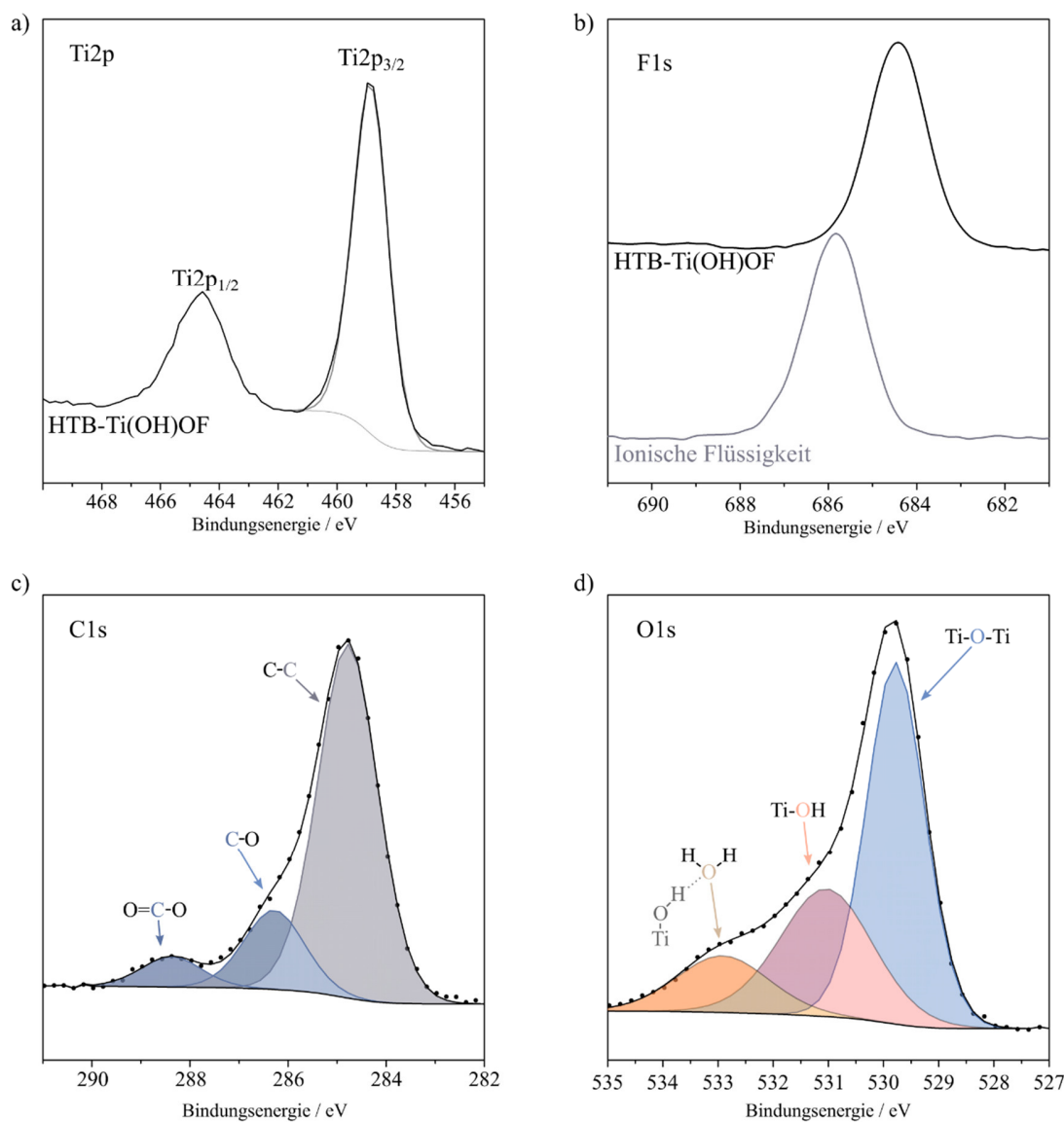


Abbildung 3.35: a) Ti2p-Region der Ti(OH)OF-Probe, b) F1s-Region der Ti(OH)OF-Probe (oben) und [C₁₆mim][BF₄] (unten), c) C1s-Region der Ti(OH)OF-Probe, d) O1s-Region der Ti(OH)OF-Probe.

Vergleich ist hier erneut das Übersichtsspektrum des [C₁₆mim][BF₄] abgebildet. **Abbildung 3.35** stellt neben dem Ti2p- und F1s-Regionen auch die Detailaufnahmen der C1s- und der O1s-Region dar. Wie bereits im TiO₂(B) kann das Ti2p_{3/2} ohne Hinzunahme eines eventuellen Ti³⁺ angepasst werden. Basierend auf der hypothetischen Summenformel ist trotz Fluorierung kein Ti³⁺ zur Wahrung der Elektroneutralität nötig (Ti^{IV} (OH)^{-I} O^{-II} F^{-I}), was somit konsistent zu den dargestellten Daten ist. Die Lage des Ti2p-Signals ist im Vergleich zum TiO₂(B) nahezu konstant (458,9 eV im TiO₂(B), vgl. Kapitel 3.2.3). Die Halbwertsbreite ist jedoch mit 1,42 eV

signifikant gesteigert. Die Aufweitung des Signals könnte auf den höheren Anteil an Fluor im Material zurückgeführt werden. In der Literatur wurde eine Signalposition von 458,9 eV TiOF_2 zugeordnet.^[253] Zudem konnte gezeigt werden, dass die $\text{Ti}2\text{p}$ -Signale für TiF_4 und TiF_3 bei 459,6 eV und 460,4 eV zu messen sind.^[254] Die größere strukturelle Übereinstimmung des HTB- Ti(OH)OF mit TiOF_2 legt die Verschiebung nahe. Da jedoch auch $\text{TiO}_2(\text{B})$ einen hohen Anteil an Fluor aufzeigte, äußert sich die Änderung lediglich in einer signifikanten Verbreiterung. Die Analyse des $\text{C}1\text{s}$ -Signals belegt analog zum $\text{TiO}_2(\text{B})$, dass organische Reste auf der Oberfläche der Probe anhaften.

Das $\text{F}1\text{s}$ -Signal hat eine ähnlich starke Verschiebung im Vergleich zur verwendeten IL, was, wie bereits beschrieben, auf den Einbau des Fluors in das Material zurückzuführen ist. Die Lage ist gegenüber der $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Probe um ca. 0,2 eV auf 684,4 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben.

In der Analyse der $\text{O}1\text{s}$ -Region zeigt sich ein ähnliches Bild, wie im Fall des $\text{TiO}_2(\text{B})$. Neben dem Signal für oxidischen Sauerstoff kann das $\text{O}1\text{s}$ -Signal insgesamt in drei Untersignale unterteilt werden. Wie auch im $\text{TiO}_2(\text{B})$ werden die zwei weiteren Signale für OH-Gruppen bzw. adsorbiertes Wasser zugeordnet. Der Anteil der letzten beiden Komponenten ist im Vergleich zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ deutlich erhöht (ca. 14 % Wasser und 30 % Hydroxid). Auf Grundlage der aus der Literatur stammenden Summenformel muss davon ausgegangen werden, dass OH-Gruppen nicht lediglich an der Oberfläche der Partikel zu finden sind, sondern ebenfalls Bestandteil der Kristallstruktur sind. Zudem legt die Strukturaufklärung auf Grundlage der Röntgendiffraktion eine Besetzung der Kanäle mit Wasser nahe. In jedem Fall muss aber auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass Anteile, wie auch schon beim $\text{TiO}_2(\text{B})$, auf an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff zurückzuführen sind.

Auffällig ist, dass die Lage der $\text{Ti}2\text{p}$ -Signale in den beiden Proben annähernd identisch ist, die Lagen der $\text{O}1\text{s}$ -Signale jedoch nicht. Im Fall des HTB- Ti(OH)OF ist dieses Signal um 0,3 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Im Fall von OH-Gruppen konnte gezeigt werden, dass das $\text{O}1\text{s}$ -Signal verbrückender OH-Gruppen gegenüber dem terminaler um ca. 1,2 eV zu geringeren Bindungsenergien verschoben ist. Betrachtet wurde in diesen Untersuchungen die Rutilmodifikation.^[255] Die Koordination des betrachteten Elements hat demnach den

erwarteten Einfluss auf die Bindungsenergie der 1s-Elektronen. Die beschriebene Verschiebung könnte demnach ein Resultat der Änderung der Sauerstoffkoordination von Zwei-, Drei- und Vierfachkoordination im $\text{TiO}_2(\text{B})$ zur zweifachen Koordination im $\text{HTB-Ti}(\text{OH})\text{OF}$ sein. Für kovalente C-C-Bindungen konnte ebenfalls eine Verschiebung abhängig von der Koordinationszahl der Atome beobachtet werden.^[256]

3.3.4. Thermogravimetrische Analyse

Abbildung 3.36 fasst die TG-Analyse des $\text{HTB-Ti}(\text{OH})\text{OF}$ und das Desorptionsverhalten ausgewählter Massefragmente zusammen. Über einen Temperaturbereich von bis zu $700\text{ }^\circ\text{C}$ kann ein Masseverlust von ca. 40 % festgestellt werden. Dieser Anteil ist deutlich höher als bei den oben gezeigten Titanoxidproben (vgl. Kapitel 3.2.4). Übereinstimmend hingegen ist die Zersetzungstemperatur. Bei ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einem finalen Masseverlust von annähernd 15 %. Wie auch bei den oben vorgestellten Proben kommt es im Bereich bis ca. $350\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem annähernd linear verlaufenden Masseverlust.

Die zugehörigen MS-Daten in **Abbildung 3.36 b)** legen dar, dass Wasser und OH-Ionen ($m/z = 18$ und 17) in diesem Bereich die Probe verlassen. Hinzu kommt die Pyrolyse verbliebener IL-Reste, was durch das Fragment mit $m/z = 44$ (CO_2^+) belegt wird. Ein erster

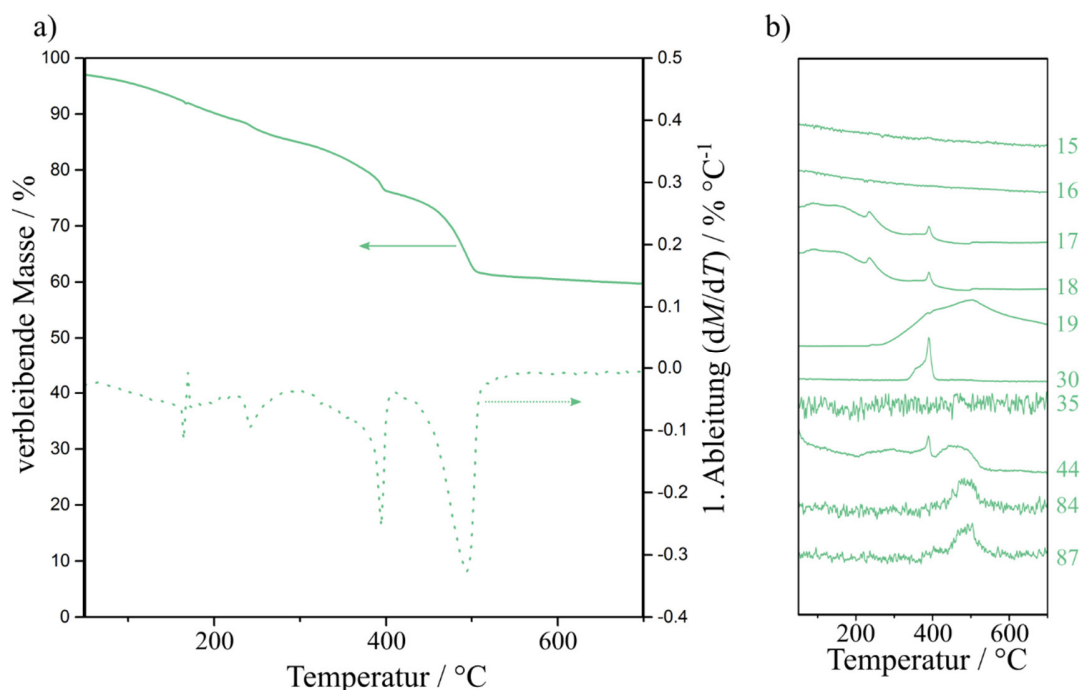


Abbildung 3.36: a) TG-Analyse und des $\text{HTB-Ti}(\text{OH})\text{OF}$, b) MS-Signale für ausgewählte m/z -Verhältnisse des $\text{HTB-Ti}(\text{OH})\text{OF}$.

jäger Abfall in der Massenabnahme (siehe 1. Ableitung) zeigt sich bei ca. 400 °C. Diese Temperaturen sind auch in den MS-Signalen 17, 18 30 und 44 zu finden. Besonderes Augenmerk sollte auf $m/z = 30$ gelegt werden. Das Profil des MS-Signals ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Charakteristik der 1. Ableitung der Massenänderung. Dieses Verhältnis aus Ladung und Fragmentmasse kann mehrere Fragmente repräsentieren. So weisen $C_2H_6^+$, CH_2O^+ , NO^+ , $N_2H_2^+$ oder $CH_2NH_2^+$ das gleiche m/z auf. BF^+ zeigt ebenfalls ein m/z von 30 auf und ist in Übereinstimmung mit den Zersetzungstemperaturen der reinen IL. Diese Zersetzung wird durch die Signale $m/z = 84$ und 87 bestätigt (vgl. Kapitel 3.2.4 $m/z = 84$ für BF_3O^+ , $m/z = 87$ für BF_4^+). $m/z = 17$ und 18 verlaufen parallel, $m/z = 19$ hingegen zeigt einen gänzlich anderen Verlauf, was die oben aufgestellte Theorie der Fluorzugehörigkeit weiter belegt. Demnach kommt es während der Zersetzung des HTB-Ti(OH)OF auch zur Freisetzung von Fluor - äquivalent zur $TiO_2(B)$ -Probe. Ebenfalls ist die finale Zersetzungstemperatur annähernd übereinstimmend mit der Temperatur des oben beschriebenen $TiO_2(B)$ und den oben angegebenen Literaturwerten (vgl. **Abbildung 3.29**). Dies wiederum deutet auf die Spaltung der Ti-F-Bindung zweifach koordinierter Anionen hin. Im HTB-Ti(OH)OF sind kristallographisch gesehen lediglich zweifach koordinierte Anionenplätze vorhanden. Diese unterteilen sich zwar in apikale und äquatoriale Positionen im TiA_6 -Oktaeder, doch sind keine

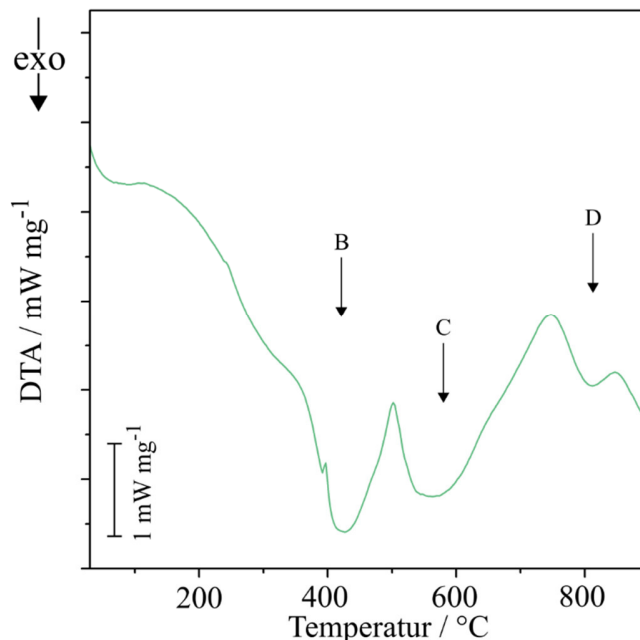


Abbildung 3.37: DTA-Messung der HTB-Ti(OH)OF im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900 °C.

höheren Anionenkoordinationen vorhanden.^[192] Ein Vergleich der verschiedenen Verläufe von $m/z = 35$ legt offen, dass, wie oben bereits angedeutet, die Chlor-Reste ausschließlich aus IL-Rückständen stammen. Im HTB-Ti(OH)OF kann kein Cl^- nachgewiesen werden. Eventuelle Reste des TiCl_4 scheinen daher nicht in der Probe zu verbleiben.

Auf Basis der oben dargelegten Ergebnisse der XPS und Röntgenstrukturanalytik sind die mehrstufigen Prozesse für $m/z = 17$ und 18 nachvollziehbar, sofern diese zum einen die Desorption von adsorbiertem Wasser und zum anderen die Extraktion des Wassers aus den Kanälen beschreiben. Folgerichtig korreliert das letzte Maximum im Verlauf für $m/z = 17$ und 18 bei ca. $400\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Einsetzen der Fluordetektion und damit mit dem hypothetischen Strukturzusammenbruch. Analog zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ wurden DTA-Messungen für das HTB-Ti(OH)OF durchgeführt. In **Abbildung 3.37** ist der Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. In Konsistenz zu den $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Messungen wurden die Bezeichnungen **B**, **C** und **D** beibehalten, obwohl die mit **A** gekennzeichnete Region des Schmelzprozesses der ILs nicht nachweisbar ist. Auffällig ist, dass lediglich eine Zersetzung der ILs in der DTA nachgewiesen werden kann. Unter Berücksichtigung der verwendeten ILs ($[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{BF}_4]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$) und den eingangs dargestellten thermischen Stabilitäten der verschiedenen ILs ist erkennbar, dass die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen der beiden ILs zu dicht beieinander liegen, um diese aufzulösen, wie bei $[\text{BF}_4]^-$ - bzw. des chloridbasierten ILs der Fall war. Ausgehend von der postanalytischen Röntgendiffraktion (s. **Anhang Abbildung 6.7**) muss festgehalten werden, dass die Hauptphase durch Rutil repräsentiert wird. Als Nebenphasen können Anatas und geringste Mengen des ursprünglichen HTB-Ti(OH)OF nachgewiesen werden. Dementsprechend scheint auch hier die Phasenumlagerung über Anatas (**C**) hin zum Rutil (**D**) zu verlaufen. Im Gegensatz zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ ist die Transformation jedoch fast abgeschlossen, was auch in der DTA als Rückgang des exothermen Signals auszumachen ist (**D**). Zusammenfassend ist demnach festzuhalten, dass es analog zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ auch im dargelegten Fall zu einem Strukturzusammenbruch nach thermisch induzierter Fluorextraktion kommt.

3.4. An den Grenzen des Koordinatensystems

Einen Sonderfall der vorgestellten IL-Mischungen stellen die Grenzen des Koordinatensystems dar. Im Unterschied zum zweidimensionalen Feld *innerhalb* des Koordinatensystems,

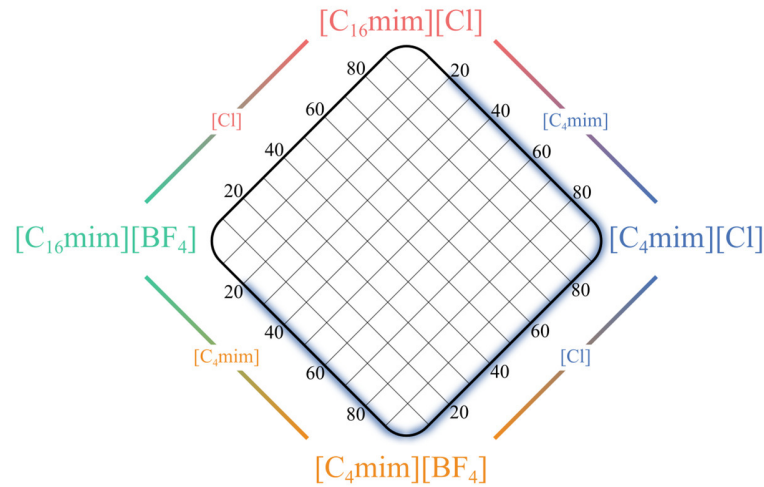


Abbildung 3.38: Schematische Darstellung der systematischen Variationen der IL-Zusammensetzungen in diesem Unterkapitel. Die blau hervorgehobenen Bereiche charakterisieren IL-Mischungen mit jeweils nur einem Anion oder einem Kation.

lassen sich die Mischung in den Bereichen der Ränder in Anlehnung an Kapitel 2.1.2 nicht als $[K1][K2][A1][A2]$ beschreiben, sondern lediglich als Kombinationen aus einem Kation mit zwei Anionen ($[K][A1][A2]$) oder zwei Kationen mit lediglich einem Anion ($[K1][K2][A]$). Die Bereiche des Koordinatensystems sind schematisch in **Abbildung 3.38** in Blau hervorgehoben. Auf Grund der hohen Viskosität der IL-Mischungen, welche lediglich aus $[C_{16}mim]^+$ -basierenden ILs bestehen, konnte diese Reihe nicht realisiert werden.

Der Einfluss der Anionenkonzentrationsvariation auf die Zusammensetzung des Produkts bei der ausschließlichen Verwendung von $[C_4mim]^+$ ist in **Abbildung 3.39** zusammengefasst. Ausgehend von reinem $[C_4mim][BF_4]$, welches zu einer Mischung aus Anatas und $TiO_2(B)$ führt (vgl. **Abbildung 3.39 G**), nimmt der Anteil an $TiO_2(B)$ in der Mischung bis zu einem Gehalt von 30 mol% $[Cl]^-$ zu. Eine weitere Steigerung der $[BF_4]^-$ -Konzentration führt jedoch nicht zu einem Anstieg des $TiO_2(B)$ -Anteils. Bis zu einer Konzentration von 50 mol% $[BF_4]^-$ nimmt der Anteil an Anatas in der Mischung wieder zu. Die Verwendung von ausschließlich $[C_4mim][Cl]$ resultiert zu einer Mischung aus Anatas und Rutil (vgl. **Abbildung 3.39 A**). Wie bereits erläutert, ist es in dieser Messreihe nicht möglich, $TiO_2(B)$ als Hauptphase, bzw. als alleinige vorliegende Phase, zu identifizieren. Der Mangel an $[C_{16}mim]^+$ unterbindet die Phasenbildung. Die alleinige Präsenz des $[BF_4]^-$ kann, wie auch schon in den vorhergehenden Ergebnissen, nur zur einer partiellen $TiO_2(B)$ -Bildung führen. Die Ausbildung der mizellaren

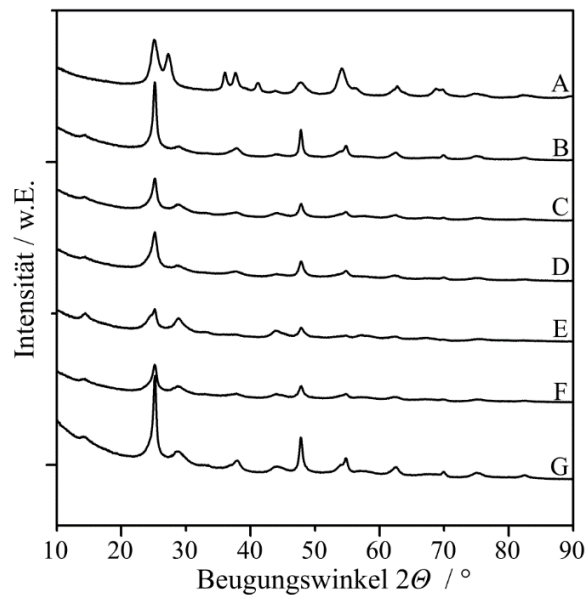


Abbildung 3.39: Pulverröntgendiffraktogramme der erhaltenen Titanoxidproben für die IL-Zusammensetzung $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]_{1-x}[\text{Cl}]_x$; **A** 100 mol% $[\text{Cl}]^-$, **B** 50 mol% $[\text{Cl}]^-$, **C** 40 mol% $[\text{Cl}]^-$, **D** 30 mol% $[\text{Cl}]^-$, **E** 20 mol% $[\text{Cl}]^-$, **F** 10 mol% $[\text{Cl}]^-$, **G** 0 mol% $[\text{Cl}]^-$

Strukturen muss gefördert werden, um ein phasenreines Produkt zu erhalten. **Abbildung 3.40** stellt die Abhängigkeit der synthetisierten Phasen von der Kationenzusammensetzung für den Fall des $[\text{BF}_4]^-$ als alleiniges Anion dar. Ausgehend von der zuvor beschriebenen Mischung aus Anatas und $\text{TiO}_2(\text{B})$, welche auf der ausschließlichen Verwendung von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ basiert, zeigt sich, dass sich durch die Zugabe von $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ bereits in einer Konzentration von 10 mol% eindeutig die charakteristischen Reflexe der vorgestellten HTB-Modifikation auffinden lassen. Zusätzlich finden sich Anatas und $\text{TiO}_2(\text{B})$ in dieser Probe. Durch eine weitere Steigerung der $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ -Konzentration wird lediglich HTB-Ti(OH)OF gebildet. Eine erneute Erhöhung der Konzentration an $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ hingegen steigert den Anteil an Anatas in der Mischung. Dieser Aspekt sollte auf den Anstieg der Viskosität der Mischung zurückzuführen sein, wie in Kapitel 3.2.1.3 dargestellt. Wie einleitend in Kapitel 2.2.3.2 erwähnt, konnte die Arbeitsgruppe um Markus Antonietti im Jahr 2003 darlegen, dass beim Einsatz von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ Anataspartikel gewonnen werden. Hierbei lag das eingestellte Verhältnis aus TiCl_4 und Wasser im Bereich der hier präsentierten Synthesen. Die Menge an verwendeten ILs war dagegen höher. Hierdurch wird die Reaktion bei einer höheren Viskosität durchgeführt, was zur Unterdrückung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ geführt haben mag. Weitaus größeren

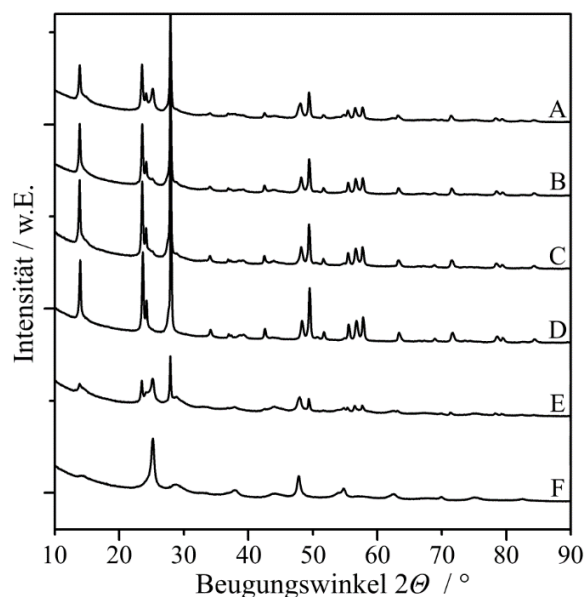


Abbildung 3.40: Pulverröntgendiffraktogramme der erhaltenen Titanoxidproben für die IL-Zusammensetzung $[\text{C}_4\text{mim}]_{1-x}[\text{C}_{16}\text{mim}]_x[\text{BF}_4]$; **A** 50 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$, **B** 40 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$, **C** 30 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$, **D** 20 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$, **E** 10 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$, **F** 0 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$.

