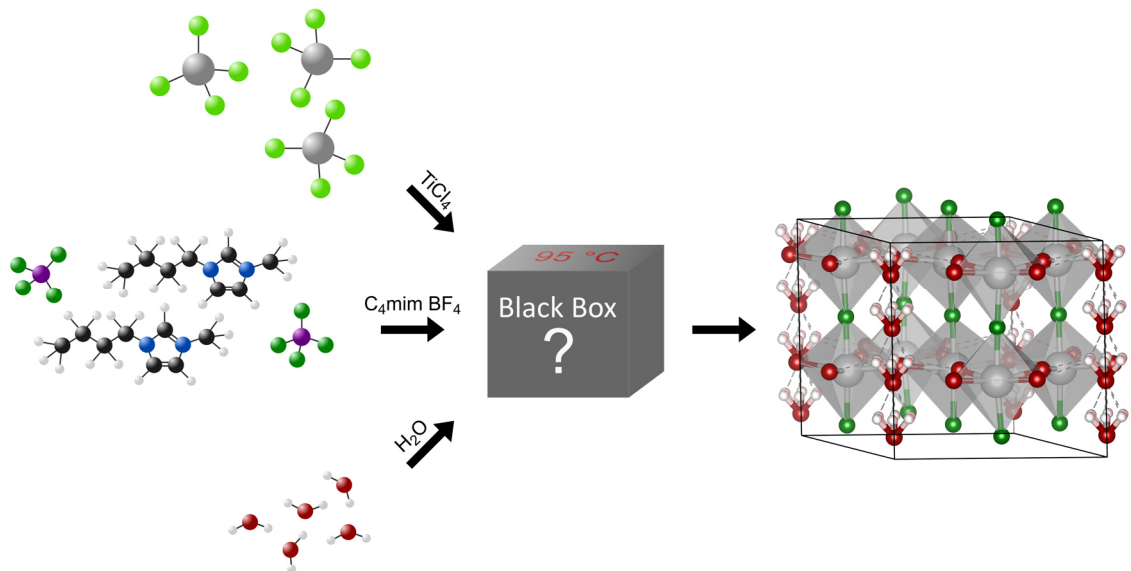


# Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Synthese von $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$ in ionischen Flüssigkeiten



## Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

- Dr. rer. nat. -

eingereicht am Fachbereich 08

Biologie und Chemie

der Justus-Liebig-Universität Gießen

von

**Melanie Sieland**

Februar, 2022



Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd M. Smarsly

Zweitgutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum



Imagination is more important than knowledge. Knowledge is limited.  
Imagination encircles the world.

Albert Einstein (1879-1955)



# Selbstständigkeitserklärung

Die vorliegende Arbeit und die ihr zu Grunde liegenden praktischen Arbeiten wurden in der Zeit von November 2018 bis Januar 2022 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe 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. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. 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.“

---

Ort, Datum

---

Unterschrift





# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit in den letzten Jahren unterstützt haben.

Insbesondere danke ich

- Prof. Dr. Bernd Smarsly für die Möglichkeit meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu dürfen. Danke für die Bereitstellung des interessanten Themas und die gute Betreuung in den letzten Jahren.
- Prof. Dr. Müller-Buschbaum für die Übernahme und die Erstellung des Zweitgutachtens dieser Arbeit.
- Prof. Dr. Klar und Prof. Dr. Göttlich für die Bereitschaft meiner Prüfungskommission anzugehören.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung dieser Forschungsarbeit im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „SPP 1708: Materialsynthese nahe Raumtemperatur“. Zudem möchte ich mich bei den Mitgliedern des Schwerpunktprogrammes für die wissenschaftlichen Diskussionen, aber auch für die schöne Zeit, die wir abseits der Wissenschaft auf Konferenzen/Workshops miteinander verbracht haben, bedanken.
- Dem Graduiertenkolleg (GrK) 2204 „Substitutionsmaterialien für nachhaltige Energietechnologien“ und den Mitwirkenden des Zentrums für Materialforschung (ZfM/LaMa) für die vielfältigen Fortbildungsmöglichkeiten die ich im Rahmen meiner Promotion wahrnehmen durfte.
- Meinen Kooperationspartnern Prof. Dr. Barbara Kirchner, M.Sc. Lars Esser und Prof. Dr. Igor Djerdj für die erfolgreiche Zusammenarbeit, ohne die diese Dissertation in dieser Form nicht zustande gekommen wäre.
- Valentine Camus-Genot, Manuel Schenker, Luca Panarella und Thomas Bordignon, die ich im Rahmen von Bachelor-, Master- und Vertiefungsprojekten betreuen durfte und die mir bei zahlreichen Experimenten tatkräftig geholfen haben. Thank you for your hard work.
- Dem Team der OC Analytik und im besonderen Frau Dr. Heike Hausmann für die Messung von unzähligen NMR-Spektren und die Hilfe bei etwaigen Fragestellungen, die sich beim Auswerten der Spektren ergeben haben.