Einfluss sollte zudem die geringere Temperatur haben. Es konnte gezeigt werden, dass die Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$ stark von der Temperatur und Alkylkettenlänge des Kations abhängig ist.^[257] Dieser Aspekt erklärt die Diskrepanz zwischen dieser Arbeit und der vorgestellten Publikation der Arbeitsgruppe um Markus Antonietti. Durch die erhöhte Temperatur kommt es zu einer bevorzugten Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$ und somit zu einer gesteigerten Fluorfreisetzung. Dies begünstigt die Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$. Neben dem bereits aufgezeigten Aspekt der Mizellbildung auf Basis der längeren Alkylketten wird durch diese auch die Hydrolyse begünstigt, wie in der Literatur beschrieben.^[257] Dies ist ein weiteres Indiz dafür, warum die Präsenz der langkettigen Kationen die Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ begünstigt.

Obwohl die absolute Konzentration an $[\text{BF}_4]^-$ in dieser Messreihe konstant bleibt, ist doch eine Variation der Phasenzusammensetzung zu verzeichnen. Vor allem die Diffraktogramme **D-F** in **Abbildung 3.40** zeigen ähnliches Verhalten, wie durch die Variation der Anionenkonzentration hervorgerufen wurde. Mit steigender $[\text{BF}_4]^-$ -Konzentration kam es zur Phasenumlagerung von Anatas über $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$. Genau dieses Verhalten ist nun auch durch die Variation der $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ -Konzentration beobachtbar. Grundlage können zwei unterschiedliche Aspekte sein. Zum einen kommt es durch den Anstieg an $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ zu einem

höheren Anteil an „freien“ $[\text{BF}_4]^-$, da diese schwächer an die langkettigen ILs koordinieren und so vermehrt für die Reaktion mit Wasser zur Verfügung stehen, was die erhöhte Fluorierung der Titanverbindung nach sich zieht. Der zweite Aspekt, welcher berücksichtigt werden muss, ist die beobachtete Mizellbildung. Wie bereits oben beschrieben, kann es zu lokalen Konzentrationserhöhungen der $[\text{BF}_4]^-$ kommen. Die effektive Konzentration im Reaktionsgemisch ist lokal so hoch, dass direkt HTB-Ti(OH)OF gebildet wird. Dies erklärt, warum in dieser Messreihe die Zusammensetzung von $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{Anatas}$ direkt in $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{HTB-Ti(OH)OF}$ übergeht und $\text{TiO}_2(\text{B})$ nicht phasenrein synthetisiert werden kann. Die Ausbildung der geordneten Mizellstruktur konnte als annähernd instantan nachgewiesen werden. Demnach kann die Konzentration des $[\text{BF}_4]^-$ über den Effekt der schwächeren Koordination alleine nicht so genau eingestellt werden, dass $\text{TiO}_2(\text{B})$ phasenrein gebildet wird.

Abbildung 3.41 beschreibt den Einfluss variierender Kationenzusammensetzung in $[\text{BF}_4]^-$ -freien ILs. In diesen Versuchen kamen dementsprechend lediglich $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ und $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{Cl}]$ zum Einsatz. Aus den Diffraktogrammen ist ersichtlich, dass in jedem Fall eine Mischung aus Rutil und Anatas erhalten wird. Graph B zeigt die Zusammensetzung, welche bereits in Kapitel 3.2.1.3 vorgestellt wurde und die Verwendung der 7:3-Kationenmischung

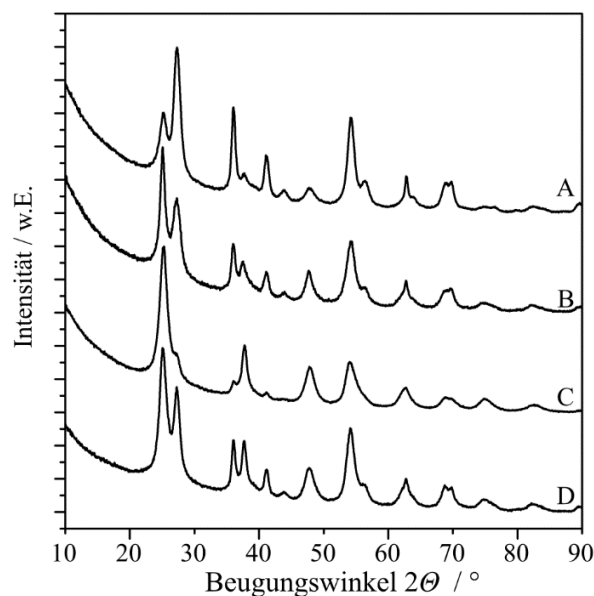


Abbildung 3.41: Pulverröntgendiffraktogramme der erhaltenen Titanoxidproben für die IL-Zusammensetzung $[\text{C}_4\text{mim}]_{1-x}[\text{C}_{16}\text{mim}]_x[\text{Cl}]$; **A** 50 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$, **B** 30 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$, **C** 10 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$, **D** 0 mol% $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$.

beschreibt. Die Anteile an Rutil und Anatas zeigen direkte Beeinflussung durch die Variation der Kationenzusammensetzung. Jeweils um 20 mol% wird die Konzentration des $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ von **A** über **B** zu **C** gesenkt. Augenscheinlich wird entsprechend auch der Anteil an Rutil in der Mischung gesenkt. Für den $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ -freien Fall wird ein erhöhter Anteil an Rutil gefunden. Die oben zusammengefassten Ergebnisse legen nahe, dass auf Grund des Ausbleibens eventueller mizellarer Strukturen ein Vergleich mit dem Rest der Reihe nicht möglich ist. Festzuhalten ist, dass über die vorgestellte Messreihe lediglich Anatas und Rutil synthetisiert werden können und dass, sofern eine Mischung aus ILs verwendet wird, die Menge an Rutil mit dem Anteil an $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ skaliert. In der Literatur konnte bereits gezeigt werden, dass Mischungen aus Rutil und Anatas ebenfalls durch die Konzentration von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Br}]$ variiert werden können. Es wurde argumentiert, dass Rutil durch Oberflächenbelegung des Kations bevorzugt wird.^[121,122] Der strukturgebende Effekt soll bei langkettigen alkylimidazoliumbasierten Kationen stärker ausgeprägt sein, was die direkte Abhängigkeit der Rutilbildung von der $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ -Konzentration bestärkt.^[122]

Demnach könnte der Anstieg an $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ durch selektive Oberflächenbelegung die Bildung des Rutils begünstigen. Dies erklärt jedoch nicht den relativ hohen Anteil an Rutil in der $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ -freien Synthese. Wie bereits angedeutet, muss dieses System unter gänzlich anderen Gesichtspunkten betrachtet werden. Generell ist der hohe Anteil an Rutil in dieser Mischung nicht verwunderlich. In der Literatur wurde gezeigt, dass durch die Verwendung von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ ebenfalls phasenreine Rutilproben synthetisiert werden können. Jedoch ist die Temperatur in dieser Publikation deutlich geringer als in den in dieser Arbeit präsentierten Ansätzen.^[120]

3.5. Ionenvariation ohne IL-Variation

Die dargestellten Variationen der Ionenzusammensetzung sind lediglich auf unterschiedliche Kombinationen der vier verwendeten ILs zurückzuführen. Um die Konzentrationen der Kationen im Verhältnis zur Titanverbindung konstant zu halten, wurden weitere Anionenvariationen durch die Zugabe von Lithiumsalzen durchgeführt. Auf diese Weise können auch Werte erzielt werden, welche „außerhalb“ des Koordinatensystems liegen. **Abbildung 3.42** zeigt die Messreihe, welche durch Zugabe von LiF generiert wurde. Durch hohe Anteile an

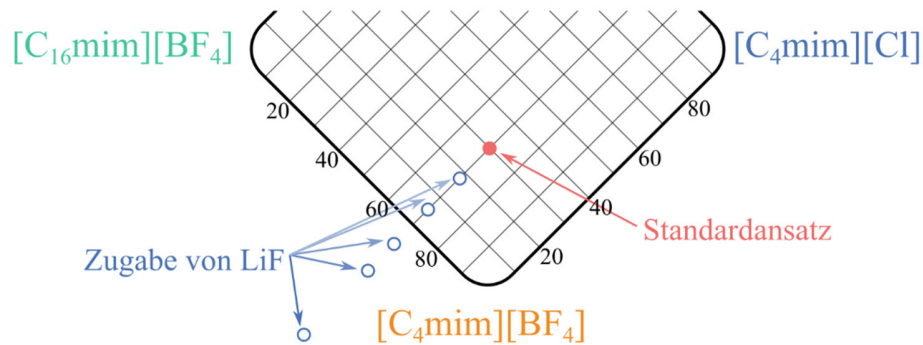


Abbildung 3.42: Schematische Darstellung der Ionenkonzentration auf Grundlage der LiF-Zufuhr unter sonstigen Standardsynthesebedingungen im relevanten Ausschnitt des Koordinatensystems.

LiF bis hin zu 3 mmol, konnten virtuelle Anteile an Fluor erhalten werden, welche außerhalb des Koordinatensystems liegen (bezogen auf die Standard IL-Stoffmenge von 3,85 mmol).

Abbildung 3.43 zeigt die zu der Messreihe gehörigen Diffraktogramme. Von unten nach oben nimmt die zugegebene Menge an LiF im System von 0,5 mmol bis hin zu 3 mmol zu. Für die geringste Menge an LiF ist zu erkennen, dass HTB-Ti(OH)OF als Reinsubstanz vorliegt (vgl. **Abbildung 3.43 E**). Durch die Zugabe von 0,5 mmol LiF konnte der Anteil von Fluor gesteigert werden. Setzt man lediglich eine einfache Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$ der standardmäßig vorhandenen ILs voraus, so würde die Fluor-Stoffmenge bereits bei 3,19 mmol liegen. Bezogen auf die eigentliche Standardstoffmenge der ILs von 3,85 mmol würde dies einem theoretischen Anteil von 82 mol% entsprechen. Im Vergleich zu den rein IL-basierten Versuchen ist dies in sehr gute Übereinstimmung. Hier wurde HTB-Ti(OH)OF ab einer Konzentration von 90 mol% mit geringsten Mengen $\text{TiO}_2(\text{B})$ gefunden. Die leichte Diskrepanz kann mit der abgeschätzten Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$ erklärt werden. Auffällig ist, dass mit weiterem Anstieg des LiF-Gehalts Anatas gebildet wird (vgl. violettes Sternchen in **B, C** und **D**). Zudem verliert der (002)-Reflex bei ca. $23,5^\circ 2\theta$ über die gesamte Messreihe an Intensität. Ähnlich verhält es sich bei den anderen charakteristischen Reflexen $(2\bar{1}0)$, (102) und (200) bei ca. $24,1^\circ$, $27,5^\circ$ und ca. $28^\circ 2\theta$. Dies lässt auf einen Rückgang des Ti(OH)OF-Anteils schließen. Neben der beschriebenen Bildung des Anatas (sichtbar auf Grund des (101)-Reflexes bei ca. $25,3^\circ 2\theta$), zeigt sich ab einer LiF-Stoffmenge von 1,5 mmol ein Reflex im Bereich von $23,9^\circ 2\theta$, welcher zunächst zwischen dem (002)-Reflex und dem $(2\bar{1}0)$ -Reflex

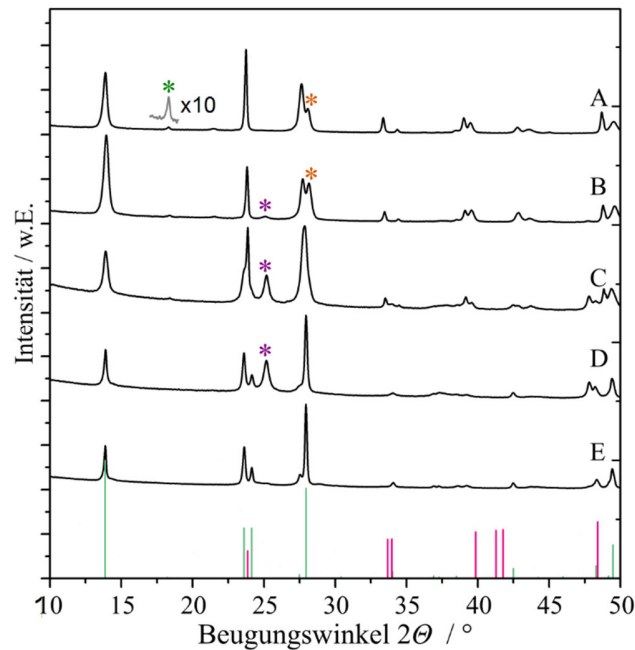


Abbildung 3.43: Pulverröntgendiffraktogramme der erhaltenen Proben für die Standard-IL-Zusammensetzung mit LiF-Additiv; **A** 3 mmol LiF, **B** 2 mmol LiF, **C** 1,5 mmol LiF, **D** 1 mmol LiF, **E** 0,5 mmol LiF. Die Referenzlinien repräsentieren die HTB-Modifikation (grün) und TiOF₂ (magenta).^[188,258] Die Sternchen repräsentieren Lithiumtitanat (grün)^[261], Anatas (violett) und eine nicht identifizierbare Phase (orange)^[259-261].

des Ti(OH)OF entsteht und ab einer Stoffmenge von 2 mmol LiF separiert vorliegt. Damit einher geht das Wachstum eines zusätzlichen Reflexes im Bereich von $28,0^\circ 2\theta$, sodass das vormals sehr scharfe Signal in zwei unterschiedliche Reflexe übergeht (mit orangem Sternchen gekennzeichnet). Diese Ergebnisse legen die Bildung einer zusätzlichen Phase nahe, welche auf der Grundlage hoher Lithium- oder Fluorkonzentrationen basiert. Ein Vergleich mit Literaturdatenbanken deutet darauf hin, dass es sich bei dem Reflex im Bereich von $23,9^\circ 2\theta$ um den (100)-Reflex des TiOF₂ handelt.^[188,258] Gestützt wird diese Hypothese durch den Intensitätsanstieg im Bereich von $33,5^\circ 2\theta$, welcher dem (100)-Reflex des kubischen TiOF₂ oder dem (104)-Reflex und dem (2 $\bar{1}$ 0)-Reflex des hexagonalen TiOF₂ entspricht. Die Tatsache, dass in Diffraktogramm **A** lediglich ein Reflex auszumachen ist, legt nahe, dass es sich um die kubische Modifikation handeln sollte. Jedoch zeigt vor allem Diffraktogramm **C** als Übergang eine höhere Anzahl an Reflexen, was die hexagonale Phase nicht gänzlich ausschließen lässt. Diese Hypothese berücksichtigt jedoch nicht die Steigerung der Intensität im Bereich von $28,0^\circ 2\theta$. Eine Vielzahl an Verbindungen könnte für die Generierung dieses Reflexes verantwortlich sein. Vor allem Lithiumtitanate, -borate oder Titanoxifluoride mit

Rutilstruktur weisen Reflexe in diesem Bereich auf.^[259-261] Die Vergrößerung im Bereich um $18^\circ 2\theta$ für den höchsten Anteil an LiF belegt zudem, dass sich Lithiumtitanate gebildet zu haben scheinen (mit grünem Sternchen gekennzeichnet).^[261] Demnach zeigt Lithium in der Reaktionslösung größeren Einfluss auf die Produktbildung als angenommen. Wie auch schon im Fall der ILs hat die Konzentration an Fluoridionen in der Reaktionslösung direkten Einfluss auf den Fluorgehalt im Produkt. Durch die Steigerung des Fluorgehaltes mittels LiF konnte zumindest als Nebenphase TiOF_2 gebildet werden und damit der Fluorgehalt gegenüber Ti(OH)OF gesteigert werden.

3.6. Theoretische Berechnungen

Die dargestellten experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass die ILs in den ersten Momenten der Reaktionen bereits entscheidenden Einfluss auf die Phasenbildung der verschiedenen Modifikationen nehmen. Da sich ein experimenteller Nachweis dieser Effekte in dem gewählten System und der notwendigen Zeitskala äußerst schwierig gestaltet, wurde diese Arbeit von drei theoretischen Arbeitsgruppen unterstützt. Dr. Stefan Zahn von der Friedrich-Schiller-Universität Jena führte Stabilitätsrechnungen einzelner Titancluster durch (vgl. Kapitel 3.6.1), die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Barbara Kirchner vom Mulliken Center der theoretischen Chemie der rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn analysierte die Wechselwirkungen der verschiedenen Reaktionspartner in der Reaktionsmischung auf Basis von *ab-initio*-molekulardynamischen Rechnungen (vgl. Kapitel 3.6.2), und die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Doreen Mollenhauer von der Justus-Liebig-Universität Gießen konnte Stabilitätsrechnungen für die Fluorierung im Festkörper realisieren (vgl. Kapitel 3.6.3).

3.6.1. Stabilitäten verschiedener Titanverbindungen

Zur Evaluierung der Stabilitäten wurden verschiedene Ansätze untersucht. Zum einen wurden die Wechselwirkungen des Titanvorläufers mit den ILs untersucht. Zum anderen wurde das zur Reaktion unabdingbare Wasser zu diesen Systemen hinzugefügt. Detaillierte Grundlagen der Berechnung sind in Kapitel 6.5 dargestellt.

Zusammenfassend kann aus diesen Rechnungen festgehalten werden, dass ohne Wasser eine oktaedrische Umgebung der Ti-Atome energetisch nicht bevorzugt ist, und zwar ungeachtet des Liganden. Sowohl eine Koordination von zusätzlichen Chloridionen, als auch eine Koordination von $[\text{BF}_4]^-$ scheint ohne Wasser unwahrscheinlich (vgl. **Tabelle 3.3**). Die Koordination

eines Fluoridions hingegen würde eine oktaedrische Umgebung bevorzugen. Im Fall des Hinzufügens von Wasser zu dem betrachteten System kann berechnet werden, dass die an die Ti-Atome koordinierten Chloridionen durch Fluorid abgelöst werden können (vgl. **Tabelle 3.4** und **Tabelle 3.5**). Hydroxidionen hingegen zeichnen sich durch eine stärkere Bindung sowohl an das Ti^{4+} , als auch an das B^{3+} aus. Diese Tatsache zeigt zum einen die in Kapitel 3.2.2 beobachtete Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$, zum anderen aber auch die zwingend zur Oxidbildung benötigte Hydrolyse des TiCl_4 . Zudem konnte berechnet werden, dass eine Monoaddition eines Fluorid- oder Hydroxidions an einen $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -Cluster exergonisch ist und ein bereits an das Ti^{4+} koordiniertes Fluoridion nur noch schwer durch OH^- verdrängt werden kann. Bei steigender Koordinationszahl des Ti^{4+} wird eine Fluorierung immer wahrscheinlicher, da die Koordination des OH^- an B^{3+} in dem Fall bevorzugt erscheint. Am wahrscheinlichsten bleibt jedoch die Einfach-Fluorierung. Energetisch gesehen ist es unwahrscheinlich, dass ein Ti^{4+} von zwei oder mehr Fluoridionen umgeben ist. $[\text{BF}_4]^-$ wirkt demnach zum einen als Fluorquelle und zum anderen als Hydroxidfänger. Die Blockierung der durch Fluor belegten Koordinationsposition könnte Grundlage der Ausbildung der Schichtstruktur sein, sofern die beschriebene Position die der O_{br} -Position (vgl. 2.2.2) darstellt, da die Hydrolyse und demnach die Kondensation in diesen Bereichen gehemmt ist.

Tabelle 3.3: Reaktionsenergie ΔE und freie Reaktionsenthalpie ΔG in kJ mol^{-1} bei 370 K für die dargestellten Reaktionen in einem wasserfreien System.

| Reaktion | ΔE | ΔG | Reaktion | ΔE | ΔG |
|--|------------|------------|---|------------|------------|
| $[\text{TiCl}_4] + \text{Cl}^- \longrightarrow [\text{TiCl}_5]^-$ | -44,2 | 0,4 | $[\text{TiF}_4] + 2\text{F}^- \longrightarrow [\text{TiF}_6]^{2-}$ | -260,4 | -162,2 |
| $[\text{TiCl}_4] + 2\text{Cl}^- \longrightarrow [\text{TiCl}_6]^{2-}$ | -67,4 | 25,1 | $[\text{TiF}_5] + \text{F}^- \longrightarrow [\text{TiF}_6]^{2-}$ | -93,2 | -45,1 |
| $[\text{TiCl}_5] + \text{Cl}^- \longrightarrow [\text{TiCl}_6]^{2-}$ | -23,2 | 24,7 | | | |
| | | | $[\text{TiCl}_4] + \text{F}^- \longrightarrow [\text{TiCl}_4\text{F}]^-$ | -169,9 | -122,9 |
| $[\text{TiCl}_4] + \text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{TiCl}_4\text{BF}_4]^-$ | -19,5 | 50,7 | $[\text{TiCl}_4] + 2\text{F}^- \longrightarrow [\text{TiCl}_4\text{F}_2]^{2-}$ | -315,4 | -218,7 |
| $[\text{TiCl}_4] + 2\text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{TiCl}_4(\text{BF}_4)_2]^{2-}$ | -23,4 | 100,0 | $[\text{TiCl}_5] + \text{F}^- \longrightarrow [\text{TiCl}_5\text{F}]^{2-}$ | -148,0 | -97,9 |
| $[\text{TiCl}_5] + \text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{TiCl}_5\text{BF}_4]^{2-}$ | -12,0 | 62,5 | | | |
| $[\text{TiCl}_4] + 2\text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{TiCl}_2(\text{BF}_4)_2] + 2\text{Cl}^-$ | 160,6 | 203,6 | $2\text{BF}_3 \longrightarrow \text{B}_2\text{F}_6$ | 61,3 | 130,2 |
| | | | $[\text{TiCl}_4] + \text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{TiCl}_4\text{F}]^- + \text{BF}_3$ | 23,7 | 20,6 |
| $2[\text{TiCl}_4] + 2\text{Cl}^- \longrightarrow [\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ | -106,9 | 60,2 | $[\text{TiCl}_4] + 2\text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{TiCl}_4\text{F}_2]^{2-} + 2\text{BF}_3$ | 71,7 | 68,4 |
| $2[\text{TiCl}_4] + \text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{Ti}_2\text{Cl}_8\text{BF}_4]^-$ | -6,3 | 129,9 | $[\text{TiCl}_4] + \text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{TiF}_4]^- + \text{BCl}_4^-$ | 113,8 | 106,3 |
| $[\text{TiF}_4] + \text{F}^- \longrightarrow [\text{TiF}_5]^-$ | -167,2 | -117,1 | $[\text{TiCl}_4] + 2\text{BF}_4^- + 2\text{Cl}^- \longrightarrow [\text{TiCl}_4\text{F}_2]^{2-} + 2\text{BClF}_3^-$ | -17,3 | 70,1 |

Tabelle 3.4: Reaktionsenergie ΔE und freie Reaktionsenthalpie ΔG in kJ mol^{-1} bei 370 K für die dargestellten Reaktionen nach Wasserzugabe. Wasserkoordination an die jeweiligen Ionen.

| Reaktion | ΔE | ΔG | Reaktion | ΔE | ΔG |
|---|------------|------------|--|------------|------------|
| $[\text{TiCl}_4] + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{TiCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ | -43,3 | 21,1 | $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}_3\text{O}^+(\text{l})$ | 91,3 | 162,1 |
| $[\text{TiCl}_4] + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{TiCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ | -101,8 | 30,6 | $\text{BF}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{BF}_3(\text{OH})^- + \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+(\text{l})$ | 124,4 | 150,9 |

Tabelle 3.5: Reaktionsenergie ΔE und freie Reaktionsenthalpie ΔG in kJ mol^{-1} bei 370 K für die dargestellten Reaktionen nach Wasserzugabe. Anionenkoordination an die jeweiligen Ionen.

| Reaktion | ΔE | ΔG | Reaktion | ΔE | ΔG |
|---|------------|------------|--|------------|------------|
| $[\text{TiCl}_4] + 4\text{F}^- \longrightarrow \text{TiF}_4 + 4\text{Cl}^-$ | -501,3 | -491,4 | $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{F}] + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4] + \text{F}^-$ | -30,8 | -20,9 |
| $[\text{TiCl}_4] + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 + 4\text{Cl}^-$ | -667,8 | -622,5 | $[\text{Ti}(\text{OH})_4\text{F}]^- + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_5]^- + \text{F}^-$ | -2,6 | 6,8 |
| $[\text{TiF}_4] + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 + 4\text{F}^-$ | -166,6 | -131,1 | $[\text{Ti}(\text{OH})_4\text{F}_2]^{2-} + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_5\text{F}]^{2-} + \text{F}^-$ | -13,2 | -7,1 |
| $\text{BCl}_4^- + 4\text{F}^- \longrightarrow \text{BF}_4^- + 4\text{Cl}^-$ | -615,1 | -597,7 | $[\text{Ti}(\text{OH})_5\text{F}]^{2-} + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-} + \text{F}^-$ | -8,1 | 5,9 |
| $\text{BF}_4^- + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + 4\text{F}^-$ | -120,4 | -72,9 | | | |
| | | | $[\text{Ti}(\text{OH})_4] + \text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_3\text{F}] + \text{BF}_3(\text{OH})^-$ | -4,1 | -2,0 |
| $[\text{Ti}(\text{OH})_4] + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ | -96,8 | -35,3 | $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^- + \text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4\text{F}]^- + \text{BF}_3(\text{OH})^-$ | -32,2 | -29,7 |
| $[\text{Ti}(\text{OH})_5] + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ | -20,9 | 39,7 | $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-} + \text{BF}_4^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_5\text{F}]^{2-} + \text{BF}_3(\text{OH})^-$ | -26,7 | -28,9 |
| $[\text{Ti}(\text{OH})_4] + \text{F}^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4\text{F}]^-$ | -94,1 | -42,0 | $[\text{Ti}(\text{OH})_4] + \text{BF}_3(\text{OH})^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_3\text{F}] + \text{BF}_2(\text{OH})_2^-$ | -2,5 | -0,6 |
| $[\text{Ti}(\text{OH})_4\text{F}]^- + \text{F}^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4\text{F}_2]^{2-}$ | -2,2 | 47,6 | $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^- + \text{BF}_3(\text{OH})^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4\text{F}]^- + \text{BF}_2(\text{OH})_2^-$ | -30,7 | -28,3 |
| $[\text{Ti}(\text{OH})_5] + \text{F}^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_5\text{F}]^{2-}$ | -12,7 | 33,7 | $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^- + \text{BF}_3(\text{OH})^- \longrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_5\text{F}]^{2-} + \text{BF}_2(\text{OH})_2^-$ | -25,1 | -27,5 |

3.6.2. *Ab-initio*-molekulardynamische Berechnungen

AIMD-Berechnungen zeigen die zeitliche Entwicklung der Interaktion der verschiedenen an der Reaktion beteiligten Verbindungen. Hierzu wurden Simulationen mit insgesamt 1628 Atomen durchgeführt. Um die Rechnungen in einem gerechtfertigten, zeitlichen Rahmen durchführen zu können, wurde die Länge der Alkylkette der IL-Kationen auf vier Kohlenstoffatome beschränkt ($[\text{C}_4\text{mim}]^+$). Die experimentellen Ergebnisse legen zwar nahe, dass $\text{TiO}_2(\text{B})$ unter diesen Bedingungen nicht phasenrein synthetisiert werden kann, da u.a.

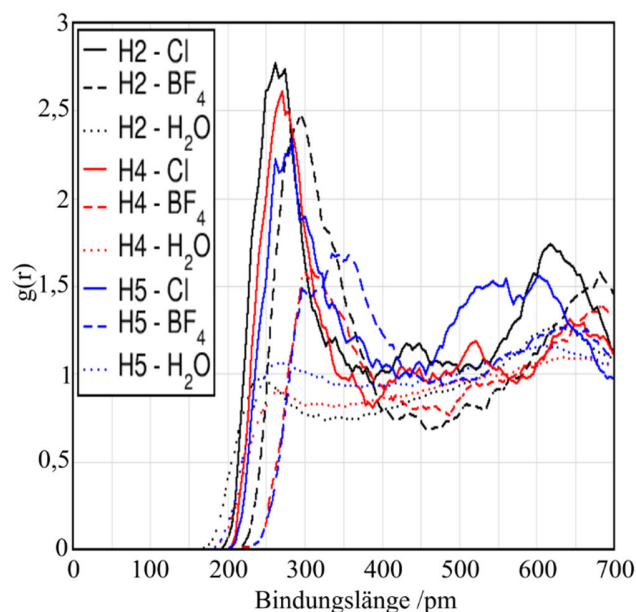


Abbildung 3.44: Radiale Verteilungsfunktionen der verschiedenen Anionen in Bezug auf die drei unterschiedlichen Wasserstoffatome in der Imidazoliumeinheit.

eine eventuelle Mizellbildung unterdrückt wird. Nichtsdestotrotz ist $\text{TiO}_2(\text{B})$ im beschriebenen Produkt in ausreichendem Maße vorhanden, um die Reaktion von der theoretischen Seite aus zu betrachten. **Abbildung 3.44** fasst die Abstände der verschiedenen Anionen und des Wassers zu den drei unterschiedlichen Wasserstoffatomen in der Imidazoliumeinheit der ILs zusammen. Wie bereits eingehend erwähnt, ist zu erkennen, dass die Chloridionen näher an das IL-Kation koordinieren und die Abstände zum jeweiligen Wasserstoffatom geringer sind als für die $[\text{BF}_4]^-$. Dieser Aspekt ist auf unterschiedliche Ionenradien zurückzuführen.

Hinzu kommt, dass beide Anionen am stärksten an das H2-Atom koordinieren, welches als das Wasserstoffatom mit der höchsten Azidität gilt. Zudem scheinen beide Anionen näher an die jeweiligen Wasserstoffatome zu koordinieren als die Wassermoleküle in der Reaktionslösung. Bei Betrachtung der Titanatome kann festgestellt werden, dass es zu einer sukzessiven Erhöhung der Koordinationszahl dieser kommt. Dies ist auch an der mittleren Bindungslänge zwischen Ti und Cl erkennbar (vgl. **Abbildung 3.45**). Neben der Auftragung der Bindungslängen der berücksichtigten Chlorid-Titan-Bindungen in **Abbildung 3.45 a**) sind zudem zwei Histogramme dargestellt (vgl. **Abbildung 3.45 b**). Eindeutig ist diesen zu entnehmen, dass die mittlere Bindungslänge und die Halbwertsbreite zunehmen. Im Laufe der simulierten Zeit

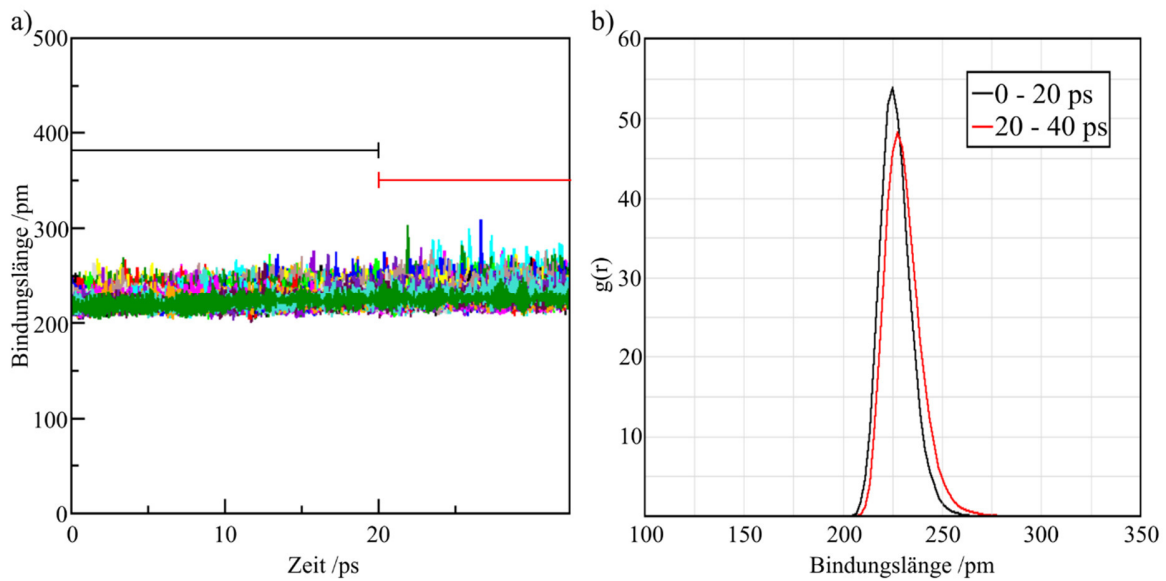


Abbildung 3.45: a) zeitabhängige Entwicklung der Ti-Cl-Bindungslänge, b) Histogramm der Bindungslängen in verschiedenen Zeitintervallen (0 bis 20 ps – schwarz und 20 bis 40 ps – rot).

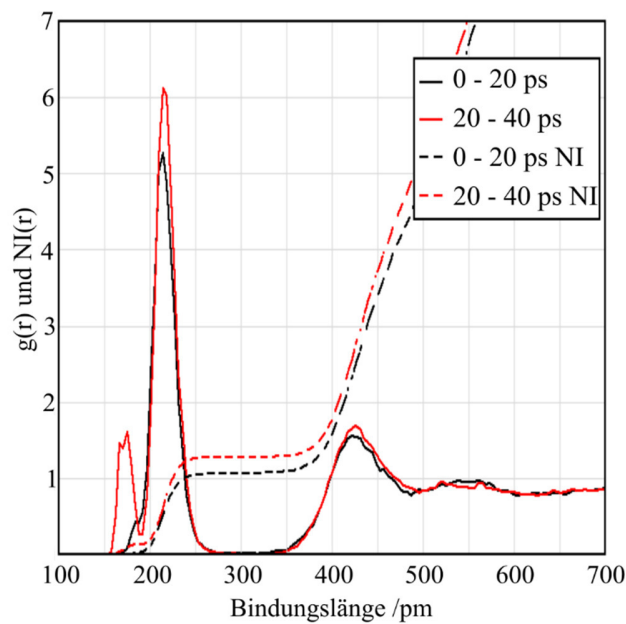


Abbildung 3.46: Zeitliche Entwicklung der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$, sowie die integrale Anzahl an Wassermolekülen $N(r)$

kommt es zur Koordination von Wassermolekülen an das TiCl_4 . Hierdurch kommt es zu einer Verdrängung der ursprünglichen Chloridionen und Ausbildung einer oktaedrischen Umgebung. Diese Vorgänge beschreiben die klassische Hydrolyse des TiCl_4 . Unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse, weist dieses auf die Bildung des Anatas hin.

Hinzu kommt, dass Wasser erst im Zuge der Simulationen den Koordinationsabstand zum Titan verringert. Dieser Aspekt ist eindeutig in **Abbildung 3.46** dargestellt und deutet auf die Hydrolyse des TiCl_4 hin. Das Maximum im Bereich von 180 pm, welches sich erst im Laufe der Simulation entwickelt, liegt bereits in Bereichen der Bindungslänge für Ti-OH .^[262]

Da die experimentellen Ergebnisse eine hohe Beteiligung der $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen belegen, wurde zusätzlich die zeitliche Entwicklung dieser Ionen betrachtet. Im Laufe der Reaktion kommt es ebenfalls zur Ausbildung von Ti-F -Bindungen. Allerdings muss festgehalten werden, dass diese durch Koordination der eigentlich schwach koordinierenden $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen zu beobachten sind und nicht durch freie Fluoridionen, welche durch die $[\text{BF}_4]^-$ -Hydrolyse entstünden. Die Ramanspektroskopie belegte die Hydrolyse der $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen. **Abbildung 3.47** zeigt eine bildliche Darstellung der Bindungsverhältnisse des ehemaligen TiCl_4 nach der Zugabe von Wasser. Eindeutig ist der Wechsel der tetraedrischen Umgebung in Abbildungen **a)** - **c)** hin zur oktaedrischen Umgebung zu erkennen. Im betrachteten Fall wird die Koordination ausschließlich durch Wassermoleküle durchgeführt. Teilabbildung **d)** legt jedoch offen, dass eine

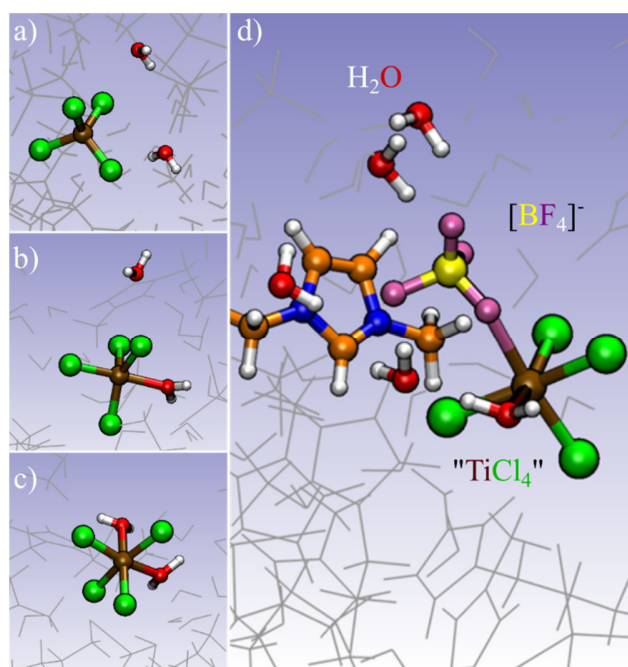


Abbildung 3.47: Bildliche Darstellung der Koordinationsumgebung des vormaligen TiCl_4 nach der Zugabe von Wasser in die Reaktionslösung in Abhängigkeit der Zeit (**a-c**), Berücksichtigung einer $[\text{BF}_4]^-$ -Koordination (**d**).

Koordinationsposition auch durch Fluor besetzt werden kann. Auffällig ist, dass dieses zum dargestellten Zeitpunkt auch noch Teil des $[\text{BF}_4]^-$ ist.

Nichtsdestotrotz belegt der Fund dieses Komplexes, dass die auf Basis experimenteller Daten formulierte Aussage der Fluorkoordination im Kristallisationsmechanismus des $\text{TiO}_2(\text{B})$ auch mit theoretischen Berechnungen gestützt werden kann. Die dargestellte Koordination steht nicht im Widerspruch zu den gezeigten Ramandaten. Die Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$ kann auch nach dem Fluortransfer geschehen und somit zu den vorgestellten Daten beitragen. Demnach könnte zunächst $[\text{BF}_4]^-$ an deinen Titankomplex koordinieren und dann wiederum von Wasser koordiniert werden. Diese Hypothese würde die gefundene Bildung der $[\text{BF}_4]^-$ Hydrolyse stützen, auch wenn bisher in den simulierten Szenarien keine Reaktion zwischen Wasser und $[\text{BF}_4]^-$ nachgewiesen werden konnte.

3.6.3. Fluorierungsstabilitäten im $\text{TiO}_2(\text{B})$

Um die partielle Substitution der Sauerstoffatome durch Fluoratome zu verstehen und bewerten zu können, wurden erste Berechnungen mittels DFT+U-D3 durchgeführt. Hierzu wurde eine hypothetische Stöchiometrie von $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x(\text{B})$ mit $x = 0,125$ angenommen. Dieser Anteil entspricht exakt einem Fluoratom pro Einheitszelle $\text{TiO}_2(\text{B})$. Neben den substitutionellen Fluoratomen kann es zudem zur Belegung der Oberfläche kommen. Dies wurde bereits für fluorierte Anatasphasen gezeigt.^[263] Wie eingehend dargelegt, müssen im $\text{TiO}_2(\text{B})$ vier unterschiedliche Sauerstoffpositionen für eine potentielle Substitution berücksichtigt werden.^[89] Diese unterscheiden sich in ihrer Koordination zwischen einer zweifach- (O_{Br}), dreifach- ($\text{O}_{3\text{f}1}$ und $\text{O}_{3\text{f}2}$) und vierfach- ($\text{O}_{4\text{f}}$) Koordination. Die Berechnung der Ti-O-Bindungslänge und die berechneten Ladungen ergeben den Trend $\text{O}_{4\text{f}} < \text{O}_{3\text{f}1/2} < \text{O}_{\text{br}}$ und stimmen damit mit bereits publizierten Ergebnisse überein.^[180,264] Der Austausch dieser Sauerstoffatome führt zu einer Variation der Gitterparameter der Superzelle (vgl. **Tabelle 3.6**).

Tabelle 3.6: Berechnete Gitterparameter in Abhängigkeit der jeweiligen Sauerstoffsubstitution mit Fluor.

| | Exp. $\text{TiO}_2(\text{B})$ ^[89] | $\text{TiO}_2(\text{B})$ | br | 3f1 | 3f2 | 4f |
|------------------|---|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $a / \text{Å}$ | 12,18 | 12,30 | 12,32 | 12,28 | 12,41 | 12,36 |
| $b / \text{Å}$ | 3,74 | 3,78 | 3,80 | 3,82 | 3,81 | 3,79 |
| $c / \text{Å}$ | 6,52 | 6,59 | 6,61 | 6,60 | 6,58 | 6,64 |
| $\beta / ^\circ$ | 107,10 | 107,40 | 106,80 | 106,90 | 106,80 | 106,90 |
| $V / \text{Å}^3$ | 284,20 | 349,00 | 351,00 | 352,00 | 353,00 | 353,00 |

Als weiteres Ergebnis kann festgehalten werden, dass die verbrückende, zweifachkoordinierte Sauerstoffposition für eine Fluorierung gegenüber den anderen Positionen energetisch begünstigt ist. Die unterschiedlichen Energien sind bezogen auf die Energie auf den verbrückenden Positionen dargestellt (vgl. **Tabelle 3.7**).

Tabelle 3.7: Zusammenfassung der Energien einer Fluorierung auf unterschiedlichen Sauerstoffpositionen bezogen auf die zweifachkoordinierte Position O_{br} .

| | O_{br} | O_{4f} | O_{3fl} | O_{3fz} |
|---------------|----------------|----------|-----------|-----------|
| $\Delta E/eV$ | 0 [‡] | 0,7 | 0,3 | 0,4 |

[‡] Die jeweiligen Energiewerte wurden auf die Energie für O_{br} bezogen.

Die gewonnenen Ergebnisse dieser Berechnungen stützen erneut die aufgestellte Hypothese der Fluorierung auf den verbrückenden Sauerstoffpositionen und stehen im Einklang mit den zusätzlich durchgeführten Berechnungen eines hypothetischen Reaktionsmechanismus unter Berücksichtigung einer Fluorierung.

3.7. Ableitung des Reaktionsmechanismus

Als den die Reaktion initialisierenden Schritt konnte in den vorangehenden Kapiteln die Hydrolyse des $[BF_4]^-$ und der Transfer des Fluors ausgemacht werden. Ausgehend von den nun in der Lösung vorhandenen Fluoridionen kommt es, abhängig von der Fluoridkonzentration, während der Hydrolyse zur partiellen Fluorierung des $TiCl_4$. Hierdurch werden Koordinationspositionen für eine spätere Kondensationsreaktion blockiert. Wie in Kapitel 3.6.1 beschrieben, ist die Substitution eines Fluoridions, welches an ein Titankation koordiniert, nur schwer möglich. Die Kondensation findet demnach vorwiegend über die „freien“ Positionen unter Wasserabspaltung statt. Wie in **Abbildung 3.48** schematisch dargestellt, wird die charakteristische Schichtstruktur des $TiO_2(B)$ durch die gehemmte Kondensation über die Fluorpositionen gebildet. Die Exposition der Fluoratome führt zur Ausbildung der zweifachkoordinierten Anionenpositionen zwischen den Schichten im $TiO_2(B)$.

Durch eine weitere IL-basierte Steigerung der $[BF_4]^-$ -Konzentration wurde experimentell zunächst $Ti(OH)OF$ und durch weitere Erhöhung durch die Zugabe von LiF sogar $TiOF_2$ als Nebenphase erhalten. Der hohe Fluorgehalt im Produkt führt zu einer schlechteren Kondensation zwischen den Titanatomen. Wie oben beschrieben, ist die Kondensation über

die Fluoratome gehemmt. Durch den hohen Anteil ergibt sich, dass in den beiden hoch fluorierten Phasen lediglich zweifachkoordinierte Anionenplätze vorliegen.

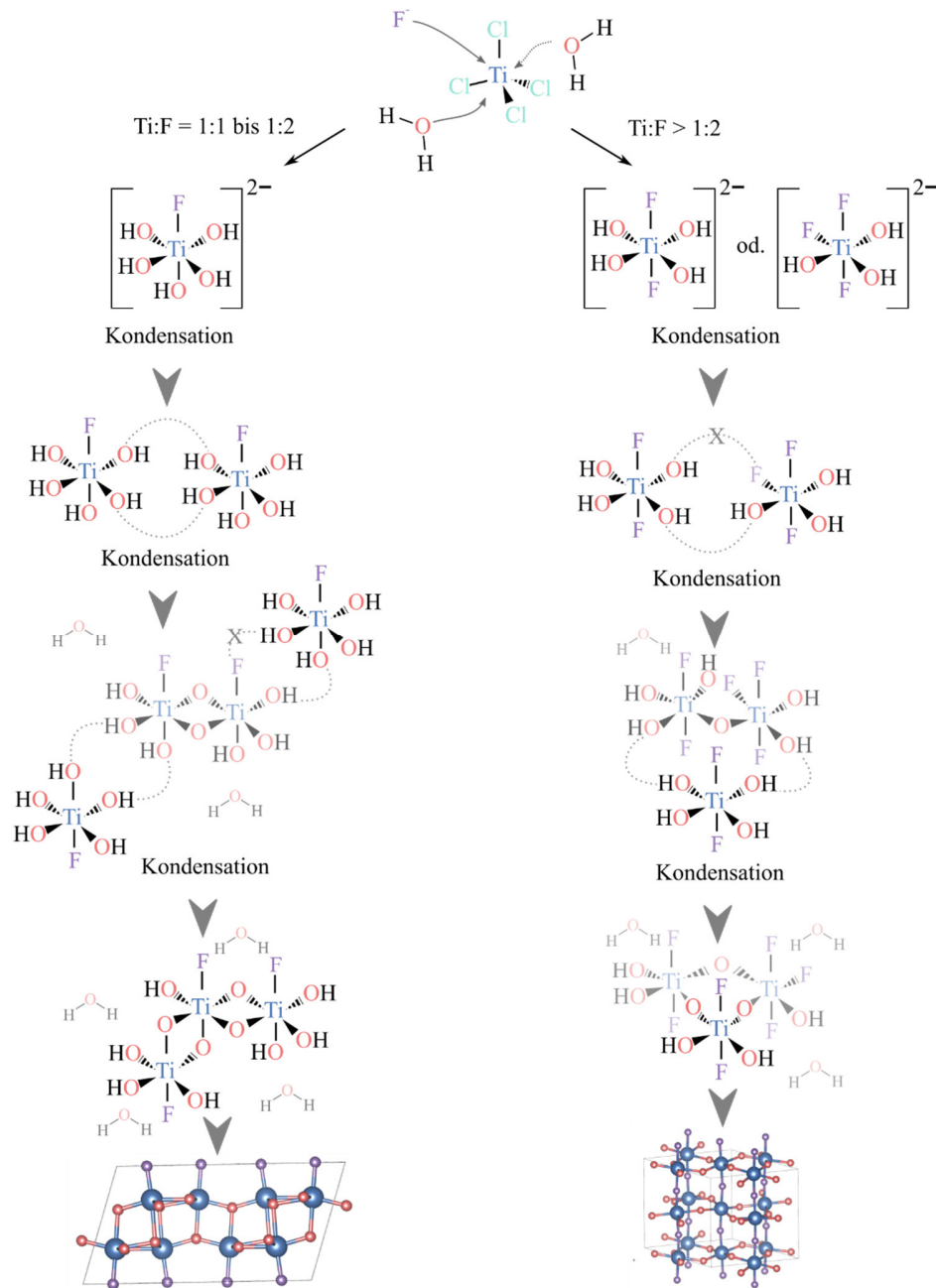


Abbildung 3.48: Schematische Darstellung der Bildungsmechanismen für $\text{TiO}_2(\text{B})$ und HTB-Ti(OH)OF ausgehend von unterschiedlichen, experimentell ermittelten $[\text{BF}_4]^-$ -Konzentrationen.

Wie im $\text{TiO}_2(\text{B})$ sollten diese auf die Fluorierung zurückzuführen sein. Die überwiegende Positionierung der Fluoridionen auf den apikalen Positionen bedingt auch hier die zweifachkoordinierten Verknüpfungen der vertikalen Oktaederketten. Die hohe Fluorierung führt im Gegensatz zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ dazu, dass auch innerhalb der Ebenen lediglich zweifachkoordinierte Verknüpfungen ausgebildet werden und sich Untereinheiten von je drei sauerstoffverbrückten Titanatomen zum vorgestellten hexagonalen Gitter zusammenschließen.

Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch die Wahl des IL-Kations begünstigt. Zum einen zeigen langkettige ILs eine geringere Bindung zum jeweiligen Anion, was zu einer effektiven Erhöhung der Anionenkonzentration beiträgt. Fraglich ist, wie groß dieser Beitrag ist, da das System bereits auf geringe Mengen an langkettigem IL sehr sensitiv reagiert. Daher scheint der zweite Aspekt von größerer Bedeutung für eine erfolgreiche Kristallisation des $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu sein. Denn zum anderen deuten die dargelegten Daten auf einen Mizellbildungsmechanismus hin. Die Korrelationslänge innerhalb der mizellaren Struktur liegt zudem im Bereich der Kristallitgröße im $\text{TiO}_2(\text{B})$. An dieser Stelle wird folgender kausaler Zusammenhang postuliert: Durch die Bildung der mizellaren Strukturen wird die effektive Konzentration der Vorläuferverbindungen erhöht, welches die Reaktion in Richtung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ führt. **Abbildung 3.49** stellt den vorgeschlagenen Mechanismus schematisch dar.

Bei einer zu geringen Konzentration an langkettigen IL-Kationen liegt keine mizellare Struktur vor. Die Anionen sind homogen verteilt. Bei einer ausreichend hohen Konzentration langkettiger Kationen kommt es zur Ausbildung der mizellaren Struktur mit einer Korrelationslänge (KL) im Bereich von 5 nm (vgl. **Abbildung 3.49**). Die relative Konzentration an IL-Anionen steigt in den intermizellaren Zwischenräumen (angedeutet durch die Intensität des Violett-Tons). In diesen Zwischenräumen findet letztendlich die Nukleation und Kristallisation des $\text{TiO}_2(\text{B})$ unter Konsum des $[\text{BF}_4]^-$ statt. Durch das Kristallitwachstum zwischen den Mizellen kommt es zur Verdrängung der Mizellen und einer Veränderung der Korrelationslänge.

Hierdurch ist der beschriebene Verlust des Korrelationsmaximums in den *in-situ* Diffraktionsexperimenten (vgl. Kapitel 3.2.1.5) erklärbar. Hier konnte gezeigt werden, dass es im Zuge der Reaktion und Kondensation des kristallinen $\text{TiO}_2(\text{B})$ zum sukzessiven Abbau des Korrelationsmaximums und damit einer relativ geordneten Struktur kommt. Die Kondensation

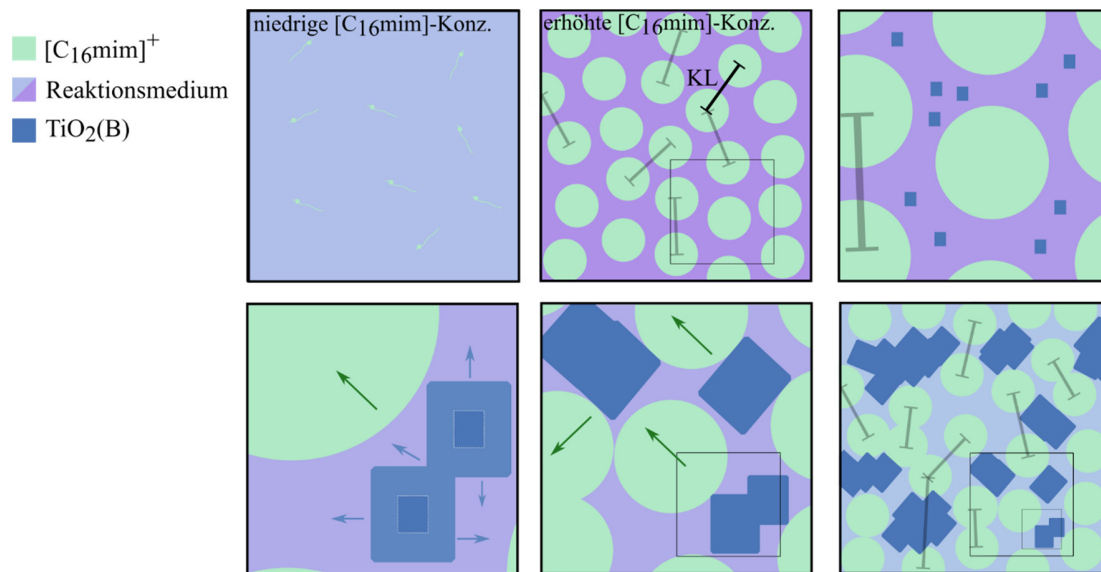


Abbildung 3.49: Schematische Darstellung der Mizellenstruktur in der Reaktionslösung und die durch das Kristallitwachstum bedingte Beeinflussung.

des $\text{TiO}_2(\text{B})$ zwischen den Mizellen kann organische Anteile im Material erklären, welche auch in der TGA gezeigt werden konnten, sodass organische Materialien mit hoher Wahrscheinlichkeit zwischen oxidischen Bereichen liegen. Die Einflüsse von IL-Kationen und -Anionen konnten demzufolge auf Basis der experimentellen Daten formuliert werden. Es ist offensichtlich, dass sowohl das Kation als auch das Anion erheblichen Einfluss auf die Entwicklung der Synthese und das letztendliche Produkt dieser haben. Interessanterweise scheint es so, als würde das Anion direkten, „chemischen“ Einfluss zeigen, wohingegen beim Kation vielleicht eher von „physikalischem“ Einfluss gesprochen werden könnte.

3.8. Anwendungsbeispiele

Nach der Erschließung des Reaktionsmechanismus und der Evaluierung der verschiedenen Einflussfaktoren der ILs konnten Materialien für anwendungsspezifische Charakterisierungen synthetisiert werden. Sowohl $\text{TiO}_2(\text{B})$ als auch $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$ konnten elektrochemisch charakterisiert werden. $\text{TiO}_2(\text{B})$ wurde zusätzlich als potenzieller Photokatalysator untersucht.