- Der „Elettra Synchrotron Trieste“ Einrichtung für die Möglichkeit, trotz der Pandemie Messungen in ihrer Einrichtung durchführen zu dürfen. Für die tatkräftige Unterstützung bei dieser Messzeit möchte ich mich zusätzlich bei Sebastian Werner, Eric Prates da Costa und Oliver Osswald bedanken, ohne die es nicht möglich gewesen wäre, die Messzeit in dieser Form durchzuführen.
- Meinen Bürokollegen Eric Prates da Costa und Raoul Brand für die fachliche Unterstützung und gleichzeitig für die manchmal dringend nötige Ablenkung aus dem Laboralltag.
- Julia Schulze für die vielen hilfreichen Diskussionen und die Unterstützung, während der Anfertigung dieser Doktorarbeit. Ohne Dich und unsere gemeinsamen Mittagspausen um 12:12 Uhr wäre meine Arbeit in den letzten Jahren garantiert nur halb so erfolgreich gewesen.
- Julia Ruhl für die gegenseitige Unterstützung seit dem Bachelorstudium. Danke für die vielen Ermutigungen, die mir auch in schweren Zeiten geholfen haben immer nach vorne zu schauen.
- Nadine Rautenstrauch für die bedingungslose Freundschaft seit unserer Schulzeit. Danke, dass du immer ein offenes Ohr für mich hast und auch in stressigen Zeiten immer für mich da bist.
- Allen Kollegen, die sich im Laufe der Zeit unserer Mittagspause um 12:12 Uhr angeschlossen haben. Danke für die tollen Mittagspausen, die einem neue Energie für die restliche Arbeit des Tages gegeben haben.
- Der kompletten AG Smarsly/Gatti für die tolle Zusammenarbeit und für die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Julia Schulze, Eva Aline Trommer, Julia Ruhl, Oliver Osswald und Christian Sieland für die Bereitschaft diese Dissertation Korrektur zu lesen und hilfreiche Anmerkungen zu geben. Danke für die viele Arbeit, die ihr hier reingesteckt habt.
- Meinen Eltern Joachim und Ursula Sieland und meinem Bruder Christian Sieland, welche mich nicht nur während meiner Promotion, sondern seit Beginn meines Studiums tatkräftig unterstützt haben. Ohne Euch wäre dies alles nicht möglich gewesen.

## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Bildungsmechanismus der Synthese von Titanoxyhydroxyfluorid ( $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$ ) und der Titandioxid-Bronze-Modifikation ( $\text{TiO}_2(\text{B})$ ) in imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten (kurz: ILs) untersucht. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Eintopfreaktion, die mit wenigen Chemikalien ( $\text{C}_x\text{mim BF}_4$  ( $x = 2-16$ ),  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) und bei einer Temperatur von nur  $95\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt werden kann. Während der Reaktion agiert die IL dabei nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Reaktant. Ein entscheidender Schritt während der Synthese ist die Hydrolyse des  $\text{BF}_4^-$ -Anions, bei der  $\text{F}^-$  freigesetzt wird, welches zur Herstellung der Produkte benötigt wird. Da es sich bei  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$  um eine vergleichsweise wenig bekannte Verbindung handelt, wurde zunächst die Struktur, mittels Röntgendiffraktometrie-Messungen (kurz: XRD-Messungen) und anschließenden Rietveld-Verfeinerungen, aufgeklärt. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallstruktur im Einklang mit der literaturbekannten hexagonalen Wolframbronze-Struktur (kurz: HTB-Struktur) ist. Die Kristallstruktur weist Kanäle entlang der c-Achse auf, in denen während der Synthese formal 0,66 Einheiten  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$ -Einheit eingelagert werden. Die korrigierte Summenformel der Verbindung lautet somit  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$ . Durch weitere XRD-Messungen zu unterschiedlichen Syntheszeitpunkten konnte zusätzlich nachgewiesen werden, dass während der Reaktion eine Umwandlung von  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$  über  $\text{TiO}_2(\text{B})$  zur thermodynamisch stabilsten Titandioxid-Modifikation Anatas stattfindet. Die beobachtete Umwandlung ist langsamer, wenn IL-Kationen mit längeren Alkyl-Seitenketten verwendet werden. Dies beweist, dass sich die IL-Kationen als Tensid an der Oberfläche der entstandenen Nanopartikel anordnen, wodurch diese abgeschirmt und stabilisiert werden. Je größer das IL-Kation ist, desto größer ist diese Abschirmung, was eine langsamere Umwandlung zur Folge hat. Die Interaktionen der Edukte und der Zwischenprodukte während der Synthese wurden mit der Hilfe von *in* und *ex situ* NMR-Messungen und theoretischen Berechnungen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich im ersten Schritt der Synthese mindestens zwei unterschiedliche Komplexe zwischen  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{BF}_4^-$  ausbilden. Diese Komplexe verändern die Reaktivität von  $\text{TiCl}_4$ , wodurch die Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  bei der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  zur Reaktion unterdrückt wird. Stattdessen wird der Komplex  $(\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y)^{y-}$  ausgebildet. Gleichzeitig kann durch die Ausbildung der Komplexe zwischen  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{BF}_4^-$  die für die Reaktion wichtige Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$  bereits bei Raumtemperatur stattfinden. Diese Ergebnisse haben bewiesen, dass der Heizschritt der Synthese nur für die Kondensation von  $(\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y)^{y-}$  und nicht wie bisher angenommen für die Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$  benötigt wird.