3.8.1. Photokatalytische Charakterisierung des TiO₂(B)

3.8.1.1. Wasserstoffentwicklung aus einem Wasser/Methanol-Gemisch

Basierend auf den vorangegangenen Ergebnissen wurden Proben verschiedener Zusammensetzung von Anatas und TiO₂(B) durch Variation der ILs synthetisiert und zur photokatalytischen Wasserstoffentwicklung aus einem Wasser/Methanol-Gemisch verwendet (vgl. **Anhang Tabelle 6.3**). Die Röntgendiffraktogramme der beschriebenen Proben und die Wasserstoffentwicklungsraten sind in **Abbildung 3.50** zusammengefasst. Die Zusammensetzungen der einzelnen Proben wurden durch Unterteilung des Hauptreflexes abgeschätzt. Da es sich jeweils um ein Titanoxid handelt, sind die Streuquerschnitte der Elemente identisch. Durch die Normierung auf die Dichte der Materialien ist die quantitative Abschätzung möglich. Hieraus resultiert eine Zusammensetzungsvariation wie in **Abbildung 3.50 c**) zusammengefasst aus phasenreinem TiO₂(B) und phasenreinem Anatas.

Deutlich ist zu erkennen, dass eine 3:2-TiO₂(B)-zu-Anatas-Mischung die höchsten Wasserstoffentwicklungsraten zeigt. Mit annähernd 2000 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ stellt die Wasserstoffentwicklungsrate dieser Mischung im direkten Vergleich fast eine Verdopplung zur Aktivität der phasenreinen Anatasprobe dar. Auch die phasenreine TiO₂(B)-Probe besitzt eine nochmals um den Faktor zwei verringerte Aktivität gegenüber der Anatasprobe. Letzteres kann auf unterschiedlichen Kristallitgrößen beruhen. Die Unterteilung der Reflexe ermöglicht eine Abschätzung der jeweiligen Kristallitgrößen. Für TiO₂(B) wird in jeder Mischung eine Größe von ca. 10 nm erhalten, was die in Kapitel 3.2.1.1 gezeigte Größe bestätigt. Die hier betrachtete Anatasproben hingegen haben eine Kristallitgröße von ungefähr 30 nm. Zudem ist fest zuhalten, dass die Kristallitgröße des Anatasanteils mit steigendem Anatasgehalt leicht zunimmt. Unter Berücksichtigung des vorgestellten Mechanismus bedeutet ein höherer Anatasanteil eine längere Netto-Synthesezeit für Anatas, da dieses nach TiO₂(B) kristallisiert. Diese Differenz kann einen erheblichen Beitrag zu den stark unterschiedlichen Raten liefern. Physikalische Mischungen aus phasenreinem TiO₂(B) und phasenreinem Anatas können die Wasserstoffentwicklungsraten der synthetischen Mischung nicht erzielen. Die Wasserstoffentwicklungsraten in Abhängigkeit der Zeit sind im Anhang zusammengestellt (vgl. **Anhang Abbildung 6.8**). **Abbildung 3.51** fasst die Wasserstoffentwicklungsraten verschiedener Mischungen zusammen. Es ist zu beachten, dass hier lediglich die Entwicklungsraten nach

einer Stunde (vor Co-Katalysatorzugabe) und nach vier Stunden (nach Equilibrierung) zusammengefasst sind. Neben der synthetischen Mischung aus $\text{TiO}_2(\text{B})$ und Anatas sind auch die Wasserstoffentwicklungsraten der beiden Reinphasen sowie physikalischen Mischungen im Verhältnis 3:2 dargestellt. Piktogramme verdeutlichen die vorliegenden Phasen, deren Kontakt und die Abscheidung des Co-Katalysators (0,05 Gew.% Rhodium).

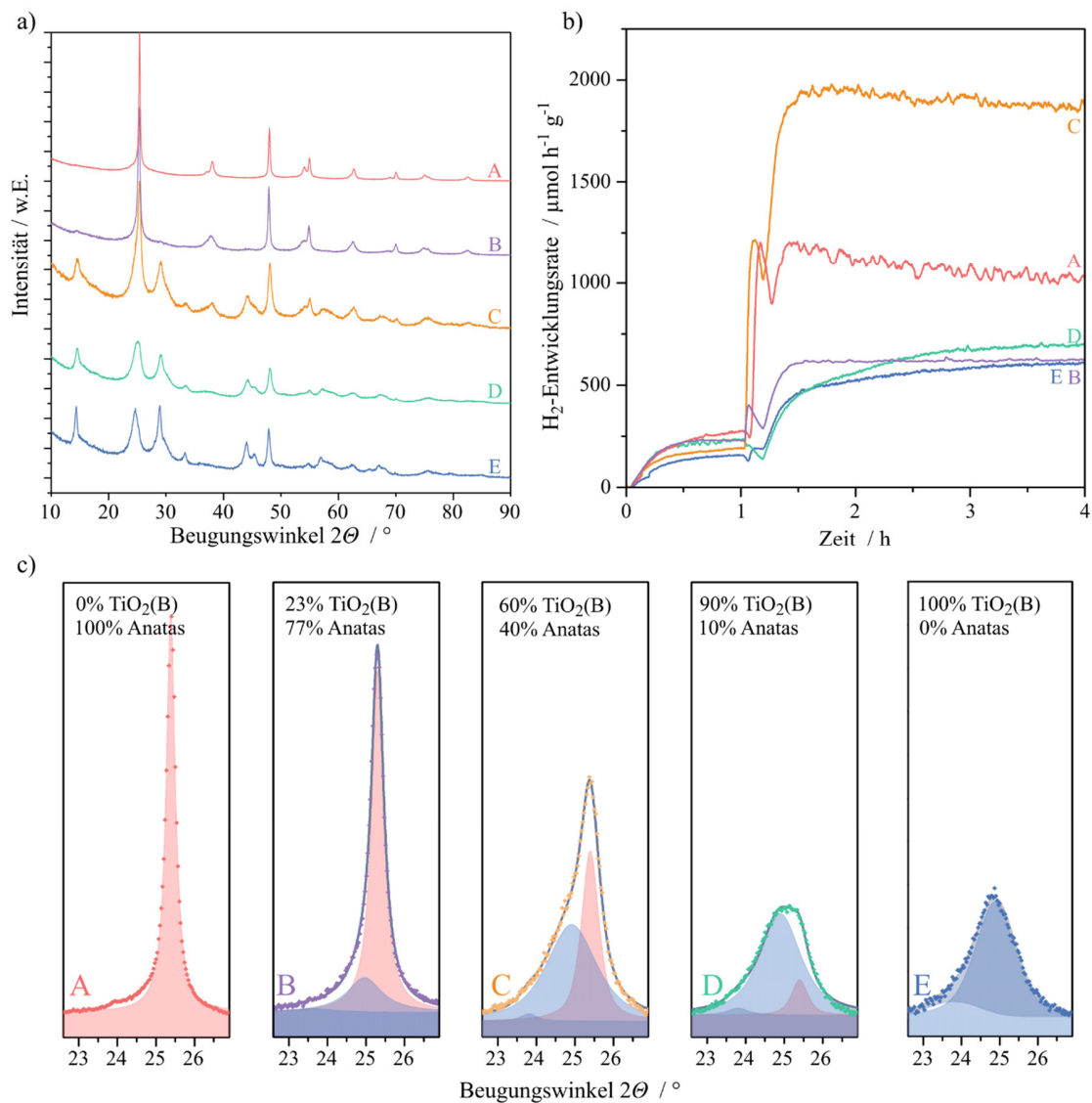


Abbildung 3.50: a) Pulverröntgendiffraktogramme der verschiedenen Proben, welche für photokatalytische Untersuchungen herangezogen wurden, b) H_2 -Entwicklungsraten, c) Detaillierte Darstellung des 2θ -Bereiches des (101)_{Anatas}- und des (110)_{TiO2(B)}-Reflexes.

Durch effektive Ladungsträgerseparation in der synthetischen Mischung kann die Wasserstoffentwicklung gesteigert werden. Wie eingangs erwähnt, kommt es im Fall eines direkten Kontakts zwischen Anatas und $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu einer unterschiedlich schnellen Ladungsträgermigration zwischen den beiden Phasen.^[142,143] Der Transfer der Löcher zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ ist durch höhere Transferraten gegenüber dem Elektronentransfer begünstigt. Hieraus resultiert eine Ladungsträgerseparation, welche zu einer verminderten Rekombinationsrate führt. Der direkte Vergleich der Proben I – III in **Abbildung 3.51** belegt diese Theorie und zeigt zudem, dass die beiden Phasen während der Synthese in Kontakt zueinander stehen müssen. Zusätzlich zu den Ergebnissen der anwendungsorientierten Analytik können erneut Rückschlüsse auf die Synthesebedingungen gezogen werden. Die beiden Phasen stehen demnach direkt in Kontakt. Dies bestärkt die Theorie des $[\text{BF}_4]$ -Konsums während der Synthese und den daraus resultierenden Fluormangel, welcher sich direkt in der Kristallisation von Anatas widerspiegelt.

Keine der physikalischen Mischungen kann die Entwicklungsrate der synthetisch hergestellten Mischung erreichen, obwohl die Zusammensetzung entsprechend der synthetischen Mischung

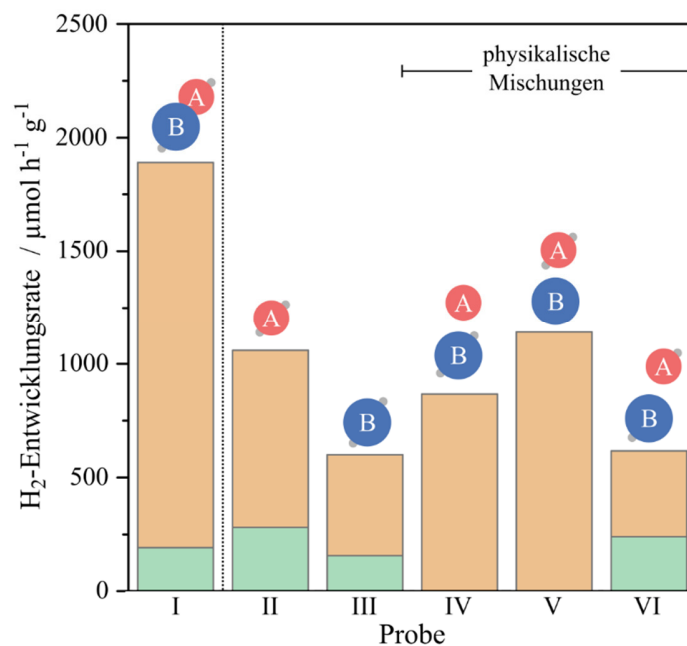


Abbildung 3.51: Zusammenfassung der verschiedenen Anatas/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Mischungen im Vergleich zur synthetischen Mischung und den Wasserstoffentwicklungsraten der beiden reinen Phasen in $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ vor der Co-Katalysatorzugabe (Grün) und nach vier Stunden (Orange). $\text{TiO}_2(\text{B})$ (●), Anatas (●) und Rhodium (●) als Piktogramm verdeutlichen den Phasenkontakt. Synthetische Mischung (I), reine Anatasphase (II), reine $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Phase (III), physikalische Mischung mit Co-Katalysator auf $\text{TiO}_2(\text{B})$ (IV), physikalische Mischung mit Co-Katalysator auf Anatas (V) und physikalische Mischung mit Co-Katalysator auf beiden Partikeln (VI).

gewählt wurde, weil es zu keinem direkten, dauerhaften Kontakt zwischen den Phasen kommen kann. Probe IV zeigt eine gegenüber dem reinen $\text{TiO}_2(\text{B})$ leicht verbesserte Aktivität, jedoch eine schlechtere im Vergleich zur Aktivität des phasenreinen Anatas. Der Co-Katalysator ist lediglich auf $\text{TiO}_2(\text{B})$ abgeschieden. Dies bedeutet, dass im Anatas generierte Elektronen nicht wie in der Rh-dekorierten Probe II aus dem Anatas abgeführt werden können. Die Effizienz sinkt auf Grund auftretender Rekombinationen im Anatas und der Substitution des aktiveren Anatas durch $\text{TiO}_2(\text{B})$. Zudem fehlt der direkte Kontakt der beiden Phasen und ein Ladungsträgertransfer kann lediglich interpartikulär durch eventuellen Oberflächenkontakt stattfinden. Dies trägt zur Aktivitätssteigerung gegenüber Probe III bei. Durch die Rh-Dekoration des $\text{TiO}_2(\text{B})$ findet dennoch ebenfalls ein Abtransport von Elektronen in den Co-Katalysator statt, dies senkt die Rekombinationsrate im $\text{TiO}_2(\text{B})$.

Ist jedoch der Anatasanteil mit dem Co-Katalysator versehen (Probe V), so steigt die Aktivität und übertrifft trotz $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Anteil leicht die Aktivität der phasenreinen Anatasprobe. Der Co-Katalysator auf Anatas begünstigt die Wasserstoffentwicklung, da die angeregten Elektronen effizient aus dem Oxid abgeführt werden können, und dies offenbar besser als auf $\text{TiO}_2(\text{B})$ (Probe IV). Durch den interpartikulären Übergang der Löcher auf das $\text{TiO}_2(\text{B})$ kann die Effizienz im Gesamten gegenüber der Anatasprobe leicht gesteigert werden. Beides erklärt die höhere Aktivität der Probe V gegenüber Probe IV und Probe II. Die Unterbindung der Rekombination im Anatas durch Co-Katalysator-Dekoration steigert die Effektivität in einem stärkeren Ausmaß als auf $\text{TiO}_2(\text{B})$ (Probe IV).

Überraschenderweise kann für die Mischung der beiden Phasen, bei der erst nach dem Vermischen Co-Katalysator aufgebracht wurde (Probe VI), die geringste Aktivität unter den physikalischen Mischungen gemessen werden. Durch die Dekoration beider Phasen mit Co-Katalysator werden die Ladungsträger direkt aus dem Material gezogen und können selbst bei interpartikulärem Kontakt nicht wieder in die andere Phase injiziert werden. Dies kann u.U. zu einer verstärkten Rekombination führen, da die Ladungsträger nicht über die Phasengrenze getrennt werden können. Die synthetische Mischung zeigt demnach eine deutliche Verbesserung der Effektivität durch Ladungsträgerseparation, welche schneller ist, als die jeweilige Lebenszeit der Ladungsträger.

3.8.1.2. Phasenstabilität im photokatalytischen Prozess

Die Stabilität des $\text{TiO}_2(\text{B})$ wurde auch im Zuge der photokatalytischen Charakterisierung untersucht. Wie bereits gezeigt, ist die thermische Stabilität des $\text{TiO}_2(\text{B})$ begrenzt und es findet eine Phasenumwandlung in Anatas statt (vgl. Kapitel 3.2.1.2). Zwar werden Reaktor, Lösung und Material während den Messungen gekühlt, doch stellt die Bestrahlung des Materials einen enormen Energieeintrag dar. Exemplarisch wurden reines $\text{TiO}_2(\text{B})$ und die aktivste Probe nach verschiedenen Katalysezeiten röntgenographisch charakterisiert.

Abbildung 3.52 a) fasst die Diffraktogramme der Proben nach vier bzw. 16 Stunden Katalyse zusammen. Eindeutig ist zu erkennen, dass probenübergreifend ein Reflex im Bereich von 18° 2θ entsteht. Dieser Reflex ist in den Proben vor der Photokatalyse nicht vertreten und daher eindeutig eine Folge dieser. Die Untersuchung des während der Analytik verwendeten Rührstabs ergibt jedoch, dass es sich hierbei um abgeriebenes Teflon handelt (vgl. **Anhang Abbildung 6.9**). Das Diffraktogramm des gemahlene Teflons ist ebenfalls in **Abbildung 3.52 a)** dargestellt. Detailaufnahmen in **Abbildung 3.52 b)** und **c)** zeigen im Bereich der Hauptreflexe lediglich eine geringe Verschiebung zu größeren Winkeln, was auf eine eventuelle Umlagerung von $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu Anatas hindeuten kann. Über einen Zeitraum von 16

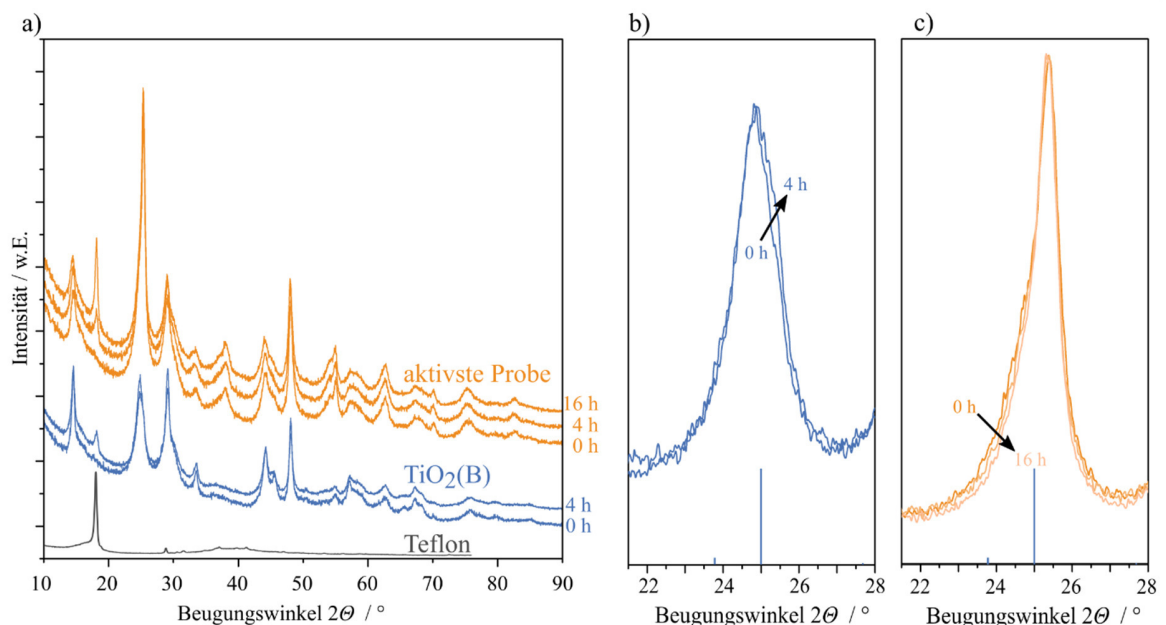


Abbildung 3.52: a) Pulverröntgendiffraktogramme der reinen $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Probe (blau) und der in der Photokatalyse aktivsten Probe (gelb) vor und nach 4 bzw. 16 Stunden Photokatalyse, b) Detailbereich der reinen $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Probe vor und nach der Photokatalyse, c) Detailbereich der aktivsten Probe vor und nach der Photokatalyse.

Stunden ist ein leichter Anstieg der Wasserstoffentwicklung nachweisbar (vgl. **Anhang Abbildung 6.10**).

Ein Grund hierfür kann die angedeutete Phasentransformation sein. Dies deutet darauf hin, dass das eingestellte Verhältnis von 3:2 für eine fortgeschrittene Optimierung weiter in Richtung Anatas verschoben werden müsste. Nichtsdestotrotz deuten die Messungen eine Langlebigkeit an, da die gezeigten Änderungen äußerst gering sind. **Abbildung 3.53** fasst die C1s-Region und die F1s-Region der XPS-Analyse der 3:2-Mischung vor und nach der photokatalytischen Analyse zusammen. In beiden Regionen sind zusätzliche Signale nach der

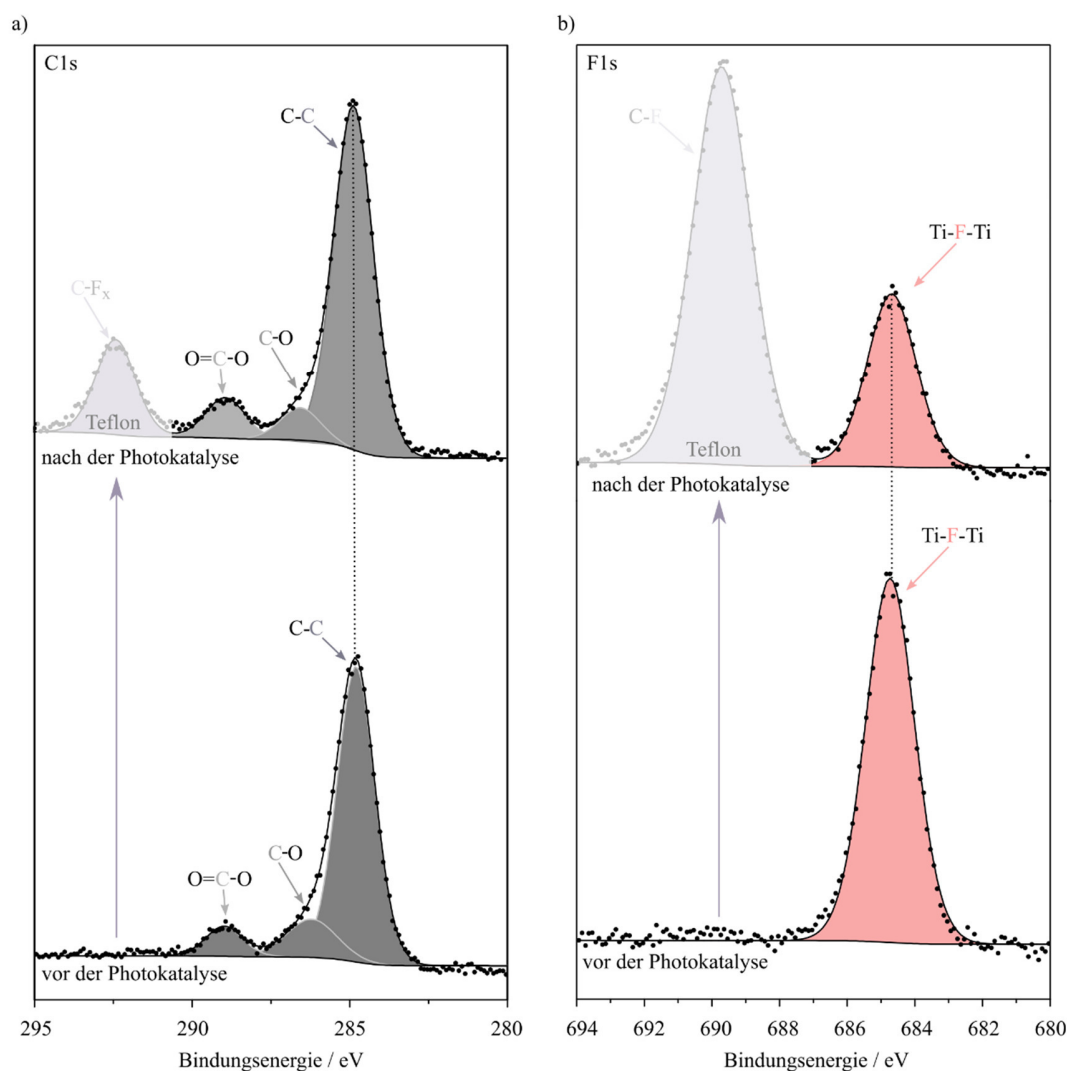


Abbildung 3.53: a) C1s Region vor (unten) und nach 16 Stunden (oben), b) F1s Region vor (unten) und nach 16 Stunden (oben) photokatalytischer Wasserstoffentwicklung in einem Wasser/Methanol-Gemisch.

Analyse nachweisbar. Diese Signale werden in der Literatur fluorierten Kohlenwasserstoffen wie Teflon zugeschrieben.^[265,266]

Wie bereits in den Diffraktionsdaten vorgestellt, ist das Teflon des Rührstabs auch im XPS belegbar und stützt die oben gezeigten Daten, und dass der Reflex auf Teflon zurückzuführen ist. Der Anteil des Fluors innerhalb des Titandioxid nimmt während der photokatalytischen Untersuchung trotzdem nachweislich ab. Der Ausschluss des F1s-Signals bei 689,7 eV (Teflon) bei einer Fluorquantifizierung zeigt, dass der Fluorgehalt in der 3:2-Probe von vormals ca. 9,4 at% nach 16 Stunden auf ca. 4,6 at% fällt.¹¹ Die Bestimmung des Fluorgehaltes in Höhe von 9,4 at% in der 3:2-Mischung vor der photokatalytischen Untersuchung belegt zudem, dass die oben getroffenen Annahmen zur Entfaltung der Diffraktionssignale zulässig waren (vgl. **Abbildung 3.50**). Der Ausbau des Fluors in den Proben könnte auf der oben beschriebenen Umlagerung zu Anatas beruhen. Auch im Fall des reinen TiO₂(B) konnte durch XPS-Messungen ein Abfall der Fluorgehaltes von vormals 15,4 at% auf ungefähr 7 at% nachgewiesen werden.

3.8.2. Elektrochemische Charakterisierung des TiO₂(B)

In **Abbildung 3.54 a)** ist ein repräsentatives Cyclovoltammogramm (CV; *engl. cyclic voltammogram*) des TiO₂(B) dargestellt. Auffällig ist das starke Signal sowohl im Lade- als auch im Entladeprozess. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass es sich hierbei vermutlich um sogenannte „S-Peaks“ handelt, welche in der Literatur übereinstimmend TiO₂(B) zugeordnet werden.^[104,133,172,267–270] Ebenfalls übereinstimmend mit der Literatur kann kein Signal eines eventuellen Anatasanteils nachgewiesen werden. Dies belegt die oben beschriebenen Ergebnisse und die Phasenreinheit des TiO₂(B). Ein Vergleich mit CV-Kurven aus der Literatur bestärken die beschriebenen Analogien. Die in den Referenzkurven noch gut zu erkennenden Maxima sind in der vorgestellten Probe lediglich noch als Schultern zu erkennen. Dies wird in der Literatur mit der zunehmenden Verkleinerung der Struktur erklärt, wonach aus einem im Volumenmaterial ursprünglich zweistufigen Prozess ein mehr oder

¹¹ Die Diskrepanz zwischen der bestimmten Fluorkonzentration hier (9,4 at%) und in Kapitel 3.2.3 (15,4 at%) basiert auf der Mischung mit hypothetisch fluorfreiem Anatas. Die beschriebene 3:2-Mischung würde rechnerisch 9,3 at% Fluor enthalten, welches lediglich auf TiO₂(B) zurückzuführen ist. Demnach entspricht der bestimmte Wert in hervorragender Näherung dem theoretisch möglichen Wert und bestätigt die getroffenen Annahmen zur Bestimmung der XRD-basierten Phasenquantifikation.

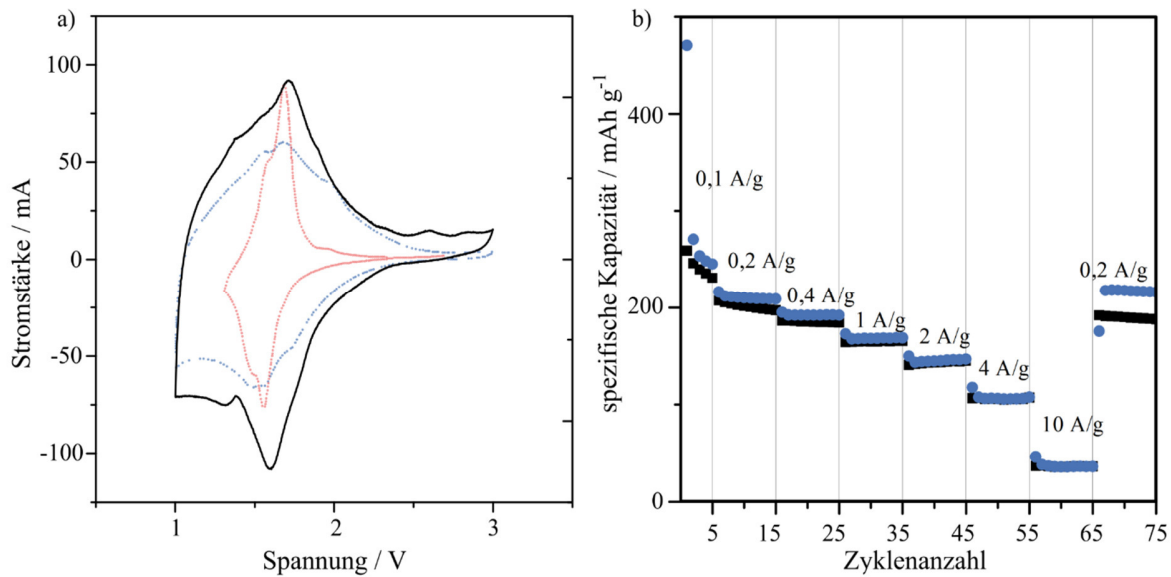


Abbildung 3.54: a) repräsentatives Cyclovoltammogramm mit einer Scanrate von $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ (-), Referenzmessung aus Li *et al.* (●)^[270] und Referenzmessung aus Zukalová *et al.* (●)^[178], b) Zyklisieratenabhängige Lade- (■) und Entladekapazitäten (●) des $\text{TiO}_2(\text{B})$.

weniger kontinuierliches Interkalieren wird.^[172] Die zuvor bestimmte Kristallitgröße im Bereich von 5 nm stützt diese Hypothese.

Abbildung 3.54 b) beschreibt die Lade- und Entladekapazitäten des $\text{TiO}_2(\text{B})$. Innerhalb einer Messreihe ist die Kapazität konstant. Es kommt demnach in den gezeigten Zyklen zu keinen degenerativen Effekten des Materials. Die maximal erreichbare spezifische Kapazität liegt bei ca. 213 mAh g^{-1} ($0,2 \text{ A g}^{-1}$; $0,6\text{C}$). Diese Werte sind in gutem Einklang mit den bereits in der Literatur bekannten Werten für verschiedenste Morphologien.^[172,271,272] Die Tatsache, dass nach erneutem Einstellen auf $0,2 \text{ A g}^{-1}$ auch dieselben Kapazitäten erreicht werden, wie zu Anfang, zeugt von einer guten Reversibilität des Materials. Werden Literaturwerte für die theoretische Kapazität des $\text{TiO}_2(\text{B})$ im Bereich von 322 mAh g^{-1} bis 338 mAh g^{-1} zu Grunde gelegt,^[88,113] können Zyklisieraten von ca. $0,3\text{C}$, $0,6\text{C}$, $1,2\text{C}$, 3C , 6C , 12C und 30C für die in **Abbildung 3.54 b)** dargestellten Zyklisierungen berechnet werden.

3.8.3. Elektrochemische Charakterisierung des HTB-Ti(OH)OF

Auf Grund der hoch interessanten kristallographischen Struktur der HTB-Ti(OH)OF-Modifikation, wurden diese ebenfalls elektrochemisch charakterisiert. **Abbildung 3.55 a)** zeigt Cyclovoltammogramme in zwei unterschiedlichen Spannungsbereichen. Der jeweils fünfte Zyklus ist in Grün hervorgehoben. Auffällig bei Messungen hinab bis zu einem Potential von einem Volt ist, dass innerhalb der Messungen ein Reduktionsmaximum auftritt, wenn die Spannung an den Wert von einem Volt grenzt. Dieses nimmt jedoch mit zunehmender Zyklenzahl ab und tritt im fünften Zyklus nicht mehr auf. Dies lässt auf einen irreversiblen Prozess schließen, welcher in jedem der Zyklen zu einem bestimmten Anteil stattfindet und durch die Umkehrung der Spannungsänderung abgebrochen wird. Durch die Änderung des Messbereichs auf Werte hinab bis zu 0,05 V wird ersichtlich, dass im ersten Messzyklus ein sehr ausgeprägtes Reduktionssignal auftritt (mit Stern markiert, vgl. **Abbildung 3.55 a)**), im zweiten Zyklus jedoch bereits nicht mehr in dem Ausmaß erscheint wie zuvor (die verschiedenen Grenzpotentiale sind durch farbige Grenzen passend zu den Zyklierungen in **Abbildung 3.55 b)** dargestellt). Die graduelle Reduzierung des Reduktionssignals im ersten Messversuch ist demnach darauf zurückzuführen, dass das eigentlich notwendige Potential von ca. 0,8 V nicht erreicht und die Reduktion in jedem Zyklus zwar initiiert, jedoch durch die erneute Potentialsteigerung wieder unterbunden wurde. In der Literatur wurden Untersuchungen

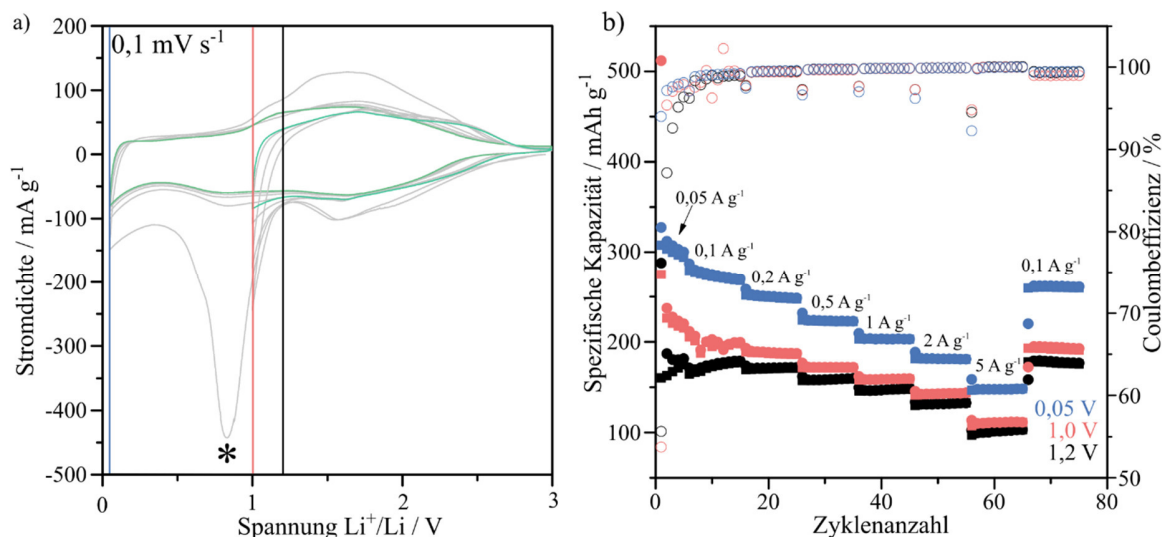


Abbildung 3.55: a) Repräsentative Cyclovoltammogramme mit einer Scanrate von $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ und den unteren Grenzspannungen von $0,05 \text{ V}$ bzw. $1,0 \text{ V}$, b) Zyklierratenabhängige Ladepotential- (■) und Entladepotentialkurven (●) des HTB-Ti(OH)OF bei den drei verschiedenen Grenzspannungen $0,05 \text{ V}$ (■ und ●), $1,0 \text{ V}$ (■ und ●) und $1,2 \text{ V}$ (■ und ●).

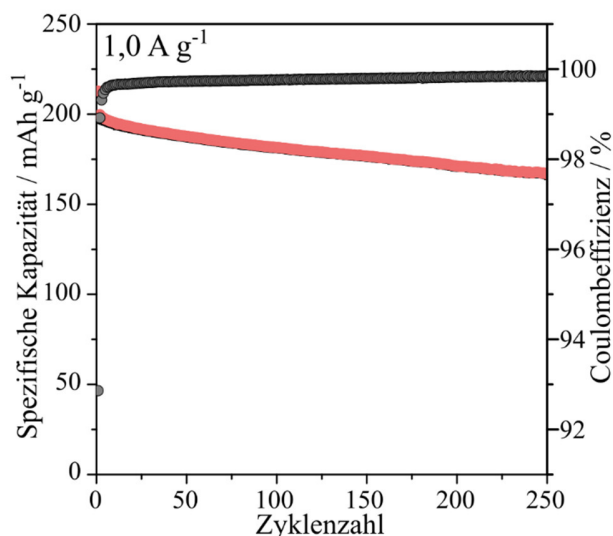


Abbildung 3.56: Langzeitzyklisierung des HTB-Ti(OH)OF über 250 Zyklen bei einer Rate von 1,0 A g⁻¹.

angestellt, welche Reaktionen zwischen dem Elektrolyten und dem darin enthaltenen Wasser beschreiben. Wasserkonzentrationsabhängig konnte ein äquivalenter Kurvenverlauf generiert werden.^[273] Hierbei war das Signal bei einem höheren Wassergehalt stärker ausgeprägt als bei niedrigerem.

Sollte dieses Maximum tatsächlich auf eine Reaktion mit Wasser zurückzuführen sein, dann würde dies die erhaltenen Daten aus der Strukturaufklärung stützen, welche daraufhindeuten, dass Wassermoleküle in den Kanälen eingelagert werden. Dass das Signal lediglich im ersten Zyklus zu beobachten ist, lässt eventuell darauf schließen, dass das vorhandene Wasser gänzlich abreagieren konnte.

Abbildung 3.55 b) zeigt die Entwicklung der spezifischen Kapazität über verschiedene Zyklierraten hinweg. Der starke Abfall im ersten Zyklus mag durch die oben beschriebene Reaktion erklärbar sein. Prinzipiell lässt sich jedoch festhalten, dass Kapazitäten in den folgenden Messungen bei einer Grenzspannung von 1,0 V mit über 200 mAh g⁻¹ bereits in der Literatur vorgestellte Werte um bis zu 65 % übersteigen.^[185] Durch das Absenken der Grenzspannung auf 0,05 V kann die spezifische Kapazität weiter gesteigert werden. Für Zyklierraten von 0,1 A g⁻¹ ergeben sich auch nach den Messungen höherer Raten noch Kapazitäten im Bereich von 260 mAh g⁻¹. Dieser Wert stellt mehr als eine Verdopplung des Literaturwertes dar.

Langzeitmessungen zeigen, dass das Material trotz der im ersten Zyklus auftretenden Reaktion über hervorragende Stabilität verfügt (vgl. **Abbildung 3.56**). Bei der dargestellten Zyklierrate sinkt die spezifische Kapazität von anfangs ca. 200 mAh g⁻¹ lediglich auf ca. 165 mAh g⁻¹ ab. Die Effizienz der Zelle ist über den gesamten Messbereich nach anfänglichem Anstieg konstant. Zudem legt eine Analyse der Maximalströme bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten nahe, dass die Messungen kapazitiven Charakter haben, wie aus der berechneten Steigung hervorgeht (vgl. **Abbildung 3.57**).^[274]

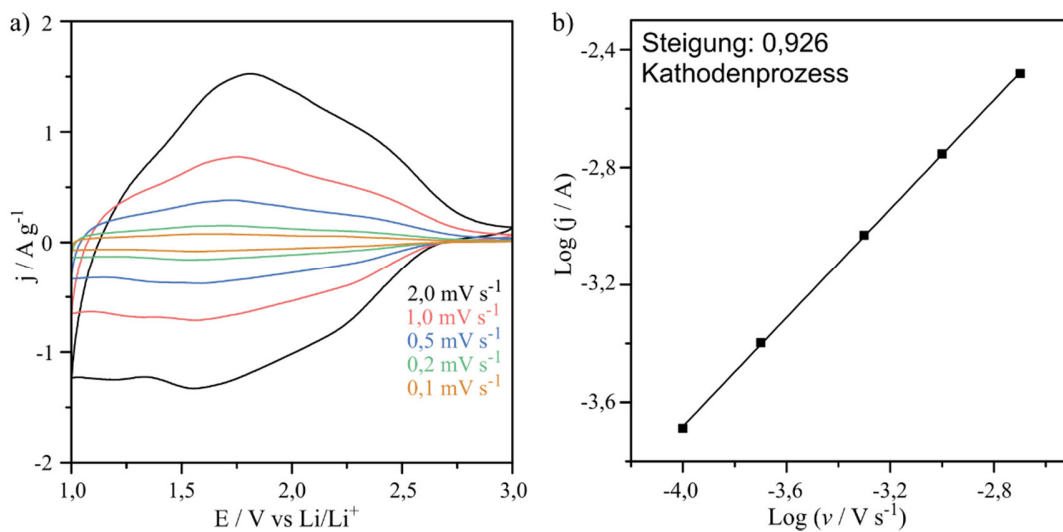


Abbildung 3.57: a) CV-Kurven des HTB-Ti(OH)OF bei unterschiedlichen Scanraten der angelegten Spannung, b) Doppellogarithmische Auftragung des gemessenen Stromes gegen die Scanrate.

4. Zusammenfassung und Ausblick

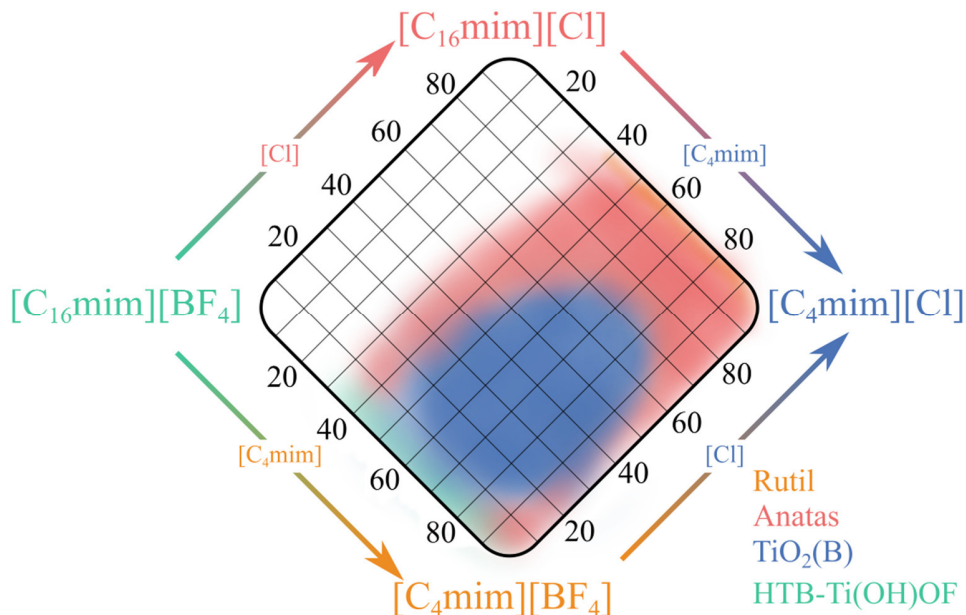


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der vier beobachteten Phasen in Abhängigkeit der verwendeten IL-Zusammensetzung.

Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung des bis *dato* unbekanntes Reaktionsmechanismus für die Niedertemperatursynthese des TiO₂(B) in Ionischen Flüssigkeiten. In der vorliegenden Arbeit konnten Abhängigkeiten von verschiedensten Edukten und Konzentrationen aufgedeckt werden. Hierzu wurden die Einflüsse der IL-Kationen und -Anionen separat voneinander betrachtet, indem auf einen IL-Pool von vier unterschiedlichen ILs zurückgegriffen wurde, welche jedoch aus lediglich zwei unterschiedlichen Kationen und zwei unterschiedlichen Anionen bestehen. In der Gesamtheit der Daten können in Abhängigkeit der ILs die in **Abbildung 4.1** zusammengefassten Phasengebiete im vorgestellten Koordinatensystem definiert werden. Die nun noch weißen Bereiche lassen sich auf Grund der hohen Viskosität der IL-Mischung nicht vergleichbar untersuchen.

Für das IL-Anion [BF₄]⁻ konnte gezeigt werden, dass das Auftreten von TiO₂(B) im betrachteten Produkt direkt an seine Präsenz gekoppelt ist. Grund hierfür ist erwiesenermaßen die partielle Hydrolyse des Anions und die daraus resultierende Fluorierung des Oxids. Der

nachgewiesene, substitutionelle Einbau des Fluors auf schichtverbrückenden, zweifachkoordinierten Sauerstoffpositionen führt zur Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ gegenüber dem als Konkurrenzprodukt entstehenden Anatas. Lediglich in einem Bereich des Verhältnis aus $[\text{BF}_4]^-$ und TiCl_4 zwischen 1:1 und 2:1 konnte $\text{TiO}_2(\text{B})$ phasenrein synthetisiert werden. Ein Mangel an $[\text{BF}_4]^-$ und damit Fluoridionen bedingt die Bildung von Anatas. Ein deutlicher Überschuss an $[\text{BF}_4]^-$ führt hingegen zur Bildung von HTB- $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$, welches in der hexagonalen Wolframbronzekristallstruktur (HTB) vorliegt. Der relative Anteil an Fluor in dieser Probe zeigte sich als doppelt so hoch wie im $\text{TiO}_2(\text{B})$. Diese Verdoppelung spiegelt direkt die Erhöhung des Anteils des $[\text{BF}_4]^-$ in der Reaktionslösung wider. Analog zum $\text{TiO}_2(\text{B})$ konnte bewiesen werden, dass sich Fluor auf Sauerstoffpositionen befindet. In der beschriebenen Kristallstruktur finden sich lediglich zweifachkoordinierte Anionenpositionen. Die Strukturaufklärung legte nahe, dass Fluor nicht statistisch auf diesen Positionen verteilt vorliegt, sondern vorwiegend die apikalen Positionen besetzt. Durch die Erhöhung der $[\text{BF}_4]^-$ -Konzentration konnte der Anteil an zweifach koordinierten Anionenpositionen gesteigert werden. Ebenfalls konnte durch die Strukturaufklärung nachgewiesen werden, dass mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit Wasser in die entstehenden Kanäle des HTB- $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$ eingelagert wurde.

Bei der Variation des IL-Kations konnte gezeigt werden, dass lediglich eine Mischung aus $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ und $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ zur Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ führen. In monophasigen IL-Systemen war die Synthese von phasenreinem $\text{TiO}_2(\text{B})$ nicht möglich. Hierbei müssen prinzipiell zwei unterschiedliche Aspekte des Kationeneinflusses berücksichtigt werden. Die Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation nehmen mit zunehmender Alkylkettenlänge ab. Dies hat zur Folge, dass bei partieller Substitution von $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ durch $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ auch der Anteil an freiem $[\text{BF}_4]^-$ in der Reaktionslösung zu einem geringen Anteil steigt. Größeren Einfluss sollte jedoch dem zweiten Aspekt beigemessen werden: In Kleinwinkelstreuexperimenten konnte die Ausbildung von mizellaren Strukturen beobachtet werden. Das Auftreten dieser Strukturen war direkt abhängig von der Alkylkettenlänge des verwendeten Kations und der Konzentration dieses Kations. Dieses Verhalten legte einen Mizellbildungsmechanismus nahe. Korreliert werden konnte diese Mizellbildung direkt mit dem Auftreten des $\text{TiO}_2(\text{B})$. Für die Bildung des $\text{TiO}_2(\text{B})$ mussten demnach zwingend mizellare Strukturen nachgewiesen werden. Als Grund hierfür wurde die Erhöhung der lokalen $[\text{BF}_4]^-$ -Konzentration und die Kristallisation

im intermizellaren Bereich postuliert. Fraglich bleibt, inwiefern die Korrelationslänge mit der resultierenden Kristallitgröße in Verbindung zu bringen ist.

Basierend auf *in-situ* Streuexperimenten konnte belegt werden, dass $\text{TiO}_2(\text{B})$ direkt aus der Lösung kristallisiert und nicht über kristalline Zwischenprodukte synthetisiert wird. Das Wachstum von $\text{TiO}_2(\text{B})$ kann bei bereits vorhandenen Titanoxidspezien nicht mehr gefördert werden, was indirekt darauf hindeutet, dass auch die anderen Phasen direkt gebildet werden und es zu keinen Auflösungsprozessen während des Wachstums kommt. Auch kann die Kristallisierung von $\text{TiO}_2(\text{B})$ im gegebenen System nicht durch Impfkristalle induziert werden.

Durch die Adaption verschiedener, aus Experimenten gewonnener Parameter konnten für die photokatalytische Wasserstoffentwicklung verschiedene Mischungen aus $\text{TiO}_2(\text{B})$ und Anatas realisiert und optimiert werden. Eine Mischung aus 3:2 $\text{TiO}_2(\text{B})$ zu Anatas führte zu den höchsten Wasserstoffentwicklungsraten unter andererseits konstanten Umständen. Während den Untersuchungen kam es zum Ausbau des Fluors und daraus resultierender Destabilisierung des $\text{TiO}_2(\text{B})$, was eine Phasenumlagerung einleitete. Der Aspekt der fluorabhängigen Phasenstabilität konnte auch in TGA-Experimenten belegt werden, wonach eine Phasentransformation zum Anatas mit einem Fluorausbau direkt korreliert. Theoretische Berechnungen (periodische und nichtperiodische) haben die experimentell gewonnenen Daten bestärkt und die Hypothese der Fluorierung und fluorstabilisierten $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Bildung untermauert, wenn auch noch nicht direkt bestätigt.

Zudem konnte gezeigt werden, dass sowohl $\text{TiO}_2(\text{B})$ als auch $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$ auf Grund ihrer offenen Kristallstruktur interessante Materialien für die Lithiuminterkalation sind und vergleichsweise hohe spezifische Kapazitäten und Stabilitäten erreicht werden können.

Wie bereits eingangs erwähnt, werfen die Mischungen der ILs immer noch eine Vielzahl an Fragen auf. So ist es auch in dieser Arbeit. Die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen IL-Kationen und Wasser in einem ternären System und die daraus resultierende Mizellbildung bedürfen einer Fokussierung des Forschungsschwerpunktes. Zwar konnte diese Arbeit einen Grundstein legen, doch muss das Verständnis dieser Wechselwirkungen in einem größeren Maße erschlossen werden. Wie vorgestellt, ermöglichen theoretische Simulationen einen Blick in die betrachteten Systeme auf Zeitskalen, die experimentell mit aktuellen Techniken unmöglich zu realisieren sind. Eine Korrelation aus Streuexperimenten und theoretischen

Simulationen könnte dazu beitragen, die Wechselwirkungen besser zu beschreiben und so das System in Hinblick auf potentielle Anwendungen noch variabler gestalten zu können. Zudem sollte versucht werden, vor allem Kleinwinkelstreuexperimente mit theoretischen Berechnungen zu verbinden. Auf diese Weise sollte es möglich sein, die gewonnenen Daten mit theoretisch berechneten Strukturfaktoren aus Gleichgewichtssystemen zu verknüpfen. Der Schlüssel zur vollständigen Aufklärung des Mizellbildungsmechanismus in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge der verwendeten ILs ist die Annäherung über theoretische Berechnungen. Auf diese Weise können eventuelle Interpretationen der experimentellen Ergebnisse gestärkt und inhaltlich aufgewertet werden.

Die vorgestellten Ergebnisse legen eine Substitution des IL-Anions nahe. Die partielle Hydrolyse des $[\text{BF}_4]^-$ könnte umgangen werden, wenn an seiner Stelle eine fluoridbasierte IL verwendet würde. Nach Rücksprache mit den Laborverantwortlichen des IL-Herstellers IoLiTec scheint die Synthese bspw. von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{F}]$ bzw. die Lagerung dieser IL mit größeren Schwierigkeiten verbunden zu sein, da diese sich bei der Lagerung zersetzt, indem das Fluoridion am aziden C2-Wasserstoffatom angreift und es so zur Deprotonierung kommt. Abhilfe für dieses Problem konnte zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht geleistet werden, ohne dass die Eigenschaften der IL zu stark verändert würden, wie bspw. durch das Hinzufügen komplexierender Agenzien.