## Abstract

In this work, the reaction mechanism of the titanium oxyhydroxyfluoride (Ti(OH)OF) and the titanium dioxide bronze modification (TiO<sub>2</sub>(B)) synthesis in imidazolium-based ionic liquids (ILs) was investigated. The reaction is carried out as a one-pot synthesis, needing only few chemicals (C<sub>x</sub>mim BF<sub>4</sub> (x = 2-16), TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O) and a temperature as low as 95 °C. During the reaction, the ILs act not only as a solvent but also as reactant. A crucial step during the synthesis is the hydrolysis of the BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anion, releasing F<sup>-</sup>, which is needed to produce the desired products. Since Ti(OH)OF is a uncommon compound, a detailed structural elucidation using X-Ray diffraction measurements (XRD measurements) followed by Rietveld refinements were prepared in the first step of this work. It was shown that the crystal structure is in agreement with the literature-known hexagonal tungsten bronze structure (HTB-structure). The crystal structure exhibits channels along the c-axis of the crystal. During the reaction formally 0.66 H<sub>2</sub>O (per Ti(OH)OF) is intercalated into the channels. Thus, the revised molecular formula of the compound is Ti(OH)OF · 0.66 H<sub>2</sub>O. Further XRD measurements, which were performed after different synthesis times, additionally proved that during the reaction a transformation of Ti(OH)OF · 0.66 H<sub>2</sub>O *via* TiO<sub>2</sub>(B) to the thermodynamically most stable titanium dioxide modification anatase occurs. The observed transformation is found to be slower using IL-cations with larger alkyl side chains, which proves that the IL-cations act as surfactants attached to the surface of the resulting nanoparticles. This shields and therefore stabilizes the built nanoparticles, which slows down the conversion. IL-cations with larger alkyl side chain groups lead to a more distinct shielding effect compared to IL-cations with smaller groups, resulting in a slower conversion. The interactions of the reactants and the intermediates during the synthesis were studied with *in* and *ex situ* NMR measurements in combination with theoretical calculations. It was shown that in the first step of the synthesis at least two different complexes with TiCl<sub>4</sub> and BF<sub>4</sub><sup>-</sup> are formed. These complexes alter the reactivity of TiCl<sub>4</sub> and subsequently suppress the immediate hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> after addition of H<sub>2</sub>O to the reaction solution. Instead, the complex (Ti(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>F<sub>y</sub>)<sup>y-</sup> is formed. At the same time, the formation of the complexes between TiCl<sub>4</sub> and BF<sub>4</sub><sup>-</sup> allows the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> to proceed already at room temperature, which is crucial for the reaction. Thus, the obtained results proved that the heating step of the synthesis is only needed for the condensation of (Ti(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>F<sub>y</sub>)<sup>y-</sup> and not for the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, which was previously assumed.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Selbstständigkeitserklärung</b> .....	<b>V</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>VII</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b> .....	<b>IX</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>X</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>XI</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b> .....	<b>6</b>
2.1 Ionische Flüssigkeiten.....	6
2.1.1 Physikochemische Eigenschaften.....	8
2.1.1.1 Schmelztemperatur .....	9
2.1.1.2 Flüssigbereich und Thermische Stabilität.....	9
2.1.1.3 Viskosität .....	10
2.1.2 Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten.....	11
2.2 Synthese von Titanoxiden in ionischen Flüssigkeiten.....	16
2.3 Reaktionsmonitoring mit der Hilfe von NMR-Spektroskopiemessungen .....	23
<b>3. Ergebnisse</b> .....	<b>29</b>
3.1 Publikation 1: Ionic liquid-mediated low-temperature formation of hexagonal titanium-oxyhydroxyfluoride particles.....	30
3.2 Publikation 2: Synthesis of Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O in Imidazolium-based Ionic Liquids .....	42
3.3 Publikation 3: Ionic Liquid-Based Low-Temperature Synthesis of Crystalline Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O: Elucidating the Molecular Reaction Steps by NMR Spectroscopy and Theoretical Studies .....	52
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>70</b>
<b>5. Literaturverzeichnis</b> .....	<b>74</b>
<b>6. Anhang</b> .....	<b>i</b>
6.1 Abkürzungsverzeichnis.....	i