5. Literaturverzeichnis

- [1] C. Wessel, L. Zhao, S. Urban, R. Ostermann, I. Djerdj, B. M. Smarsly, L. Chen, Y. Hu, S. Sallard, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 775–779.
- [2] Synthesen nahe Raumtemperatur; Deutsche Forschungsgemeinschaft; zu finden unter www.low-temperature-synthesis.de, **2017**.
- [3] P. Walden, *Bull. l'Académie impériale des Sci. St.-petersbg.* **1914**, *8*, 405–422.
- [4] J. Łuczak, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *230*, 13–28.
- [5] S. A. Dharaskar, M. N. Varma, D. Z. Shende, C. K. Yoo, K. L. Wasewar, *Sci. World J.* **2013**, *2013*, 1–9.
- [6] J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. De Souza, A. Publication, *Org. Synth.* **2002**, *79*, 236.
- [7] M.-F. Pouliot, O. Mahé, J.-D. Hamel, J. Desroches, J.-F. Paquin, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5428–5431.
- [8] J. M. López-Pestaña, J. Díaz-Terán, M. J. Avila-Rey, M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martín-Aranda, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *67*, 87–94.
- [9] E. J. Kim, S. Y. Ko, E. K. Dziadulewicz, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 631–633.
- [10] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *373*, 1–56.
- [11] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- [12] M. A. A. Rocha, C. F. R. A. C. Lima, L. R. Gomes, B. Schröder, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, K. Shimizu, J. N. C. Lopes, et al., *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10919–10926.
- [13] E. F. Smith, I. J. Villar Garcia, D. Briggs, P. Licence, *Chem. Commun.* **2005**, 5633.
- [14] D. M. Fox, J. W. Gilman, A. B. Morgan, J. R. Shields, P. H. Maupin, R. E. Lyon, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 6327–6332.
- [15] M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, R. D. Rogers, *Chem. Commun. (Camb)*. **2006**, 2554–2556.
- [16] M. N. Garaga, M. Nayeri, A. Martinelli, *J. Mol. Liq.* **2015**, *210*, 1–9.
- [17] E. Binetti, A. Panniello, L. Triggiani, R. Tommasi, A. Agostiano, M. L. Curri, M. Striccoli, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 3512–3518.
- [18] M. A. A. Rocha, C. M. S. S. Neves, M. G. Freire, O. Russina, A. Triolo, J. A. P. Coutinho, L. M. N. B. F. Santos, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 10889–10897.
- [19] M. Tariq, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *301*, 22–32.
- [20] K. A. Kurnia, C. M. S. S. Neves, M. G. Freire, L. M. N. B. F. Santos, J. A. P. Coutinho, *J. Mol. Liq.* **2015**, *210*, 264–271.
- [21] H. F. D. Almeida, M. G. Freire, A. M. Fernandes, J. A. Lopes-da-Silva, P. Morgado, K. Shimizu, E. J. M. Filipe, J. N. Canongia Lopes, L. M. N. B. F. Santos, J. A. P. Coutinho, *Langmuir* **2014**, *30*, 6408–6418.
- [22] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science (80-)*. **2003**, *302*, 792–793.
- [23] G. Chatel, J. F. B. Pereira, V. Debbeti, H. Wang, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2051–2083.
- [24] J. Pernak, K. Sobaszekiewicz, I. Mirska, *Green Chem.* **2003**, *5*, 52–56.
- [25] P. Stepnowski, A. Zaleska, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2005**, *170*, 45–50.
- [26] C. A. Wamser, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1209–1215.
- [27] I. Minami, M. Kita, T. Kubo, H. Nanao, S. Mori, *Tribol. Lett.* **2008**, *30*, 215–223.
- [28] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7108–7146.
- [29] M. T. Clough, C. R. Crick, J. Gräsvik, P. A. Hunt, H. Niedermeyer, T. Welton, O. P. Whitaker, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1101–1114.
- [30] M. Brüssel, M. Brehm, A. S. Pensado, F. Malberg, M. Ramzan, A. Stark, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13204–

- 13215.
- [31] J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8858–8864.
- [32] D. Xiao, J. R. Rajian, L. G. Hines, S. Li, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 13316–13325.
- [33] Q. Zhou, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6201–6204.
- [34] M. Larriba, P. Navarro, J.-B. Beigbeder, J. García, F. Rodríguez, *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *82*, 58–75.
- [35] N. D. Khupse, S. R. Kurolikar, A. Kumar, *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2010**, *49*, 727–730.
- [36] D. Song, J. Chen, *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, *77*, 137–143.
- [37] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 232–250.
- [38] A. Balducci, W. A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2233–2237.
- [39] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- [40] R. Vijayraghavan, U. A. Rana, G. D. Elliott, D. R. MacFarlane, *Energy Technol.* **2013**, *1*, 609–612.
- [41] Y. U. Paulechka, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2010**, *39*, 033108–(1–23).
- [42] J. Sun, L. R. Jordan, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1703–1708.
- [43] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Chem. Commun. (Camb)*. **2001**, 2244–2245.
- [44] Q. Lu, H. Wang, C. Ye, W. Liu, Q. Xue, *Tribol. Int.* **2004**, *37*, 547–552.
- [45] A. E. E. Jiménez, M. D. D. Bermúdez, P. Iglesias, F. J. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, *Wear* **2006**, *260*, 766–782.
- [46] H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu, Z. Cui, *Wear* **2004**, *256*, 44–48.
- [47] Z. Mu, F. Zhou, S. Zhang, Y. Liang, W. Liu, *Tribol. Int.* **2005**, *38*, 725–731.
- [48] M. Abai, M. P. Atkins, A. Hassan, J. D. Holbrey, Y. Kuah, P. Nockemann, A. A. Oliferenko, N. V. Plechkova, S. Rafeen, A. A. Rahman, et al., *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 8617–8624.
- [49] N. Papaiconomou, J. Lee, J. Salminen, M. von Stosch, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 5080–5086.
- [50] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2001**, 135–136.
- [51] R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399–2407.
- [52] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716–8719.
- [53] M. K. Potdar, S. S. Mohile, M. M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 9285–9287.
- [54] J. R. Harjani, S. J. Nara, M. M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1127–1130.
- [55] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4657–4659.
- [56] S. Dai, Y. H. Ju, H. J. Gao, J. S. Lin, S. J. Pennycook, C. E. Barnes, *Chem. Commun.* **2000**, 243–244.
- [57] T. Alammari, O. Shekhah, J. Wohlgenuth, A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18252–18260.
- [58] T. Kim, J. Lian, J. Ma, X. Duan, W. Zheng, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2928–2933.
- [59] P. Wang, X. Zhang, S. Gao, X. Cheng, L. Sui, Y. Xu, X. Zhao, H. Zhao, L. Huo, *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *241*, 967–977.
- [60] J. Ma, J. Teo, L. Mei, Z. Zhong, Q. Li, T. Wang, X. Duan, J. Lian, W. Zheng, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11694–11700.
- [61] A. H. Jadhav, A. C. Lim, G. M. Thorat, H. S. Jadhav, J. G. Seo, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 31675–31686.
- [62] H. Zhu, J.-F. Huang, Z. Pan, S. Dai, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4473–4477.
- [63] X. Zhou, Z.-X. Xie, Z.-Y. Jiang, Q. Kuang, S.-H. Zhang, T. Xu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Chem. Commun.* **2005**, *1*, 5572–5574.
- [64] Z. Li, A. Shkilnyy, A. Taubert, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4526–4532.
- [65] Z. Li, A. Geßner, J. P. Richters, J. Kalden, T. Voss, C. Kübel, A. Taubert, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1279–1285.
- [66] Z. Li, Y. Luan, T. Mu, G. Chen, *Chem. Commun.* **2009**, 1258–1260.
- [67] M. Voggenreiter, P. Vöpel, B. Smarsly, S. Polarz, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*

- 2017, 643, 93–100.
- [68] B. G. Trewyn, C. M. Whitman, V. S.-Y. Lin, *Nano Lett.* **2004**, 4, 2139–2143.
- [69] D. S. Jacob, A. Joseph, S. P. Mallenahalli, S. Shanmugam, S. Makhluif, J. Calderon-Moreno, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, 44, 6560–6563.
- [70] Y. Wang, H. Yang, *Chem. Commun.* **2006**, 2545–2547.
- [71] Z. Li, Z. Liu, J. Zhang, B. Han, J. Du, Y. Gao, T. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 14445–14448.
- [72] Y. Wang, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5316–5317.
- [73] M. K. Jana, H. B. Rajendra, A. J. Bhattacharyya, K. Biswas, *CrystEngComm* **2014**, 16, 3994–4000.
- [74] H. Xue, Z. He, Y. Zhao, Q. Jiao, Q. Wu, H. Li, *Solid State Sci.* **2017**, 64, 29–33.
- [75] W. Zheng, X. Hao, L. Zhao, W. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 5899–5905.
- [76] H. Fu, C. Qin, Y. Lu, Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, Z.-M. Su, W.-L. Li, E.-B. Wang, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51, 7985–7989.
- [77] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 1129–1133.
- [78] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **1989**, 81, 78–82.
- [79] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Takei, *J. Solid State Chem.* **1994**, 113, 27–36.
- [80] P. Y. Simons, F. Dachille, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 334–336.
- [81] H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura, K. Kubasa, *Science (80-)*. **1991**, 251, 786–788.
- [82] A. E. Goresy, M. Chen, L. Dubrovinsky, P. Gillet, G. Graup, *Science (80-)*. **2001**, 293, 1467–1470.
- [83] N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V. B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.-P. Weber, J. M. Osorio-Guillen, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 275501–(1–4).
- [84] M. Mattesini, J. S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 212101–(1–4).
- [85] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, *Nature* **2001**, 410, 653–654.
- [86] C. J. Howard, T. M. Sabine, F. Dickson, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1991**, 47, 462–468.
- [87] L. Pauling, J. H. Sturdivant, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1928**, 68, 239–256.
- [88] A. G. Dylla, G. Henkelman, K. J. Stevenson, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1104–1112.
- [89] T. P. Feist, P. K. Davies, *J. Solid State Chem.* **1992**, 101, 275–295.
- [90] M. Dion, Y. Piffard, M. Tournoux, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 917–918.
- [91] M. Kobayashi, V. Petrykin, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5373–5376.
- [92] Y. Ren, Z. Liu, F. Pourpoint, A. R. Armstrong, C. P. Grey, P. G. Bruce, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 2164–2167.
- [93] D. P. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi, *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 3669–3686.
- [94] C.-C. Wang, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3113–3120.
- [95] C. Leyva-Porras, A. Toxqui-Teran, O. Vega-Becerra, M. Miki-Yoshida, M. Rojas-Villalobos, M. García-Guaderrama, J. A. Aguilar-Martínez, *J. Alloys Compd.* **2015**, 647, 627–636.
- [96] B. Elgh, A. C. Palmqvist, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, 76, 395–401.
- [97] P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1925–1932.
- [98] M. Niederberger, G. Garnweitner, *Chemistry* **2006**, 12, 7282–7302.
- [99] H. Reuter, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 258–259.
- [100] M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 793–800.
- [101] T. H. Wang, A. M. Navarrete-López, S. Li, D. a. Dixon, J. L. Gole, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 7561–7570.
- [102] D. G. Huang, S. J. Liao, J. M. Liu, Z. Dang, L. Petrik, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, 184, 282–288.
- [103] J.-Y. Ruzicka, F. A. Bakar, L. Thomsen, B. C. Cowie, C. McNicoll, T. Kemmitt, H. E. A. Brand, B. Ingham, G. G. Andersson, V. B. Golovko, *RSC Adv.* **2014**, 4, 20649–20658.
- [104] X. Yan, W. Liu, W. Yan, D. Sun, Y. Jin, J. Wang, L. Xiang, H. Munakata, K. Kanamura,

- Electrochim. Acta* **2016**, *191*, 661–668.
- [105] J. Lee, J. K. Lee, K. Y. Chung, H.-G. Jung, H. Kim, J. Mun, W. Choi, *Electrochim. Acta* **2016**, *200*, 21–28.
- [106] D. L. Shieh, C. H. Ho, J. L. Lin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *109*, 362–369.
- [107] A. K. Chakraborty, Z. Qi, S. Y. Chai, C. Lee, S.-Y. Park, D.-J. Jang, W. I. Lee, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *93*, 368–375.
- [108] G. Betz, H. Tributsch, R. Marchand, *J. Appl. Electrochem.* **1984**, *14*, 315–322.
- [109] V. Etacheri, J. E. Yourey, B. M. Bartlett, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1491–1499.
- [110] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43*, 2286–2288.
- [111] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, P. G. Bruce, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 862–865.
- [112] G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Chem. Commun.* **2005**, 2454–2456.
- [113] G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A139–A143.
- [114] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, R. Kawahata, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3110–3116.
- [115] K. Kataoka, N. Kijima, J. Akimoto, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13861–13864.
- [116] M. K. Hossain, A. R. Koirala, U. S. Akhtar, M. K. Song, K. B. Yoon, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6550–6557.
- [117] Y. Zhou, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14960–14961.
- [118] T. Nakashima, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6386–6387.
- [119] H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier, Y.-S. Hu, *Small* **2007**, *3*, 1753–1763.
- [120] N. Yu, L. Gong, H. Song, Y. Liu, D. Yin, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 799–803.
- [121] H. Wang, X. Tan, T. Yu, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *321*, 531–537.
- [122] W. Zheng, X. Liu, Z. Yan, L. Zhu, *ACS Nano* **2009**, *3*, 115–122.
- [123] D. Zhang, G. Li, H. Wang, K. M. Chan, J. C. Yu, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1130–1137.
- [124] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *Nature* **2008**, *453*, 638–641.
- [125] D. Zhang, G. Li, X. Yang, J. C. Yu, *Chem. Commun.* **2009**, 4381–4383.
- [126] Y. Liu, J. J. Li, M. Wang, Z. Li, H. Liu, P. He, X. Yang, J. J. Li, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1643–1649.
- [127] I. Paramasivam, J. M. Macak, T. Selvam, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 643–648.
- [128] X. Zhao, W. Jin, J. Cai, J. Ye, Z. Li, Y. Ma, J. Xie, L. Qi, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3554–3563.
- [129] P. Peng, X. Liu, C. Sun, J. Ma, W. Zheng, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1003–1008.
- [130] C. Zhen, T. Wu, M. W. Kadi, I. Ismail, G. Liu, H. M. Cheng, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2015**, *36*, 2171–2177.
- [131] J. Yu, Q. Li, S. Liu, M. Jaroniec, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 2433–2441.
- [132] F. Li, X. Wang, Y. Zhao, J. Liu, Y. Hao, R. Liu, D. Zhao, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *144*, 442–453.
- [133] H. Kaper, S. Sallard, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3502–3510.
- [134] V. Mansfeldova, B. Laskova, H. Krysova, M. Zikalova, L. Kavan, *Catal. Today* **2014**, *230*, 85–90.
- [135] Y. Chen, W. Li, J. Wang, Y. Gan, L. Liu, M. Ju, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *191*, 94–105.
- [136] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [137] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, et al., *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 798–801.
- [138] M. Grätzel, F. P. Rotzinger, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 474–477.
- [139] C. Dette, M. A. Pérez-Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. J. Jung, K. Kern, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6533–6538.
- [140] J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1900–1909.
- [141] A. Y. Ahmed, T. A. Kandiel, I. Ivanova, D. Bahnemann, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *319*, 44–49.
- [142] D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, Y. Yuan, J.-C. Zhao, E. R. Waclawik, X. Ke, H. Zhu, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2009**, *131*, 17885–17893.
- [143] Z. Zheng, H. Liu, J. Ye, J. Zhao, E. R. Waclawik, H. Zhu, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *316*, 75–82.
- [144] T. A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2050–2060.
- [145] T. A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaim, D. Bahnemann, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 602–609.
- [146] Q. Tay, Z. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 10590–10597.
- [147] R. Kaplan, B. Erjavec, G. Dražić, J. Grdadolnik, A. Pintar, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *181*, 465–474.
- [148] H. L. Kuo, C. Y. Kuo, C. H. Liu, J. H. Chao, C. H. Lin, *Catal. Letters* **2007**, *113*, 7–12.
- [149] J. Zhu, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 3378–3381.
- [150] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [151] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga, *Science (80-)*. **2001**, *293*, 269–271.
- [152] C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Catal. Today* **2013**, *206*, 12–18.
- [153] K. Lv, B. Cheng, J. Yu, G. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5349–5362.
- [154] H. Sun, S. Wang, H. M. Ang, M. O. Tadé, Q. Li, *Chem. Eng. J.* **2010**, *162*, 437–447.
- [155] Y. Zhou, C. Chen, N. Wang, Y. Li, H. Ding, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 6116–6124.
- [156] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 2904–2939.
- [157] A. Mazare, M. Dilea, D. Ionita, I. Titorencu, V. Trusca, E. Vasile, *Bioelectrochemistry* **2012**, *87*, 124–131.
- [158] S. Bauer, J. Park, A. Pittrof, Y.-Y. Song, K. von der Mark, P. Schmuki, *Integr. Biol.* **2011**, *3*, 927–936.
- [159] J. Kunze, L. Müller, J. M. Macak, P. Greil, P. Schmuki, F. A. Müller, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6995–7003.
- [160] B. Ercan, E. Taylor, E. Alpaslan, T. J. Webster, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 295102–(1–11).
- [161] W. Deng, S. Ning, Q. Lin, H. Zhang, T. Zhou, H. Lin, J. Long, Q. Lin, X. Wang, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2016**, *144*, 196–202.
- [162] H. Lin, W. Deng, T. Zhou, S. Ning, J. Long, X. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 36–43.
- [163] V. Vergaro, C. Carlucci, M. Cascione, C. Lorusso, F. Conciauro, B. F. Scremin, P. M. Congedo, G. Cannazza, C. Citti, G. Ciccarella, *Nanomater. Nanotechnol.* **2015**, *5*, 30–41.
- [164] R. Fujiwara, Y. Luo, T. Sasaki, K. Fujii, H. Ohmori, H. Kuniyasu, *Pathobiology* **2015**, *82*, 243–251.
- [165] B. Trouiller, R. Reliene, A. Westbrook, P. Solaimani, R. H. Schiestl, *Cancer Res.* **2009**, *69*, 8784–8789.
- [166] M. Senzui, T. Tamura, K. Miura, Y. Ikarashi, Y. Watanabe, M. Fujii, *J. Toxicol. Sci.* **2010**, *35*, 107–113.
- [167] C. Mühlfeld, M. Geiser, N. Kapp, P. Gehr, B. Rothen-Rutishauser, *Part. Fibre Toxicol.* **2007**, *4*, 7–14.
- [168] B. Jovanović, *Integr. Environ. Assess. Manag.* **2015**, *11*, 10–20.
- [169] Z. Xiu, M. H. Alfaruqi, J. Gim, J. Song, S. Kim, P. T. Duong, J. P. Baboo, V. Mathew, J. Kim, *J. Alloys Compd.* **2016**, *674*, 174–178.
- [170] J. Wang, Y. Bai, M. Wu, J. Yin, W. F. Zhang, *J. Power Sources* **2009**, *191*, 614–618.
- [171] M. Wagemaker, D. Lützenkirchen-Hecht, A. A. van Well, R. Frahm, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12456–12464.
- [172] Z. Liu, Y. G. Andreev, A. R. Armstrong, S. Brutti, Y. Ren, P. G. Bruce, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2013**, *23*, 235–244.
- [173] Y. Liu, Y. Yang, *J. Nanomater.* **2016**, *2016*, 1–15.
- [174] A. S. Dalton, A. A. Belak, A. Van der Ven, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1568–1574.
- [175] V. Aravindan, Y.-S. Lee, R. Yazami, S. Madhavi, *Mater. Today* **2015**, *18*, 345–351.
- [176] M. J. Sussman, M. Celikin, A. Yasin, G. P. Demopoulos, *Electrochim. Acta* **2014**, *138*, 215–223.
- [177] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1173–1179.
- [178] M. Zúkalová, M. Kalbáč, L. Kavan, I. Exnar, M. Graetzel, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1248–1255.
- [179] Q. Wu, J. Xu, X. Yang, F. Lu, S. He, J. Yang, H. J. Fan, M. Wu, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401756–(1–9).

- [180] C. Arrouvel, S. C. Parker, M. S. Islam, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4778–4783.
- [181] L. Brohan, R. Marchand, *Solid State Ionics* **1983**, *9–10*, 419–424.
- [182] C. Arrouvel, T. C. Peixoto, M. E. G. Valerio, S. C. Parker, *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1072*, 43–51.
- [183] M. Wilkening, C. Lyness, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4741–4744.
- [184] H. Bialowons, M. Müller, B. G. Müller, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1995**, *621*, 1227–1231.
- [185] B. Li, Z. Gao, D. Wang, Q. Hao, Y. Wang, Y. Wang, K. Tang, *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 409–415.
- [186] A. Demourgues, N. Penin, D. Dambournet, R. Clarenc, A. Tressaud, E. Durand, *J. Fluor. Chem.* **2012**, *134*, 35–43.
- [187] J. Yue, C. Suchomski, T. Brezesinski, B. M. Smarsly, *ChemNanoMat* **2015**, *6*, 415–421.
- [188] S. Shian, K. H. Sandhage, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 757–761.
- [189] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, *28*, 3384–3392.
- [190] S. A. Hayward, F. D. Morrison, S. A. T. Redfern, E. K. H. Salje, J. F. Scott, K. S. Knight, S. Tarantino, A. M. Glazer, V. Shuvaeva, P. Daniel, et al., *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 054110–(1–17).
- [191] M. V. Reddy, S. Madhavi, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1312–1321.
- [192] N. Louvain, Z. Karkar, M. El-Ghozzi, P. Bonnet, K. Guérin, P. Willmann, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15308–15315.
- [193] J.-Y. Jung, J. H. Kim, Y.-S. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 4498–4504.
- [194] B. Hammouda, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 1474–1478.
- [195] S. V. G. Menon, C. Manohar, K. S. Rao, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 9186–9190.
- [196] E. Thomas, D. Thomas, K. P. Vijayalakshmi, B. K. George, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 9421–9428.
- [197] J. Mazur, B. Fanconi, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 5069–5080.
- [198] R. W. Berg, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 1045–1075.
- [199] R. W. Berg, M. Deetlefs, K. R. Seddon, I. Shim, J. M. Thompson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19018–19025.
- [200] Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4735–4740.
- [201] N. E. Heimer, R. E. Del Sesto, Z. Meng, J. S. Wilkes, W. R. Carper, *J. Mol. Liq.* **2006**, *124*, 84–95.
- [202] M. Thomas, M. Brehm, O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Nyulászi, T. Pasinszki, B. Kirchner, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 024510–(1–11).
- [203] D. K. Singh, S. Cha, D. Nam, H. Cheong, S. W. Joo, D. Kim, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 3040–3046.
- [204] N. A. Atamas, A. M. Yaremko, T. Seeger, A. Leipertz, A. Bienko, Z. Latajka, H. Ratajczak, A. J. Barnes, *J. Mol. Struct.* **2004**, *708*, 189–195.
- [205] S. L. Wunder, S. D. Merajver, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5341–5346.
- [206] M. C. C. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7281–7290.
- [207] R. Holomb, A. Martinelli, I. Albinsson, J. C. Lassègues, P. Johansson, P. Jacobsson, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 793–805.
- [208] P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 6762–6775.
- [209] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, *26*, 98–100.
- [210] Y. G. Andreev, P. M. Panchmatia, Z. Liu, S. C. Parker, M. S. Islam, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6306–6312.
- [211] H. Knoll, U. Kühnhold, *Naturwissenschaften* **1957**, *44*, 394–394.
- [212] L. Brohan, A. Verbaere, M. Tournoux, G. Demazeau, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 355–361.
- [213] J. F. Banfield, D. R. Veblen, D. J. Smith, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 343–353.
- [214] J. F. Banfield, D. R. Veblen, *Am. Mineral.* **1992**, *77*, 545–557.
- [215] P. Broqvist, A. Alkauskas, A. Pasquarello, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 132911–(1–3).
- [216] P. Broqvist, A. Pasquarello, *Microelectron. Eng.* **2007**, *84*, 2022–2027.
- [217] Y. Lei, J. Li, Z. Wang, J. Sun, F. Chen, H. Liu, X. Ma, Z. Liu, *Nanoscale* **2017**, *9*, 4601–4609.
- [218] J. Sun, Y. Lei, H. Liu, S. P. Ringer, Z. Liu,

- CrystEngComm* **2016**, *18*, 2089–2097.
- [219] Y. Lei, J. Sun, H. Liu, X. Cheng, F. Chen, Z. Liu, *Nanoscale* **2014**, *6*, 14237–14243.
- [220] D. J. Yarusso, S. L. Cooper, *Macromolecules* **1983**, *16*, 1871–1880.
- [221] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 75–83.
- [222] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4050–4055.
- [223] J. Gao, N. J. Wagner, *Langmuir* **2016**, *32*, 5078–5084.
- [224] C. Dai, M. Du, Y. Liu, S. Wang, J. Zhao, A. Chen, D. Peng, M. Zhao, *Molecules* **2014**, *19*, 20157–20169.
- [225] C. Jungnickel, J. Łuczak, J. Ranke, J. F. Fernández, A. Müller, J. Thöming, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *316*, 278–284.
- [226] F. Geng, J. Liu, L. Zheng, L. Yu, Z. Li, G. Li, C. Tung, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 147–151.
- [227] J. M. del Rio, C. Pombo, G. Prieto, V. Mosquera, F. Sarmiento, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *172*, 137–141.
- [228] R. Vanyúr, L. Biczók, Z. Miskolczy, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *299*, 256–261.
- [229] T. Inoue, H. Ebina, B. Dong, L. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 236–241.
- [230] M. Blesic, M. H. Marques, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, A. Lopes, *Green Chem.* **2007**, *9*, 481–490.
- [231] O. A. El Seoud, P. A. R. Pires, T. Abdel-Moghny, E. L. Bastos, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313*, 296–304.
- [232] H. Kaper, B. Smarsly, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2006**, *220*, 1455–1471.
- [233] Y. Chimupala, P. Junpoy, T. Hardcastle, A. Westwood, A. Scott, B. Johnson, R. Brydson, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5685–5699.
- [234] J. R. Jokisaari, D. Bayerl, K. Zhang, L. Xie, Y. Nie, D. G. Schlom, E. Kioupakis, G. W. Graham, X. Pan, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7896–7902.
- [235] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* **1978**, *7*, 321–324.
- [236] S. V. Gnedenkov, D. P. Opra, S. L. Sinebryukhov, V. G. Kuryavyi, A. Y. Ustinov, V. I. Sergienko, *J. Alloys Compd.* **2015**, *621*, 364–370.
- [237] A. Stájer, K. Ungvári, I. K. Pelsöczy, H. Polyánka, A. Oszkó, E. Mihalik, Z. Rakonczay, M. Radnai, L. Kemény, A. Fazekas, et al., *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2008**, *87A*, 450–458.
- [238] M. Senna, V. Šepelák, J. Shi, B. Bauer, A. Feldhoff, V. Laporte, K.-D. Becker, *J. Solid State Chem.* **2012**, *187*, 51–57.
- [239] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 33–35.
- [240] J. Pan, S. P. Jiang, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *469*, 25–30.
- [241] T. N. Ravishankar, G. Nagaraju, J. Dupont, *Mater. Res. Bull.* **2016**, *78*, 103–111.
- [242] M. Roy, A. Pompella, J. Kubacki, J. Szade, R. A. Roy, W. Hedzelek, *PLoS One* **2016**, *11*, e0157481.
- [243] W.-Y. Tseng, S.-H. Hsu, C.-H. Huang, Y.-C. Tu, S.-C. Tseng, H.-L. Chen, M.-H. Chen, W.-F. Su, L.-D. Lin, *PLoS One* **2013**, *8*, e84898.
- [244] C. Yu, J. C. Yu, M. Chan, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1061–1069.
- [245] F. Toma, G. Bertrand, S. Begin, C. Meunier, O. Barres, D. Klein, C. Coddet, *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *68*, 74–84.
- [246] E. McCafferty, J. P. Wightman, *Surf. Interface Anal.* **1998**, *26*, 549–564.
- [247] B. Erdem, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *Langmuir* **2001**, *17*, 2664–2669.
- [248] H. Perron, J. Vandenborre, C. Domain, R. Drot, J. Roques, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt, H. Catalette, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 518–527.
- [249] C. Y. K. Lung, M. Heinonen, E. Kukk, J. P. Matinlinna, *Surf. Interface Anal.* **2015**, *47*, 105–112.
- [250] K. Rück-Braun, M. Å. Petersen, F. Michalik, A. Hebert, D. Przyrembel, C. Weber, S. A. Ahmed, S. Kowarik, M. Weinelt, *Langmuir* **2013**, *29*, 11758–11769.
- [251] M. S. Rahman, M. M. Murshed, D. Baabe, T. M. Gesing, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2016**, *231*, 11–21.
- [252] M. Maczka, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, S. Kojima, J. Hanuza, A. Majchrowski, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 199–204.
- [253] J. Zhu, F. Lv, S. Xiao, Z. Bian, G. Buntkowsky, C. Nuckolls, H. Li, *Nanoscale* **2014**, *6*, 14648–14651.

- [254] M. Sansotera, F. Persico, C. Pirola, W. Navarrini, A. Di Michele, C. L. Bianchi, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *148–149*, 29–35.
- [255] X. Tan, Q. Fan, X. Wang, B. Grambow, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 3115–3121.
- [256] C. Q. Sun, Y. Sun, Y. G. Nie, Y. Wang, J. S. Pan, G. Ouyang, L. K. Pan, Z. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16464–16467.
- [257] M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho, A. M. Fernandes, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3744–3749.
- [258] K. Vorres, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 25–26.
- [259] B. L. Chamberland, A. W. Sleight, W. H. Cloud, *J. Solid State Chem.* **1970**, *2*, 49–54.
- [260] M. He, H. Okudera, A. Simon, J. Köhler, S. Jin, X. Chen, *J. Solid State Chem.* **2013**, *197*, 466–470.
- [261] M. Castellanos, A. R. West, *J. Mater. Sci.* **1979**, *14*, 450–454.
- [262] E. Miliordos, J. F. Harrison, K. L. C. Hunt, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144111.
- [263] A. M. Czoska, S. Livraghi, M. Chiesa, E. Giamello, S. Agnoli, G. Granozzi, E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8951–8956.
- [264] A. Vittadini, M. Casarin, A. Selloni, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18973–18977.
- [265] M. Senna, A. Düvel, V. Šepelák, J. Shi, K. L. Da Silva, V. Laporte, S. Lebedkin, C. Kübel, D. Wang, D. Schünemann, et al., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15272–15278.
- [266] C. M. Kassis, J. K. Steehler, D. E. Betts, Z. Guan, T. J. Romack, J. M. DeSimone, R. W. Linton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3247–3254.
- [267] H. Liu, Z. Bi, X.-G. Sun, R. R. Unocic, M. P. Paranthaman, S. Dai, G. M. Brown, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3450–3454.
- [268] M. Fehse, E. Ventosa, *Chempluschem* **2015**, *80*, 785–795.
- [269] T. Beuvier, M. Richard-Plouet, L. Brohan, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13703–13706.
- [270] S. Liu, Z. Wang, C. Yu, H. Bin Wu, G. Wang, Q. Dong, J. Qiu, A. Eychmüller, X. W. David Lou, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3462–3467.
- [271] N. Takami, Y. Harada, T. Iwasaki, K. Hoshina, Y. Yoshida, *J. Power Sources* **2015**, *273*, 923–930.
- [272] C. Chen, X. Hu, Z. Wang, X. Xiong, P. Hu, Y. Liu, Y. Huang, *Carbon N. Y.* **2014**, *69*, 302–310.
- [273] S.-I. Pyun, *Fresenius. J. Anal. Chem.* **1999**, *363*, 38–45.
- [274] T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn, S. H. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1802–1809.
- [275] E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dölle, W. R. Carper, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177–13184.
- [276] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [277] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [278] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [279] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [280] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [281] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [282] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [283] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [284] S. Zahn, B. Kirchner, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8430–8435.
- [285] S. Grimme, W. Hujo, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4875–4883.
- [286] S. Zahn, D. R. MacFarlane, E. I. Izgorodina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13664–13675.
- [287] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, *2*, 799–805.
- [288] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187–2193.
- [289] J. M. Martínez, L. Martínez, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 819–825.
- [290] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter, *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *167*, 103–128.
- [291] J. VandeVondele, J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114105–(1–9).
- [292] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 1703–1710.

- [293] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 3641–3662.
- [294] M. Krack, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, 114, 145–152.
- [295] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.
- [296] M. Brehm, B. Kirchner, *J. Chem. Inf. Model.* **2011**, 51, 2007–2023.
- [297] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558–561.
- [298] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251–14269.
- [299] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15–50.
- [300] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169–11186.
- [301] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [302] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396–1396.
- [303] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 1505–1509.
- [304] T. Zhu, S.-P. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 11385–11396.
- [305] R. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory. (International Series of Monographs on Chemistry 22)*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [306] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.* **2006**, 36, 354–360.
- [307] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, 21, 84204.
- [308] E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 899–908.

6. Anhang

6.1. Zusätzliche Daten

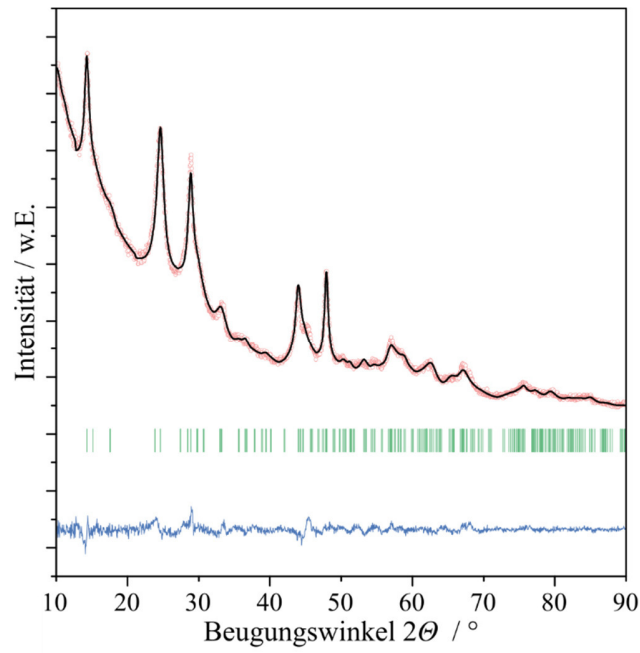
Anhang Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Kationenschwingungen der beschriebenen Ionischen Flüssigkeiten.

| Nummer | Lage /cm ⁻¹ | Schwingung | Referenz |
|--------|------------------------|--|-------------------------|
| 1 | 326 | CH ₃ (N) bend, CH ₂ (N) bend, CCCC bend Beugung der C-N-Bindung im Ring + Alkylkettenbeugung | [275] |
| 2 | 345 | chain def. (GA13) CH ₃ (N) bend, CH ₂ (N) bend, CCCC bend Beugung der C-N-Bindung im Ring + Deformation der Alkylkette | [199] [275] |
| 3 | 412 | CH ₃ (N) bend, CH ₂ (N) bend, CCCC bend ring rot + chain def Beugung der C-N-Bindung im Ring + Ringrotation | [275] [199] |
| 4 | 600 | N-C6 N-C7 iph str + ring oopl def + C8H ₂ rock + N-C7-C8 bend. Ring ip sym bend, CH ₂ (N), CH ₃ (N) CN str "out-of-plane" Ringdeformation + gleichphasige Streckung N-C _{Alkyl} -Bindungen | [199] [201] |
| 5 | 625 | ring def (C2-H oopl bend) + N-C6 N-C7 iph str + C7H ₂ rock + C7-C8-C9 bend Ringdeformation mit C2 Beugung + Alkylkettenstreckung in Phase + lange Alkylkettenbeugung + CH ₂ (Alkyl) Schwingung | [199] |
| 6 | 699 | N-C6 N-C7 ooph str + ring ipl def + C8H ₂ rock + C7-C8 tor Ring ip asym bend, CH ₂ (N), CH ₃ (N) CN str gegenphasige Streckung N-C _{Alkyl} -Bindungen + „in-plane“ Ringdeformation + CH ₂ (Alkyl) Schwingung und Torsionen + Streckung N-C _{Alkyl} -Bindungen | [199] [201] |
| 7 | 731 | ring HCCH sym bend, NC(H)N bend N-C6 N-C7 ooph str + ring ipl def + N-C7-C8 and C7-C8-C9 bend Ring HCCH sym bend Symmetrische Ringbeugung + gegenphasige Streckung N-C _{Alkyl} -Bindungen | [275] [199] [201] |
| 8 | 809 | CCCCH bend C7H ₂ and chain rock Alkylkettenbeugung | [275] [199] |
| 9 | 825 | C7H ₂ and chain rock Alkylkettenschwingung und CH ₂ (Alkyl) Schwingung | [199] |

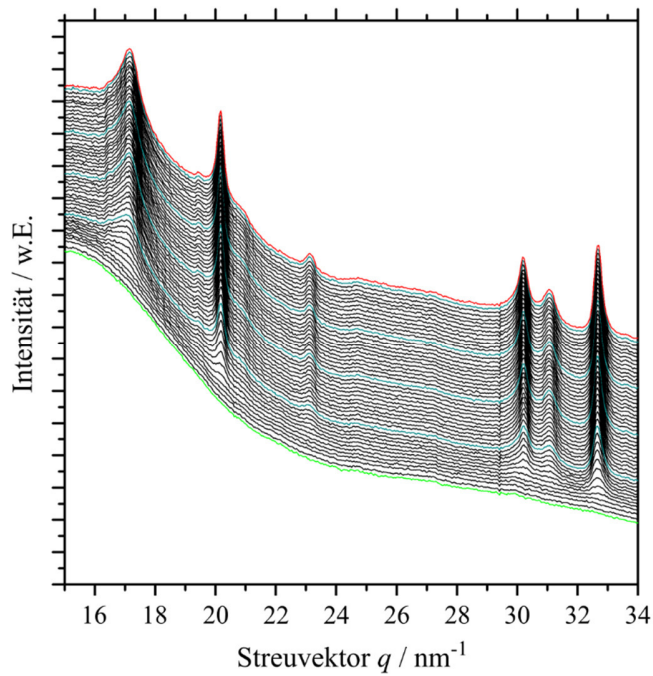
ANHANG

| Nummer | Lage /cm ⁻¹ | Schwingung | Referenz |
|--|------------------------|---|----------|
| 10 | 885 | CCCC str | [275] |
| | | chain def | [199] |
| Alkylkettendeformation (Streckung) | | | |
| 11 | 907 | chain def | [199] |
| | | Alkylkettendeformation | |
| 12 | 941 | chain def | [199] |
| | | Alkylkettendeformation | |
| 13 | 976 | chain def | [199] |
| | | Alkylkettendeformation | |
| 14 | 1021 | ring ip sym str | [275] |
| | | ring elongation (C ₃) + N-C ₆ str | [199] |
| | | In-plane ring deformation | [202] |
| | | Streckschwingung N-C _{Alkyl} -Bindung + Ringstreckung | |
| 15 | 1057 | ring ip asym str | [199] |
| | | ring elongation (C ₂) + N-C iph str + C ₄ -HC ₅ -H ipl bend | [199] |
| | | asymmetrische Ringstreckung + C-C _{Ring} -Beugung | |
| 16 | 1097 | chain ooph C-C str | [199] |
| | | gegenphasige Streckung C-C _{Alkyl} -Bindungen | |
| 17 | 1112 | ring HCCH sym bend, ring ip asym str | [275] |
| | | chain ooph C-C str | [199] |
| | | Ring ip asym str, CC str, NCH ₃ twist | [201] |
| | | Calk-H bend | [202] |
| | | gegenphasige Streckung N-C _{Alkyl} -Bindungen + C-C _{Ring} -Beugung + asymmetrische Ringstreckung | |
| 18 | 1130 | CCCC str | [275] |
| | | chain ooph C-C str chain def | [199] |
| | | Ring ip asym str, CC str, (N)CH ₂ and (N)CH ₃ CN str | [201] |
| | | Alkylkettendeformation (Streckung), C-N-Streckung (Ring) | |
| 19 | 1338 | CCCC str, ring ip asym str | [199] |
| | | chain (CH ₂ twi) | [199] |
| Alkylkettendeformation (Streckung), C-H-Verdrehung in der Alkylkette | | | |

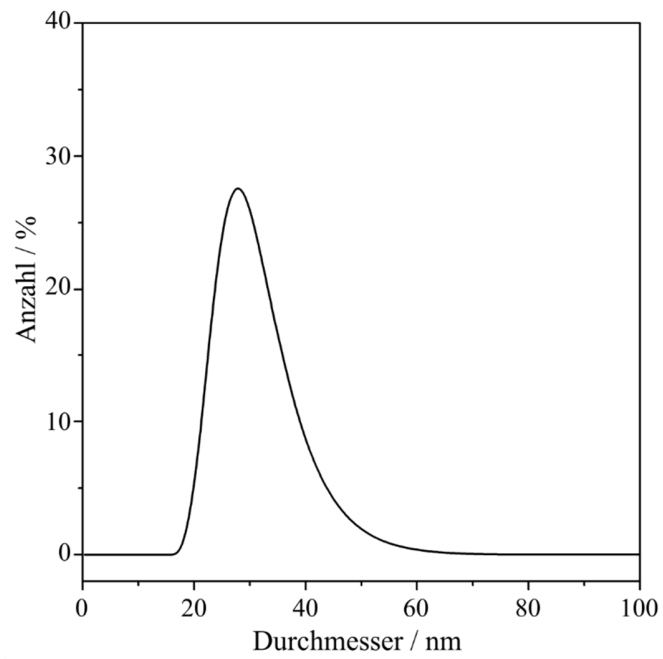
| Nummer | Lage /cm ⁻¹ | Schwingung | Referenz |
|--------|------------------------|---|----------|
| 20 | 1378 | CCCC str | [275] |
| | | ring breathing + C7H ₂ twi | [199] |
| | | Ring ip asym str, CC str, (N)CH ₂ and (N)CH ₃ CN str | [201] |
| | | CEtH bending + CImN stretching | [202] |
| | | Alkylkettendeformation (Streckung), C-N-Streckung (Ring) | |
| 21 | 1409 | CCCC str, CH ₂ (N) str, ring ip asym str | [275] |
| | | ring asym str + C7H ₂ twi + C6H ₃ def | [199] |
| | | Ring ip asym str, CC str, (N)CH ₂ and (N)CH ₃ CN str | [201] |
| | | Asymmetrische Ringstreckung, C-N-Streckung, C-H-Verdrehung in der Alkylkette, Alkylkettendeformation (Streckung) | |
| 22 | 1441 | C6H ₃ def | [199] |
| | | Ring ip sym str, CC str, (N)CH ₂ and (N)CH ₃ CN str R(m)p | [201] |
| | | C-H-Deformation in der Alkylkette, Asymmetrische Ringstreckung, C-N-Streckung | |
| 23 | 1463 | ring ip asym str, CH ₃ (N) str | [275] |
| | | C7H ₂ + C8H ₂ + C9H ₂ + C10H ₂ def | [199] |
| | | (N)CH ₃ HCH sym bend, (N)CH ₃ CN str | [201] |
| | | Asymmetrische Ringstreckung, C-N-Streckung, C-H-Deformation in der Alkylkette | |
| 24 | 1478 | C7H ₂ + C8H ₂ + C9H ₂ + C10H ₂ def | [199] |
| | | C-H-Deformation in der Alkylkette | |
| 25 | 1561 | C12H ₃ def & C6H ₃ def | [199] |
| | | C-H-Deformation in der Alkylkette | |



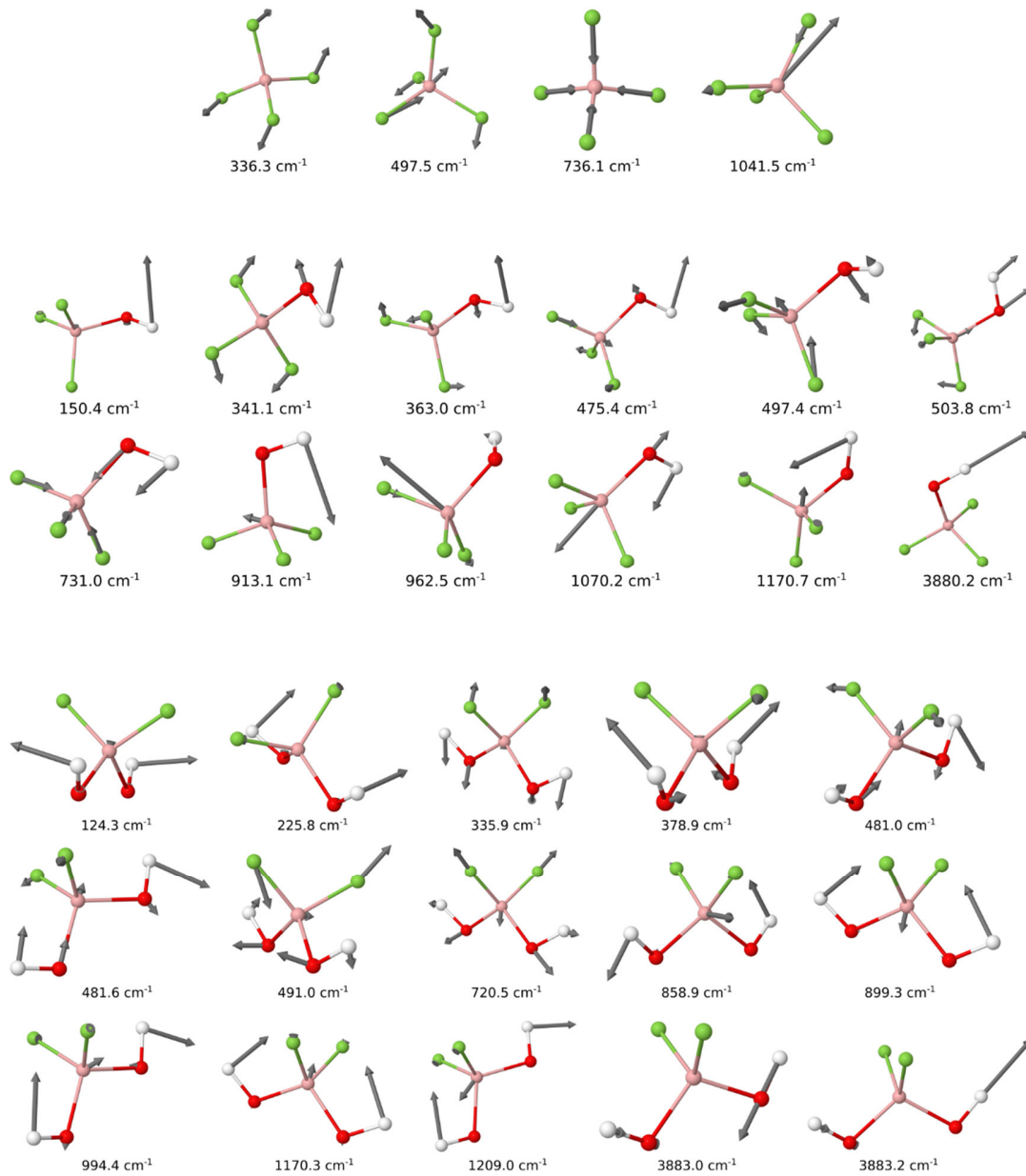
Anhang Abbildung 6.1: Rietveldverfeinerung des phasenreinen $\text{TiO}_2(\text{B})$, Messwerte (\circ), berechnete Streukurve (-), theoretische Reflexlagen ($|$), Differenzkurve (-).



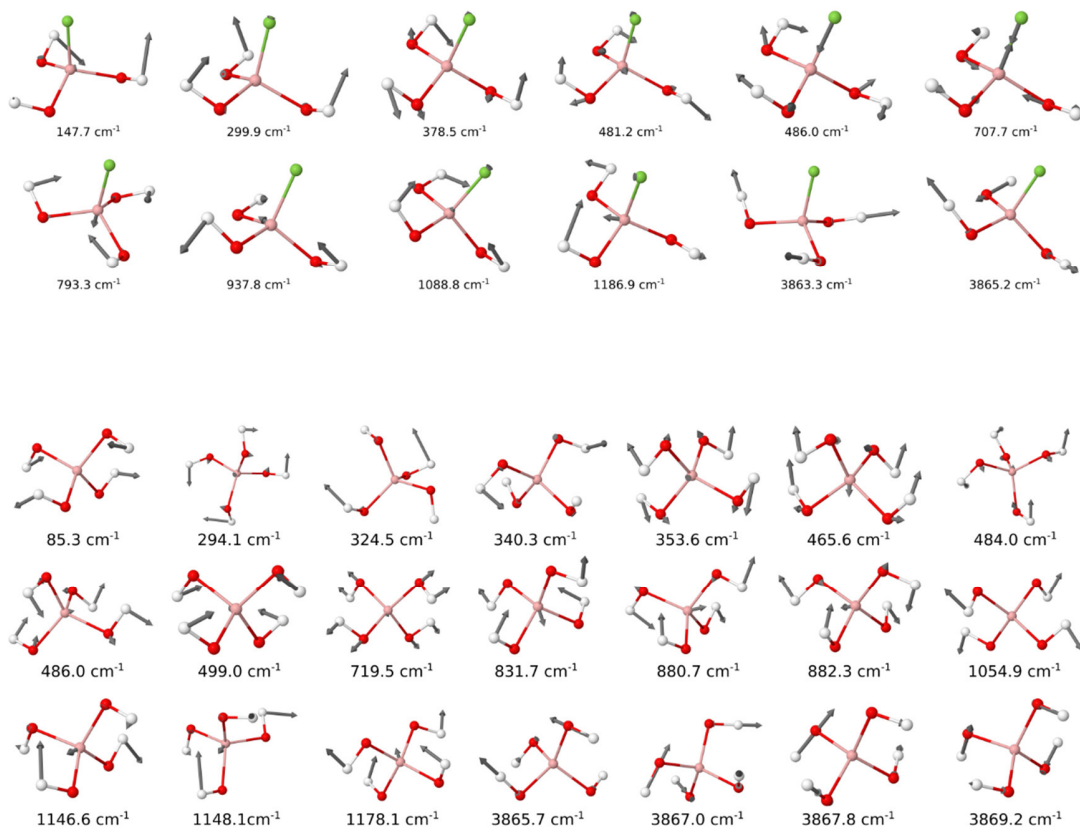
Anhang Abbildung 6.2: Darstellung der Rohdaten der *in-situ* Diffraktionsmessungen des reinphasigen $\text{TiO}_2(\text{B})$ ohne Untergrundkorrektur.



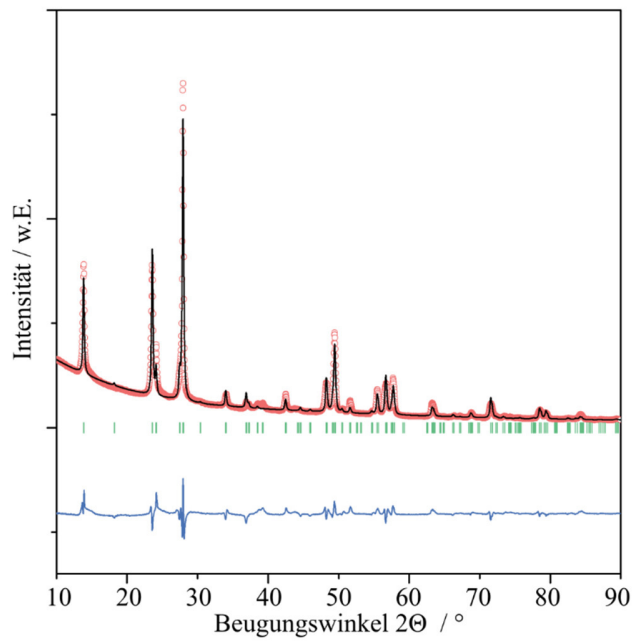
Anhang Abbildung 6.3: Durchmessergrößenverteilung der in Ethanol dispergierten $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Partikel bei Raumtemperatur.



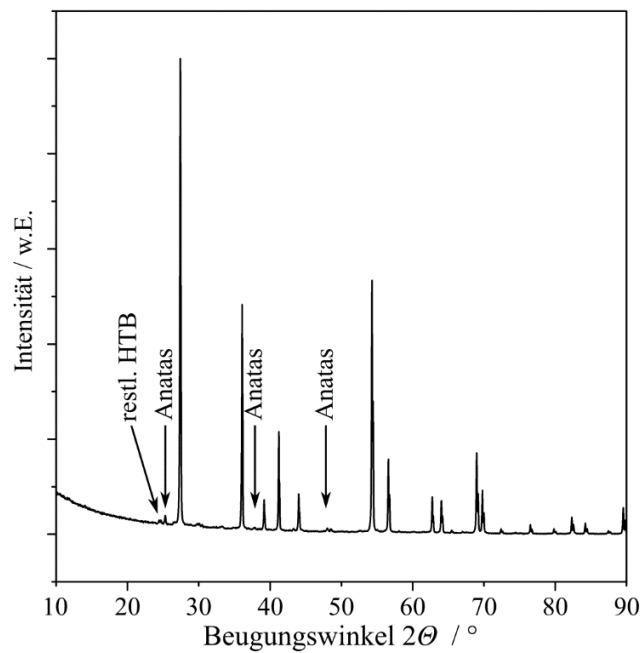
Anhang Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der berechneten Schwingungsmoden für [BF₄]⁻, [BF₃OH]⁻ und [BF₂(OH)₂]⁻.



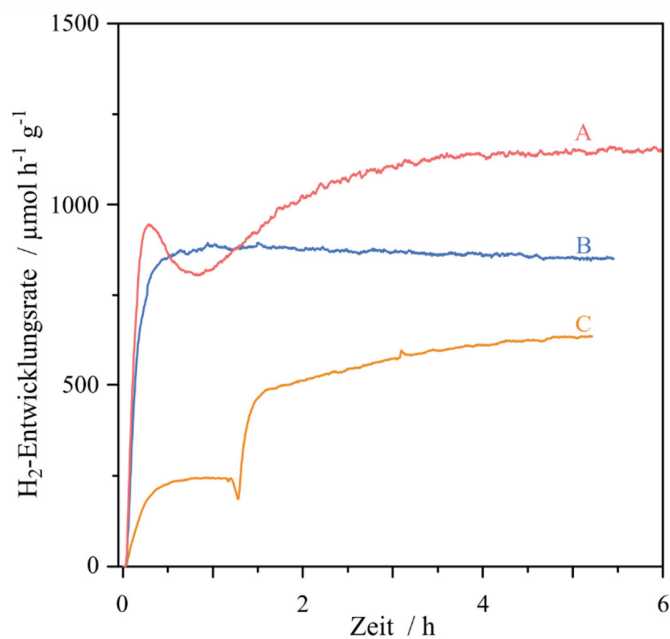
Anhang Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der berechneten Schwingungsmoden für $[\text{BF}(\text{OH})_4]$ und $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$.



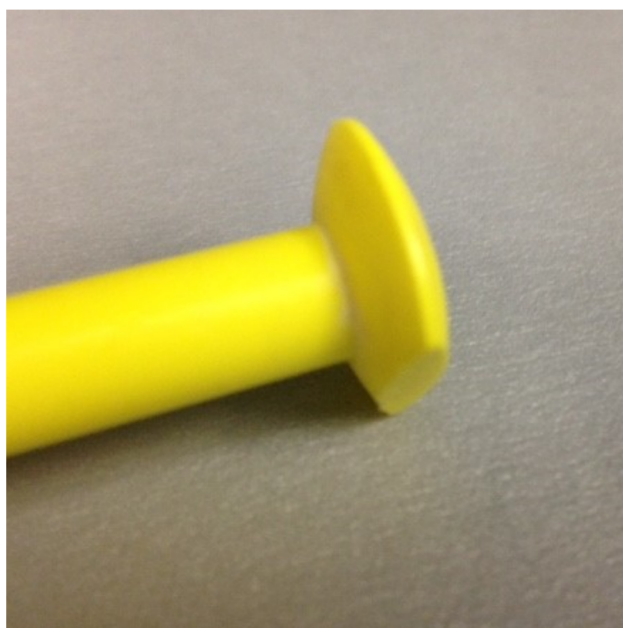
Anhang Abbildung 6.6: Rietveldverfeinerung des HTB-Ti(OH)OF nach der Strukturaufklärung unter Annahme mit Wasser gefüllter Kanäle.



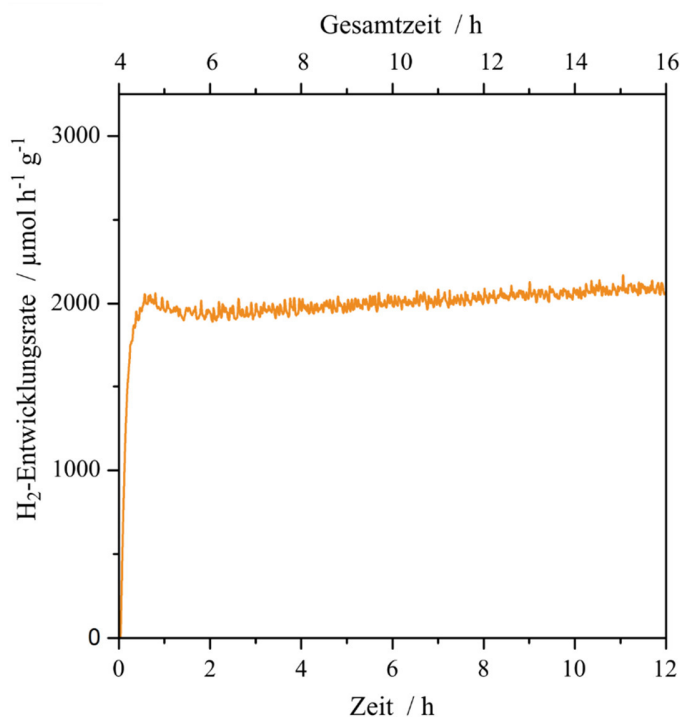
Anhang Abbildung 6.7: Röntgendiffraktogramm des HTB-Ti(OH)OF nach der bis einschließlich 900 °C durchgeführten TG-Analyse.



Anhang Abbildung 6.8: Wasserstoffentwicklungsraten der physikalischen 3:2-Mischungen TiO₂(B) und Anatas mit Co-Katalysator nur auf Anatas (A), nur auf TiO₂(B) (B), und während der Analyse auf beiden Phasen aufgebracht (C).