6.2	Publikationen .....	iii
6.3	Konferenzbeiträge.....	iv
6.4	ESI: Ionic liquid-mediated low-temperature formation of hexagonal titanium-oxyhydroxyfluoride particles .....	v
6.5	ESI: Synthesis of $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0.66 \text{ H}_2\text{O}$ in Imidazolium-based Ionic Liquids .....	viii
6.6	ESI: Ionic Liquid-Based Low-Temperature Synthesis of Crystalline $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0.66 \text{ H}_2\text{O}$ : Elucidating the Molecular Reaction Steps by NMR Spectroscopy and Theoretical Studies .....	xxi

# 1. Einleitung

Das Metalloxid Titandioxid (kurz:  $\text{TiO}_2$ ) kann in verschiedenen Modifikationen kristallisieren. Die bekanntesten und natürlich vorkommenden Polymorphe sind Anatas, Rutil und Brookit.<sup>1</sup> Neben diesen Beispielen gibt es allerdings noch weitere Modifikationen, welche sehr interessante Eigenschaften besitzen. Ein Beispiel dafür ist die  $\text{TiO}_2$ -Bronze-Modifikation (kurz:  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ), welche eine für  $\text{TiO}_2$  untypische Schichtstruktur aufweist (siehe Abbildung 1). Bei  $\text{TiO}_2(\text{B})$  handelt es sich um eine metastabile Verbindung, die beispielsweise durch den Einbau von geringen Mengen an Fluor in die monokline Kristallstruktur (12. Raumgruppe  $C2/m$ )<sup>2</sup> stabilisiert werden kann.<sup>3</sup> Aufgrund der Schichtstruktur besitzt die Modifikation eine geringe Dichte und es ist möglich, Ionen, zum Beispiel Lithium-Ionen, in der Kristallstruktur einzulagern. Dies macht die Verbindung interessant für die Verwendung als Anodenmaterial, zum Beispiel in Lithium-Ionen-Batterien.<sup>4</sup>

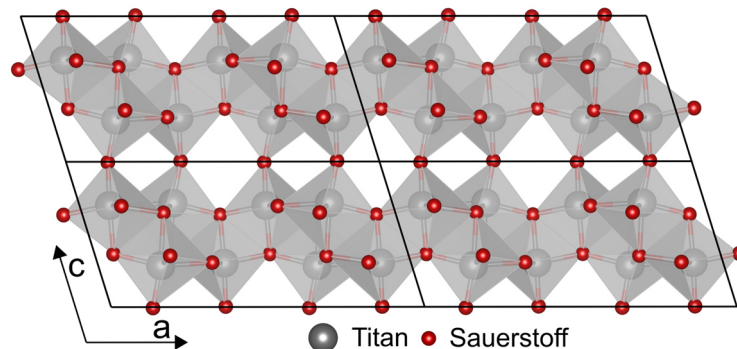


Abbildung 1. 2 x 2 Superzelle von  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

Neben ungewöhnlichen Modifikationen gibt es zusätzlich noch beachtenswerte Derivate von  $\text{TiO}_2$ , beispielsweise die Verbindung  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$ . Diese Verbindung gehört zur Stoffklasse der hexagonalen Wolframbronzen, welche auch mit HTB abgekürzt wird (die Abkürzung leitet sich aus der englischen Bezeichnung „hexagonal tungsten bronze“ ab). Die Kristallstruktur von  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$  zeichnet sich dadurch aus, dass Kanäle entlang der c-Achse vorhanden sind, in denen Ionen gespeichert werden können (siehe Abbildung 2).

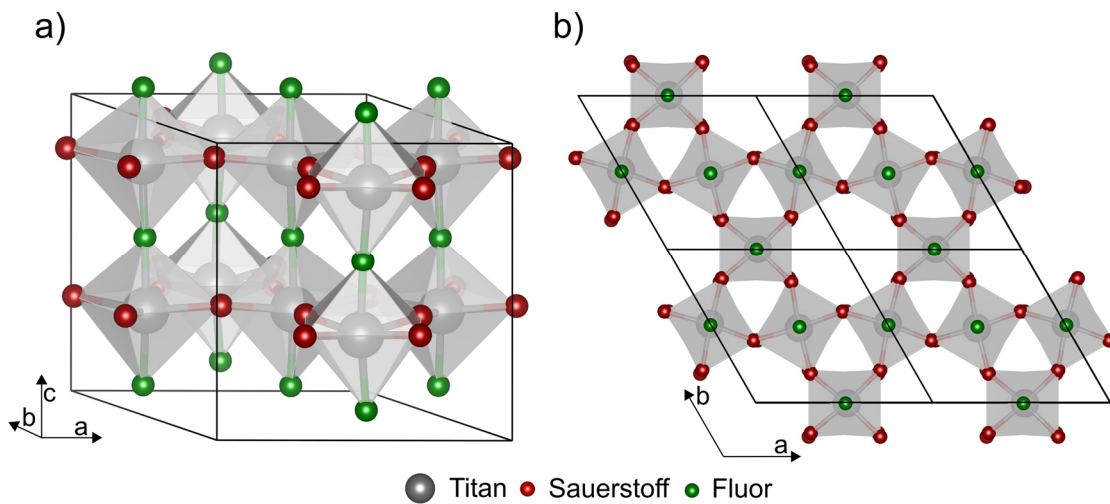


Abbildung 2. a) Einheitszelle von  $\text{Ti(OH)OF}$ , b)  $2 \times 2$  Superzelle von  $\text{Ti(OH)OF}$ .

In einer vorherigen Studie wurde gezeigt, dass es möglich ist, Lithium- und Natrium-Ionen in den Kanälen der Struktur einzulagern.<sup>5</sup> Für die Einlagerung von Lithium-Ionen konnte dabei gezeigt werden, dass das Material eine über viele Zyklen nahezu stabile hohe spezifische Kapazität aufweist. Das Material könnte somit potentiell als Elektrode in beispielsweise Lithium-Ionen-Batterien verwendet werden. Zusätzlich ist das Material nicht giftig und besitzt eine hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität.<sup>5,6</sup> Trotz dieser vielversprechenden Eigenschaften wird das Material in der Praxis noch nicht verwendet. Ein Grund hierfür ist, dass nicht viele Syntheserouten bekannt sind und in den literaturbekannten Synthesen teils toxische Edukte oder lange Reaktionszeiten benötigt werden, wodurch die Verwendung dieser Verbindung wirtschaftlich noch nicht sinnvoll erscheint. Demourges *et al.*<sup>6</sup> verwenden in ihrer Synthese von  $\text{Ti}_{0,75}(\text{OH})_{1,3}\text{O}_{0,25}\text{F}_{1,2}$  beispielsweise eine mikrowellenbasierte solvothermale Synthese, bei der Titanoxychlorid mit Hilfe von wässriger HF bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  fluoriert wird, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Die Verwendung von HF ist allgemein problematisch, da es sich um eine giftige und stark ätzende Säure handelt, die beispielsweise Silicaglas auflösen und auch den Organismus bei Kontakt nachhaltig schädigen kann.<sup>7</sup> Aus diesem Grund werden Synthesen mit HF selten im großen Maßstab umgesetzt, und es wird zunehmend nach Alternativen gesucht.

Die zweite literaturbekannte Synthese der HTB-Verbindung ist die Synthese von Li *et al.*<sup>5</sup>, mit der erfolgreich  $\text{Ti(OH)}_{0,9}\text{O}_{0,9}\text{F}_{1,2} \cdot 0,59 \text{H}_2\text{O}$ -Nanostäbchen hergestellt werden konnten. Dazu wurde  $\text{TiF}_4$  in einer Mischung aus Wasser und Ethanol gelöst und die



Lösung wurde anschließend 48 h lang bei 150 °C in einem Autoklaven erhitzt. Problematisch an dieser Synthese ist die Verwendung von  $\text{TiF}_4$  als Präkursor, da diese Verbindung mit Wasser, unter Bildung von HF, reagiert. In dieser Synthese wird somit wässrige HF als Nebenprodukt erhalten, was aus den bereits genannten Gründen problematisch ist. Zusätzlich hat diese Reaktion eine relativ lange Syntheszeit, was sie aus wirtschaftlicher Sicht unvorteilhaft macht.

Eine Alternative zu den literaturbekannten Syntheserouten von  $\text{Ti(OH)OF}$  ist die Verwendung einer Reaktion mit ionischen Flüssigkeiten (englische Bezeichnung: ionic liquids, Abkürzung: ILs), die im Rahmen dieser Doktorarbeit untersucht wurde (siehe Abbildung 3). Sie beruht auf einer von Voepel *et al.*<sup>3</sup> im Jahr 2017 publizierten Synthese von unterschiedlichen Titandioxidmodifikationen und -derivaten, unter anderem wurden im Rahmen dieser Publikation  $\text{Ti(OH)OF}$  und  $\text{TiO}_2(\text{B})$  hergestellt. Um dies zu erreichen, wurde eine Mischung aus ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Anionen ( $\text{Cl}^-$  und  $\text{BF}_4^-$ ) verwendet, die ionischen Flüssigkeiten mit  $\text{BF}_4^-$  als Anion dienten dabei als Fluorierungsreagenz. Welches Produkt erhalten wird, hängt von der Mischung der ionischen Flüssigkeiten ab (die Synthese wird detailliert in Kapitel 2.2 beschrieben).<sup>3</sup>

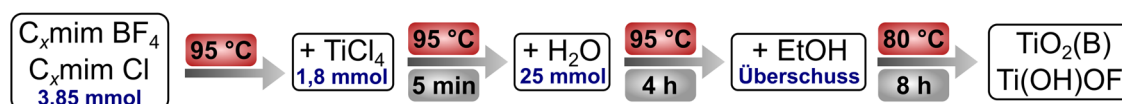


Abbildung 3. Syntheschema zur Herstellung von  $\text{TiO}_2(\text{B})$  und  $\text{Ti(OH)OF}$  ( $x = 2-16$ ).<sup>3</sup>