Anhang Abbildung 6.9: Fotografie des abgeriebenen Endes des Rührstabs, welches zur Detektion von Teflon in der XPS und XRD geführt hat.



Anhang Abbildung 6.10: Wasserstoffentwicklungsraten der synthetischen 3:2-Mischung aus TiO₂(B) und Anatas im Langzeitversuch über einer Gesamtzeit von 16 Stunden (hier dargestellt sind lediglich die Stunden 4 – 16).

6.2. Chemikalien

Anhang Tabelle 6.2: Zusammenfassung der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

| Chemikalie | CAS-Nr. | Hersteller |
|---|----------------|-------------------|
| [C ₄ mim][BF ₄] | 174501-65-6 | IoLiTec |
| [C ₁₀ mim][BF ₄] | 244193-56-4 | IoLiTec |
| [C ₁₆ mim][BF ₄] | 244193-64-4 | IoLiTec |
| [C ₄ mim][Cl] | 79917-90-1 | IoLiTec |
| [C ₁₀ mim][Cl] | 171058-18-7 | IoLiTec |
| [C ₁₂ mim][Cl] | 114569-84-5 | IoLiTec |
| [C ₁₄ mim][Cl] | 171058-21-2 | IoLiTec |
| [C ₁₆ mim][Cl] | 61546-01-8 | IoLiTec |

| Chemikalie | CAS-Nr. | Hersteller |
|-----------------------------------|-------------|---------------|
| [C ₁₈ mim][Cl] | 171058-19-8 | IoLiTec |
| LiF | 7789-24-4 | Sigma Aldrich |
| LiPF ₆ in EC:DEC | | Powerlyte |
| Lithiumband | 7439-93-2 | Sigma-Aldrich |
| Ethanol | 64-17-5 | Sigma Aldrich |
| SuperP | 1333-86-4 | Alfa Aesar |
| PvDF | 24937-79-9 | Sigma Aldrich |
| NMP | 872-50-4 | Sigma Aldrich |
| TiCl ₄ | 7550-45-0 | Sigma Aldrich |
| Methanol | 67-56-1 | VWR |
| Na ₃ RhCl ₆ | 14972-70-4 | Aldrich |

6.3. Synthesevorschriften

Als Grundlage der Synthesen dient die bereits von Wessel *et al.* publizierte Synthesevorschrift nach der 0,2 mL TiCl₄ mit 0,45 mL Wasser in 3,85 mmol IL zu Reaktion gebracht werden.^[1] Hierzu wurden die ILs entsprechend der jeweiligen oben aufgeführten prozentualen Stoffmengen zusammensetzungen in einem 25 mL-Zweihalskolben vorgelegt und bei 95 °C und Rühren mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von ca. 200 U min⁻¹ aufgeschmolzen (Heidolph MR Hei-Standard). Im Anschluss wurden 0,2 mL TiCl₄ ebenfalls unter Rühren zugegeben und über einen Zeitraum von fünf Minuten homogenisiert. Sukzessive wurden 0,45 mL Wasser tropfenweise über einen Zeitraum von ca. 15 Sekunden hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden ($t = 0$ bei Wasserzugabe) wurden 10 mL Ethanol zugegeben und die Lösung für weitere acht Stunden unter Rückfluss bei 80 °C gerührt.

Das Produkt wurde mittels Zentrifugierens (3x 5 min; 7000 U min⁻¹; Hettich Zentrifugen) gewonnen. Zwischen den Zentrifugationsschritten wurden die Proben mit Ethanol gewaschen.

Die Werte, welche verwendet wurden, um die photokatalytisch analysierten Proben zu synthetisieren, sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Anhang Tabelle 6.3: Zusammenfassung der IL-Zusammensetzungen für die unterschiedlichen TiO₂(B)-Anatas-Kombinationen, welche in den photokatalytischen Messungen verwendet wurden. Mengen in mg bzw. %.

| | [C ₁₆ mim][Cl] | [C ₁₆ mim][BF ₄] | [C ₄ mim][Cl] | [C ₄ mim][BF ₄] | % TiO ₂ (B) |
|---|---------------------------|---|--------------------------|--|------------------------|
| 1 | 400 | -- | -- | 600 | 100 |
| 2 | -- | 151 | 197 | 527 | 90 |
| 3 | -- | 150 | 266 | 438 | 60 |
| 4 | 400 | -- | 268 | 300 | 23 |
| 5 | 298 | 301 | 463 | -- | 0 |

Anhang Tabelle 6.4: Zusammensetzung der ILs/Wasser-Gemische für die durchgeführten *ex situ* SAXS-Studien. Die Stoffmenge der ILs betrug jeweils 3,85 mmol, zugegeben wurden 0,45 mL H₂O.

| | |
|----|---|
| 1 | [C ₄ mim] _{1,0} [C ₁₆ mim] _{0,0} [BF ₄] _{0,5} [Cl] _{0,5} + H ₂ O |
| 2 | [C ₄ mim] _{0,9} [C ₁₆ mim] _{0,1} [BF ₄] _{0,5} [Cl] _{0,5} + H ₂ O |
| 3 | [C ₄ mim] _{0,8} [C ₁₆ mim] _{0,2} [BF ₄] _{0,5} [Cl] _{0,5} + H ₂ O |
| 4 | [C ₄ mim] _{0,7} [C ₁₆ mim] _{0,3} [BF ₄] _{0,5} [Cl] _{0,5} + H ₂ O |
| 5 | [C ₄ mim] _{0,6} [C ₁₆ mim] _{0,4} [BF ₄] _{0,5} [Cl] _{0,5} + H ₂ O |
| 6 | [C ₄ mim] _{0,7} [C ₁₂ mim] _{0,3} [BF ₄] _{0,7} [Cl] _{0,3} + H ₂ O |
| 7 | [C ₄ mim] _{0,7} [C ₁₄ mim] _{0,3} [BF ₄] _{0,7} [Cl] _{0,3} + H ₂ O |
| 8 | [C ₄ mim] _{0,7} [C ₁₈ mim] _{0,3} [BF ₄] _{0,7} [Cl] _{0,3} + H ₂ O |
| 9 | [C ₄ mim] _{0,7} [C ₁₀ mim] _{0,3} [BF ₄] _{0,7} [Cl] _{0,3} + H ₂ O |
| 10 | [C ₄ mim] _{0,7} [C ₁₆ mim] _{0,3} [BF ₄] _{0,7} [Cl] _{0,3} + H ₂ O |

6.4. Analytik

6.4.1. Rheologie

Die rheologischen Untersuchungen wurden mittels Modular Compact Rheometer MCR 302 von Anton Paar durchgeführt. Es wurde ein Konus-Platte-Aufbau mit 50 mm Durchmesser, 1° Steigungswinkel und einem Konus-Platte-Abstand von 0,1 mm verwendet. Die Temperatur wurde mittels Peltier-gesteuerter Heizplatte P-PTD200/Air und einer aktiven Heizglocke H-PTD200 auf 95 °C geregelt.

6.4.2. Ramanspektroskopie

Die unpolarisierten Ramanspektren basieren auf Messungen mit einem SENTERRA Raman-spektrometer von Bruker Optics. Als Objektiv wurde ein MPlan 20x in Kombination mit einem Bruker A697-S 90°-Winkeladapter verwendet. Die Laserleistung bei 532 nm betrug 0,2 mW.

6.4.3. Röntgendiffraktion

6.4.3.1. *Ex-situ* Röntgendiffraktion

Die vorgestellte Weitwinkelröntgendiffraktion wurde bei Standardbedingungen mit einem X'Pert Pro Diffraktometer von PANalytical Instruments mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Die Kathode wurde bei 40 kV und 40 mA betrieben. Bei den Messungen wurde eine 1°-Divergenzblende verwendet. Die temperaturabhängige Weitwinkelröntgendiffraktion wurde mit einem Empyrean Diffraktometer von PANalytical Instruments in Kombination mit einem XRK900 Reaktor von Anton Paar durchgeführt.

6.4.3.2. *In-situ* Röntgendiffraktion

Die *in-situ* Kleinwinkelstreu- und Weitwinkeldiffraktionsexperimente wurden an der SAXS-Beamline (5.2) an der Elettra-Synchrotron-Einrichtung in Triest, Italien durchgeführt. Die verwendete Wellenlänge lag bei 0,077 nm. Die SAXS-Messungen wurden mit einem Pilatus 1M-Detektor und die WAXD-Messungen mit einem Pilatus 100k-Detektor von Dectris durchgeführt. Die betrachteten Synthesen wurden in einer 80 mm x 1,5 mm großen Glaskapillare von Hilgenberg mit 0,1 mm Wandstärke bei 95 °C realisiert.

6.4.4. Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Messungen wurden mit einem Netzsch STA 409 PC bei einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ in synthetischer Luft durchgeführt. Als Massenspektrometer kam ein Balzers QMG 421 Quadrupole MS zum Einsatz. Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV.

6.4.5. XPS

Die präsentierten XPS-Datensätze wurden mit einer PHI VersaProbe II Scanning ESCA Mikrosonde von Physical Electronics mit monochromatischer $\text{Al}_{K\alpha}$ -Strahlung realisiert. Der Basisdruck betrug weniger als 10⁻⁷ Pa. Die Leistung der Röntgenquelle betrug 50 W und die Passenergy lag bei 23,5 eV für Detailspektren und 187,6 eV für Übersichtsspektren. Zum kontrollierten Abtragen wurde eine eingebaute 2 kV-Argonionenkanone verwendet. Das C1s-

Signal wurde auf 284,8 eV gesetzt, um Aufladungseffekte zu kompensieren. Zur Quantifizierung wurden Shirley-Untergrundfunktionen und relative Sensitivitäten verwendet, welche durch den Hersteller in der Software CasaXPS bereitgestellt wurden.

6.4.6. Elektrochemische Charakterisierung

Zur Herstellung der TiO₂(B)-Elektrode wurden 248 mg TiO₂(B)-Partikel, 46,7 mg SuperP und eine Lösung aus 5 Gew.% PVDF in NMP sowie zusätzlichen 0,8 g NMP zu einer homogenen Suspension vermischt. Analog wurden zur Herstellung der HTB-Ti(OH)OF-Elektrode 294 mg HTB-Ti(OH)OF-Partikel, 55,3 mg SuperP und 374,5 mg einer Lösung aus 5 Gew.% PVDF in NMP sowie zusätzlichen 0,7 g NMP zu einer homogenen Suspension vermischt und auf eine Kupfer-Folie aufgerakelt. Als Separator diente eine Whatman GF/A Glas-Mikrofasermembran (Sigma-Aldrich). Als Elektrolyt kam LiPF₆ in EC:DEC (3:7) zum Einsatz (Powerlyte). Als Gegenelektrode wurde Lithiumband verwendet. Der Zusammenbau der Zellen geschah in einer mit Argon gefüllten Glovebox. Die präparierten Zellen wurden im angegebenen Potentialbereich und mit den angegebenen Strömen vermessen.

6.4.7. Photokatalytische Charakterisierung

Die photokatalytischen Untersuchungen wurden in einer Mischung aus 550 mL destilliertem Wasser und 50 mL Methanol durchgeführt. 300 mg der zu untersuchenden Substanz wurden in ca. 30 mL der Lösung aufgeschlämmt und in einem Ultraschallbad für zehn Minuten behandelt. Die entstandene Suspension und das restliche Methanol-Wasser-Gemisch wurden in einen doppelwandigen Quarz-Reaktor überführt und mit 200 U min⁻¹ gerührt. Der Reaktor und die UV-Lampe (Peschl UV Consulting, TQ 718 700 W, betrieben bei 350 W) wurden mittels Thermostat (Lauda RP 845) auf 10 °C gekühlt. Die Suspension wurde kontinuierlich mit Argon 5.0 bei einer Rate von 100 mL min⁻¹ durchspült, um verbliebene Luft aus dem Reaktor zu verdrängen. Nach einer Stunde wurde die UV-Lampe eingeschaltet. Nach einer weiteren Stunde wurde bei ausgeschalteter Lampe Na₃RhCl₆ zur Suspension gegeben, um eine Endkonzentration von 0,05 Gew.% Rh als Co-Katalysator abzuscheiden. Nach weiteren zehn Minuten wurde die Lampe zur weiteren Messung wieder eingeschaltet. Der generierte Wasserstoff wurde kontinuierlich mit einem Massenspektrometer (Hiden Analytical HPR 20 QIC) bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV detektiert.

6.4.8. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die gezeigte DLS-Messung wurde durchgeführt mit einem Zetasizer NS von Malvern. Das Partikeldispersionsmedium war Ethanol, die Messtemperatur betrug 25 °C. Als Messküvette wurde eine Einwegküvette aus Polystyrol verwendet. Die Messung wurde in einem Abstand von 0,85 mm vom Küvettenrand unter Verwendung von Abschwächerstufe 5 ausgeführt.

6.5. Grundlagen theoretischer Berechnungen

6.5.1. Stabilitäten verschiedener Titanverbindungen

Zur Geometrieoptimierung wurden Programme der Turbomole-suite Version 6.6 verwendet.^[276] Die Optimierung der Strukturen basiert auf B3LYP-D3 Dichtefunktionalen.^[277–280] Für alle beteiligten Elemente bis auf Ti wurde das 6-31++G** Basis-Set verwendet.^[281,282] Die Berechnungen des Ti basieren auf dem def2-TZVP Basis-Set.^[283] Es wurde bereits gezeigt, dass die Interaktionsenergien der IL-Ionenpaare sehr gut mit Hilfe eines 6-31++G**Basissatz mit dispersionskorrigiertem DFT-Funktional reproduziert werden können und dass die Genauigkeit durch nachträgliche Hartree-Fock-Methoden mit großen Basissätzen und Ausgleichskorrekturen nur schwer verbessert werden kann.^[284–286] Das Konvergenzkriterium wurde in allen Messungen auf 10^{-8} Hartree erhöht. Frequenzberechnungen wurden numerisch mit NumForce durchgeführt. Thermodynamische Daten wurden mit freeh (Turbomole) berechnet. Solvatationseffekte wurden mit einem Modell für leiterähnliche Materialien angenähert (COSMO).^[287,288] Die Dielektrizitätskonstante wurde auf 40 gesetzt, um die Mischung aus Wasser und IL anzunähern.

6.5.2. *Ab-initio*-molekulardynamische Berechnungen

Die Startgeometrien der Simulationsboxen wurden mit PACKMOL erstellt, indem für die Moleküle Regionen im Raum definiert wurden.^[289] Klassische MD-Rechnungen wurden ausgeführt, um eine Relaxation des Systems herbeizuführen und eine optimierte Startgeometrie zu erhalten. AIMD-Simulationen wurden mit dem CP2K-Code und dem eingebauten QUICKSTEP-Modul durchgeführt.^[290] Das QUICKSTEP-Modul verwendet sowohl Hybrid-Gauss-Funktionen als auch Ebene-Wellen-Ansätze, um die Wellenfunktionen zu erstellen, die Potentialoberflächen und die Kraftgradienten zu berechnen. Generell wurde die molekular optimierte “double Z-Basis”^[291] mit revPBE-Funktional und den entsprechenden PBE Goedecker-Teter-Hutter Pseudopotentialen gewählt.^{[292][293][294]} Eine

Dispersionswechselwirkungskorrektur wurde über DFT-D3 (“pair potential Van-der-Waals density functional”) hinzugeführt.^{[295][280]} Als Genauigkeit für das SCF-Konvergenzkriterium wurde 10^{-5} gewählt. Periodische Grenzbedingungen wurden verwendet, um Grenzeffekte zu vermeiden. Mit der Hilfe des Nosé-Hoover-Ketten Thermostats mit einer Zeitkonstante von 50 wurde das Kanonische (NVT) Ensemble verwendet. Die Temperatur wurde auf 380 K eingestellt. Eine MD-Iteration beinhaltet 100.000 Schritte mit einem Zeitschritt von 0,5 fs. Für die Darstellung der Trajektorien wurde TRAVIS verwendet.^[296]

6.5.3. Fluorierungsstabilitäten im $\text{TiO}_2(\text{B})$

VASP Version 5.4.1 wurde für die periodischen DFT-Berechnungen verwendet.^[297–300] Für alle Berechnungen wurde das GGA-Funktional nach Perdew, Burke und Ernzerho (PBE) verwendet.^[301,302] Bei DFT+U Berechnungen wurde das PBE-Funktional mit einem +U-Term nach dem Dudarev-Ansatz für die Ti3d-Zustände erweitert.^[303] Nach Zhu *et al.* wurden für den +U-Wert 2,5 eV angenommen, was eine gute Beschreibung der relativen Energien in verschiedenen TiO_2 Phasen ist.^[304] Zusätzlich wurde die D3-Dispersions-Korrektur nach Grimme und Becke-Johnson-Dämpfung verwendet.^[280,295] Dieser Ansatz wird in der Arbeit als DFT+U-D3 bezeichnet. Erweiterte Potentiale und ein Ebene-Welle-Basisset wurden mit einer Energiebegrenzung von 700 eV verwendet. Die k-Punkte der ersten Brillouin-Zone wurden mittels Monkhorst-Pack-Schema überprüft. Für $\text{TiO}_2(\text{B})$ wurde ein $3 \times 10 \times 5$ k-Punkt-Gitter verwendet, für $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x(\text{B})$ ein $2 \times 6 \times 4$ k-Punkt-Gitter. Zudem wurden Testberechnungen mit verschiedenen k-Punkt-Gittern durchgeführt. Die Strukturoptimierung wurde in vier Schritten berechnet. Zunächst wurden die Atompositionen und die Superzellenparameter mittels konjugierte-Gradienten-Algorithmus optimiert. Im Anschluss wurden die Atompositionen mittels Quasi-Newton-Algorithmus optimiert. Durch erneute Anwendung des konjugierte-Gradienten-Algorithmus nach Einstellen der k-Punkte im FFT-Netz wurden die Atompositionen und die Superzellenparameter erneut optimiert. Abschließend wurden die Atompositionen letztmalig mittels Quasi-Newton-Algorithmus finalisiert. Für alle vier Schritte wurde die Methfessel-Paxton-Näherung ($\sigma = 0,05$ eV) verwendet. Einzelpunktberechnungen wurden unter Verwendung der Tetraedermethode mit Blöchlkorrektur durchgeführt. Zur Berechnung der Ladungsverteilung im System wurde die Bader-Ladungsanalyse berücksichtigt.^[305–308]

6.6. Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------------------------------|---|
| °C | Grad Celsius |
| A | Ampère |
| Å | Ångström |
| AIMD | <i>Ab-initio</i> -Molekulardynamisch |
| at% | Atomprozent |
| B | Bronze |
| [BF ₄] ⁻ | Tetrafluoroborat |
| Bmpy | 1-Butyl-3-methylpyridinium |
| Bspw. | beispielsweise |
| [C ₁₀ mim] ⁺ | 1-Decyl-3-methylimidazolium |
| [C ₁₂ mim] ⁺ | 1-Dodecyl-3-methylimidazolium |
| [C ₁₄ mim] ⁺ | 1-Tetradecyl-3-methylimidazolium (IUPAC: 1-Methyl-3-tetradecylimidazolium) |
| [C ₁₆ mim] ⁺ | 1-Hexadecyl-3-methylimidazolium |
| [C ₁₈ mim] ⁺ | 1-Octadecyl-3-methylimidazolium (IUPAC: 1-Methyl-3-octadecylimidazolium) |
| [C ₂ mim] ⁺ | 1-Ethyl-3-methylimidazolium |
| [C ₄ mim] ⁺ | 1-Butyl-3-methylimidazolium |
| CMC | <i>Critical micelle concentration</i> , kritische Mizellbildungskonzentration |
| CTAC | Cetyltrimethylammoniumchlorid |
| CV | <i>Cyclovoltammogram</i> |
| DES | <i>deep eutectic solvents</i> , stark eutektische Lösungsmittel |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DLS | Dynamische Lichtstreuung |
| DNA | <i>deoxyribonucleic acid</i> , Desoxyribonukleinsäure |
| DTA | <i>differential thermal analysis</i> , Differenz-Thermoanalyse |
| EAN | Ethylammoniumnitrat |
| Ehim | 1-Ethyl-3-hexylimidazolium |
| EISA | <i>evaporation induced self assembly</i> , Selbstassemblierung durch Verdampfen |
| <i>et al.</i> | <i>Et alii, et aliae</i> oder <i>et alia</i> , und andere |
| eV | Elektronenvolt |
| FAP | Tris(tetrafluorethyl)trifluorphosphat |
| FWHM | <i>full width at half maximum</i> , Halbwertsbreite |
| g | Gramm |
| Gew.% | Gewichtsprozent |
| GPa | Gigapascal |
| h | Stunde |
| HL | Halbleiter |
| HTB | <i>Hexagonal Tungsten Bronze</i> , hexagonale Wolframbronze |
| ILs | <i>Ionic liquids</i> , ionische Flüssigkeiten |
| IUPAC | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , Internationale Union für reine und angewandte Chemie |

| | |
|------------------|---|
| K | Kelvin |
| LBM | Leitungsbandminimum |
| LIB | Lithiumionenbatterie |
| m | Meter |
| m/z | Masse-zu-Ladung-Verhältnis |
| mbar | Millibar |
| Mhim | 1-Methyl-3-hexylimidazolium |
| MOF | <i>metal organic framework</i> , Metall-organische Gerüste |
| mol% | Molprozent |
| MS | Massenspektrometrie |
| NMP | <i>N</i> -Methylpyrrolidon |
| NTf ₂ | Bis(trifluormethylsulfonyl)imid |
| OI | Orthorhombisch I |
| OII | Orthorhombisch II |
| o.ä. | oder ähnliches |
| Pa | Pascal |
| PF ₆ | Hexafluorophosphat |
| PvDF | Polyvinylidenfluorid |
| s | Sekunde |
| SAXS | <i>small angle X-ray scattering</i> , Kleinwinkelröntgenstreuung |
| SD | <i>standard deviation</i> , Standardabweichung |
| SILPs | <i>solid-supported ionic liquid phase</i> , feststoffgestützte IL-Phase |
| SuperP | Mesoporöser Kohlenstoff |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| TSIL | <i>task-specific ionic liquids</i> , anwendungsspezifische ILs |
| u.U. | unter Umständen |
| VASP | <i>Vienna Ab-initio Simulation Package</i> |
| vgl. | vergleiche |
| VBM | Valenzbandmaximum |
| VOCs | <i>volatile organic compounds</i> , flüchtige, organische Komponenten |
| WAXD | <i>wide angle X-ray diffraction</i> , Weitwinkelröntgendiffraktion |
| XPS | <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektroskopie |

6.7. Publikationen

Voepel, P.; Yue, J.; Waack, J. M.; Djerdj, I.; Sann, J.; Smarsly, B. M. *in Bearbeitung*

Voepel, P.; Weiss, M.; Smarsly, B. M.; Marschall, R. *J. Photochem. Photobiol. A* **2018**, eingereicht.

Bloesser, A.; **Voepel, P.;** Loeh, M. O.; Marschall, R. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 1971-1978.

Li, C.; Sun, Y.; Djerdj, I.; **Voepel, P.;** Weller, T.; Sann, J.; Ellinghaus, R.; Guo, Y.; Smarsly, B. M.; Over, H. *ACS Catal.* **2017**, 7, 6453-6463.

Voepel, P.; Seitz, C.; Waack, J. M.; Zahn, S.; Leichtweiß, T.; Zaichenko, A.; Voggenreiter, M.; Mollenhauer, D.; Amenitsch, H.; Polarz, S.; Smarsly, B. M. *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17 (10), 5586-5601.

Suchomski, C.; Weber, D. J.; Dolcet, P.; Hofmann, A.; **Voepel, P.;** Yue, J.; Einert, M.; Möller, M.; Werner, S.; Gross, S.; Djerdj, I.; Brezesinski, T.; Smarsly, B. M. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 16296-16306.

Voepel, P.; Smarsly, B. M. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2017**, 643 (1), 3–13.

Voggenreiter, M.; **Vöpel, P.;** Smarsly, B.; Polarz, S. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2017**, 643 (1), 93–100.

Yue, J.; Suchomski, C.; **Voepel, P.;** Ellinghaus, R.; Rohnke, M.; Leichtweiss, T.; Elm, M. T.; Smarsly, B. M. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (5), 1978–1988.

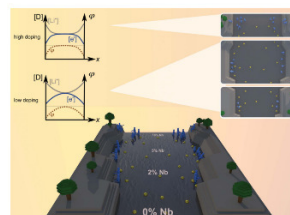
Voepel, P.; Suchomski, C.; Hofmann, A.; Gross, S.; Dolcet, P.; Smarsly, B. M. *CrystEngComm* **2016**, 18 (2), 316–327.

Weller, T.; **Voepel, P.;** Marschall, R. *Bunsen-Magazin* **2016**, 1, 24–28.

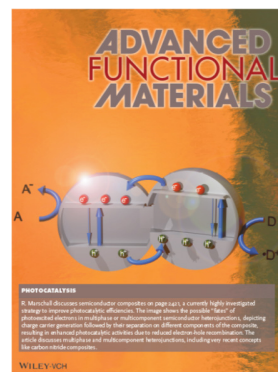
Djerdj, I.; Popović, J.; Mal, S.; Weller, T.; Nuskol, M.; Jagličić, Z.; Skoko, Ž.; Pajić, D.; Suchomski, C.; **Voepel, P.;** Marschall, R.; Kozlevčar, B.; Smarsly, B. M. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16 (5), 2535–2541.

Titelbildentwürfe

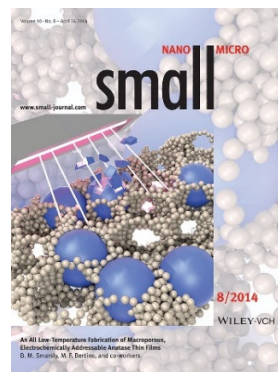
Journal of Materials Chemistry A, **2017**, 5, 1789-2366



Advanced Functional Materials, **2014**, 17, 2421



Small, **2014**, 10, 8, 1441-1651



Konferenzbeiträge

P. Voepel, M. Weiss, B.M. Smarsly, R. Marschall, „*How ionic liquids can influence phase formation and photocatalytic activity of multiphase nanoparticle compounds*”, 6th International Conference on Semiconductor Photochemistry, **2017**, Oldenburg (D), Posterbeitrag

P. Voepel, S. Zahn, D. Mollenhauer, B.M. Smarsly, „*in-depth investigation on the formation of metastable titania Bronze phase in ionic liquids*”, Ionothermal Synthesis Symposium, **2016**, Potsdam (D), Tagungsvortrag

P. Voepel, S. Zahn, D. Mollenhauer, B.M. Smarsly, „*in-depth investigation on the formation of metastable titania Bronze phase in ionic liquids*”, 6th EuCheMS Chemistry Congress, **2016**, Sevilla (ES), Tagungsvortrag

P. Voepel, B.M. Smarsly, „*Formation of metastable TiO₂(B) in ionic liquids*”, 3rd International Conference on Ionic Liquid-based Materials, **2015**, Berlin (D), Tagungsvortrag

P. Voepel, C. Suchomski, A. Hofmann, B.M. Smarsly, „*In-depth crystallization studies on LiMnPO₄ mesocrystals for LiMnPO₄/carbon hybrid materials*”, 4th international Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, **2015**, Sitges (ES), Posterbeitrag

P. Voepel, B.M. Smarsly, „*Comparative Studies on crystallinity of TiO₂ nanoparticles synthesized in ionic liquids*”, 2nd International Conference on Ionic Liquid-based Materials, **2013**, Montpellier (F), Tagungsvortrag