Der Vorteil dieser Reaktion gegenüber den bereits erwähnten literaturbekannten Syntheserouten ist zum einen, dass sie mit weniger gefährlichen Chemikalien durchgeführt werden kann. Zusätzlich wird nur eine Temperatur von 95 °C benötigt, was vor allem im Vergleich zur zweiten Synthese eine signifikante Energieersparnis zur Folge hat. Des Weiteren läuft sie schnell ab, sodass es möglich ist in nur wenigen Stunden das gewünschte Produkt zu erhalten. Ein großer Nachteil ist allerdings, dass es bisher nicht gelang, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären; es war bisher nicht bekannt, wie die verschiedenen Edukte miteinander interagieren und reagieren, um die gewünschten Produkte zu erzeugen. Die Besonderheit dieser Synthese gegenüber den literaturbekannten Synthesen ist die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten, doch auch

die Rolle der ILs wurde bisher nicht gänzlich verstanden. Die Rolle der IL-Anionen innerhalb der Reaktion wurde zwar schon untersucht und größtenteils aufgeklärt (siehe Kapitel 2.2), die Rolle der IL-Kationen hingegen wurde bisher nicht hinreichend untersucht und ist somit bis zum jetzigen Zeitpunkt unbekannt.

Das Ziel dieser Doktorarbeit ist es, den Mechanismus zur Bildung von  $\text{Ti(OH)OF}$ , und damit auch verbunden den Bildungsmechanismus von  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , aufzuklären. Im Fokus steht dabei die Frage, welche Interaktionen zwischen den verwendeten Edukten innerhalb der Reaktionslösung zu den unterschiedlichsten Zeitpunkten der Synthese vorhanden sind. Eine wichtige Frage ist dabei auch, welche Rolle die IL-Kationen während der Reaktion spielen und welchen Einfluss somit eine Veränderung der Kationen, beispielsweise durch eine Veränderung der Alkyl-Kettenlänge, auf die Produkte hat. Die Aufklärung des Mechanismus‘ eröffnet nicht nur die Möglichkeit, in Zukunft die gewünschten Produkte durch ein gezieltes Variieren der Syntheseparameter herzustellen, sondern auch die Option, Optimierungsprozesse durchzuführen, um das Verfahren noch effektiver und somit für beispielsweise industrielle Anwendungen interessanter zu gestalten. Zusätzlich würde ein volles Verständnis der Reaktion die Möglichkeit eröffnen, diese Synthese in Zukunft für andere Metalloxide zu adaptieren.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „SPP1708: Materialsynthese nahe Raumtemperatur“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) angefertigt. Das Projekt im Rahmen dieses Schwerpunktprogrammes entstand dabei in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Barbara Kirchner (Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn). Im Rahmen dieser Kooperation wurden *ab initio* Molekulardynamik (AIMD) Simulationen als „state of the art“ Methode durchgeführt. Da Simulationen von anorganischen Materialien an der Oberfläche von ionischen Flüssigkeiten nicht trivial sind und die ausdrückliche Behandlung der elektronischen Struktur hierbei wünschenswert ist, um zum Beispiel spontane Ereignisse, wie Bindungsknüpfungen oder -brüche zu beobachten, sind AIMD-Simulationen eine gute Wahl, um solche Ereignisse zu analysieren. Sie eröffnen die Möglichkeit, eine Synthese auf molekularer Ebene zu untersuchen, während gleichzeitig komplexe Lösungsmittelleffekte berücksichtigt werden können. Molekulare Interaktionen innerhalb einer Synthese sind experimentell aufgrund der häufig sehr hohen Komplexität schwer zugänglich, ohne Simulationen wäre ein Verständnis solcher Interaktionen somit nicht bzw. nur sehr schwer zu erlangen.

Durch die Kombination aus Experimenten und theoretischen Berechnungen ist es möglich, das mechanistische Verständnis der Synthese zu erweitern. Folglich eröffnen sich durch ein interdisziplinäres Arbeiten an einem Forschungsthema neue Möglichkeiten, wissenschaftliche Fragestellungen zu bearbeiten und sie ist somit ein wichtiger Teil der in dieser Dissertation vorgestellten Forschungsarbeit.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Ionische Flüssigkeiten

Bei den sogenannten ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um eine große Gruppe von organischen Salzen mit vielen unterschiedlichen Strukturen und Eigenschaften.<sup>8</sup> Ein wichtiges Merkmal aller ILs ist dabei, dass sie einen Schmelzpunkt von unter 100 °C und einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck besitzen.<sup>9,10</sup> Grundsätzlich handelt es sich um eine Verbindungsklasse, die schon seit vielen Jahren bekannt ist. Zwischenzeitlich geriet diese allerdings in Vergessenheit und sie hat erst in den letzten Jahren wieder vermehrt Aufmerksamkeit erhalten.

Die erste Synthese einer IL wurde bereits im Jahr 1914 von Paul Walden beschrieben. Er schaffte es, die Verbindung Ethylammoniumnitrat (kurz: EAN) herzustellen, welche sich durch einen Schmelzpunkt von 12 °C auszeichnet.<sup>11</sup> Zu diesem Zeitpunkt wurden die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse für unterschiedlichste Anwendungsbereiche allerdings noch nicht erkannt und es dauerte fast 40 Jahre, bis zum Jahr 1951, bis eine andere Forschungsgruppe unabhängig zur ersten veröffentlichten Forschungsarbeit das große Potential der Verbindungsklasse für die elektrochemische Abscheidung von Metallen entdeckte.<sup>12</sup> In den folgenden Jahren wurden in mehreren Forschungsgruppen unabhängig voneinander ILs untersucht, bis im Jahr 1983 der erste Review Artikel mit dem Titel „Room Temperature Molten Salt Systems“ erschien.<sup>13</sup> Dies war ein Durchbruch für die Forschung an ILs, da durch den Artikel die ILs eine höhere Aufmerksamkeit erhielten und die Stoffklasse seitdem als eigenständiges Forschungsgebiet gilt. Das Interesse ist seither stetig gewachsen und heutzutage wird weiterhin aktiv an und mit ionischen Flüssigkeiten geforscht, wobei sich innerhalb des Forschungsgebietes mehrere Untergruppen, je nach Anwendungsgebiet, ausgebildet haben.<sup>13</sup> Typische Gebiete sind dabei beispielsweise die Verwendung von ILs als Lösungsmittel und Reaktant in organischen oder anorganischen Synthesen (ein Beispiel hierfür ist die in dieser Arbeit untersuchte Synthese) oder die Verwendung von ILs als Elektrolyt in der Elektrochemie (beispielsweise für die Anwendung in der Energiespeicherung).<sup>13,14</sup>

ILs sind standardmäßig aus einem organische Kation und einem organischen oder anorganischen Anion aufgebaut.<sup>9</sup> Abbildung 4 zeigt einige typische Kationen und Anionen, welche bei ILs verwendet werden. Aufgrund der teilweise sehr langen Namen

der einzelnen IL-Bausteine werden normalerweise Abkürzungen verwendet, die gängigsten sind ebenfalls in Abbildung 4 aufgeführt. Basierend auf Ihren Eigenschaften können ILs in aprotische und protische ILs eingeteilt werden.<sup>15</sup> Aprotische ILs sind dabei die konventionellen oder auch klassischen ILs, die aus großen organischen Kationen und eher kleineren organischen oder anorganischen Anionen aufgebaut sind. Die organischen Kationen enthalten dabei ein positiv geladenes Atom, beispielsweise ein positiv geladenes Stickstoffatom, und einen teilweise sehr großen ungeladenen Rest.<sup>15</sup> Protische ILs hingegen werden durch einen Protonentransfer von Brönsted-Säure zu Brönsted-Base hergestellt. Dadurch haben sie in jedem Fall mindestens ein Proton zum Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung. Bei aprotischen ILs ist dies, je nach Aufbau des Kations, nicht für jede IL gegeben.<sup>16</sup>

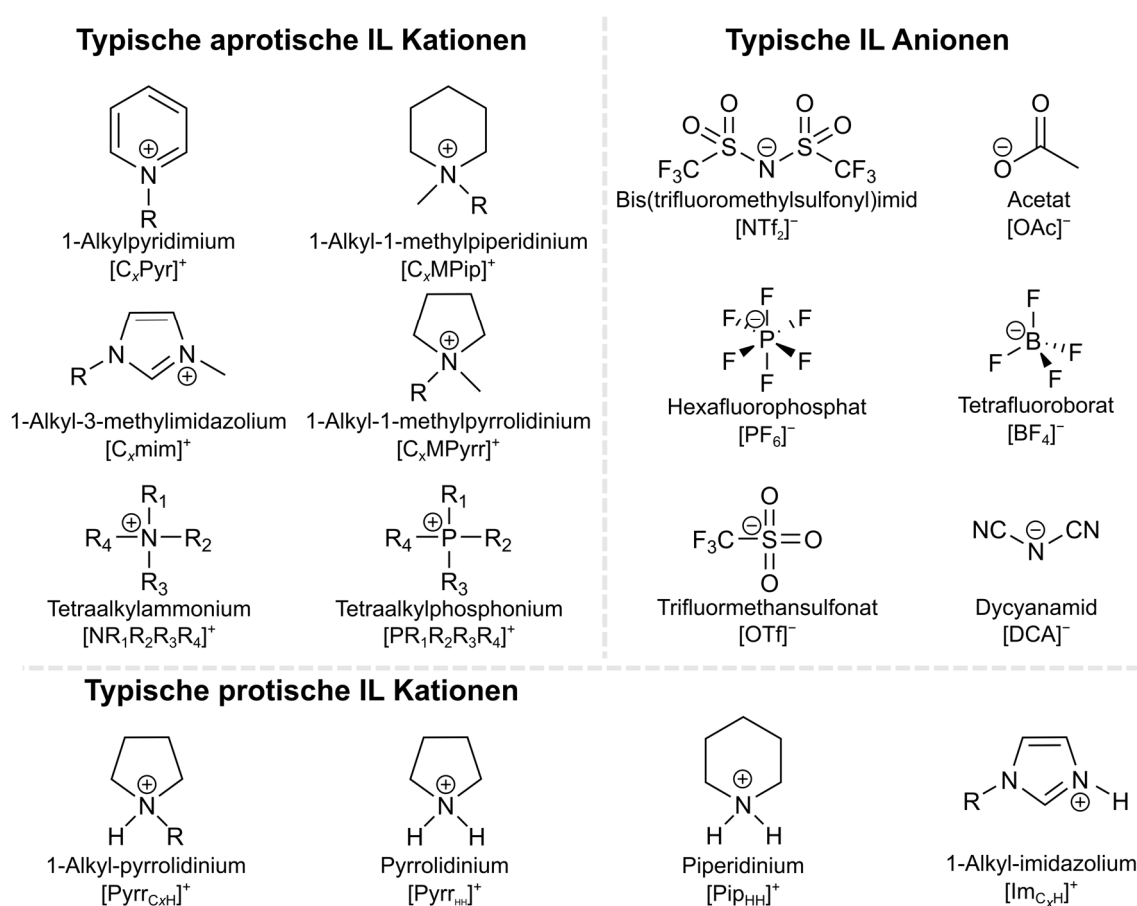


Abbildung 4. Typische IL-Anionen und -Kationen inklusive der Abkürzungen, die für den jeweiligen Baustein verwendet werden.<sup>8,17,18</sup>

Aufgrund der interessanten Eigenschaften hat die Verbindungsklasse der ionischen Flüssigkeiten hohes Interesse geweckt. Neben einem Schmelzpunkt von unter 100 °C besitzen ILs standardmäßig eine hohe Viskosität und einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck. Zusätzlich sind sie nicht entzündlich, besitzen eine hohe thermische und chemische Stabilität sowie eine hohe Ionenleitfähigkeit.<sup>9,10</sup> Auf die wichtigsten Eigenschaften von ILs wird in Kapitel 2.1.1 im Detail eingegangen.

Aufgrund ihrer Eigenschaften werden ILs auch als umweltfreundliche „Green solvents“ bezeichnet, da das Risiko einer Exposition dieser Stoffe sehr viel geringer ist, im Vergleich zu konventionell verwendeten Lösungsmitteln. Es kann durch gasförmige ILs folglich nicht zu einer Schädigung der Atmosphäre kommen.<sup>17</sup> Der Begriff des „Green solvents“ kann bei ILs allerdings auch irreführend sein, da ILs in flüssiger Form toxisch gegenüber Organismen sein können, und somit ein Ökosystem nachhaltig schädigen könnten, falls sie in dieses gelangen sollten.<sup>19,20</sup> Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit darauf verzichtet, ILs als „Green solvents“ zu bezeichnen.

Die tatsächlichen Eigenschaften einer IL hängen stark von den vorhandenen Kationen und Anionen ab.<sup>9</sup> Durch die hohe Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Anionen/Kationen ist es möglich eine Vielzahl unterschiedlicher ILs zu erhalten.<sup>21</sup> Theoretisch ist es möglich, mindestens eine Million binäre ILs und  $10^{18}$  ternäre ILs herzustellen.<sup>22</sup> In der Literatur wurden bisher ungefähr 1000 verschiedene ILs beschrieben, davon sind aktuell ungefähr 300 kommerziell erhältlich.<sup>23</sup>

Durch die Vielzahl an Anion/Kation Kombinationen ist es möglich, je nach gewünschtem Anwendungsbereich, die Kationen und Anionen der ILs zu modifizieren und somit die physikochemischen Eigenschaften je nach Bedarf anzupassen.<sup>21</sup> Aus diesem Grund werden ILs auch als sogenannte „designer solvents“ bezeichnet.<sup>24</sup>

### **2.1.1 Physikochemische Eigenschaften**

Wie bereits beschrieben, besitzen ionische Flüssigkeiten einige interessante physikochemische Eigenschaften, die wichtigsten werden in den folgenden Unterkapiteln im Detail beschrieben.

### **2.1.1.1 Schmelztemperatur**

Laut Definition besitzen alle ionischen Flüssigkeiten eine Schmelztemperatur von unter 100 °C. Der Grund hierfür ist, dass ILs, aufgrund ihrer großen und oft asymmetrischen Form und den delokalisierten Ladungen der Anionen und Kationen, keine normalerweise für Salze übliche feste kristalline Struktur ausbilden können.<sup>8</sup> Zusätzlich beeinflusst die Struktur einer ionischen Flüssigkeit direkt die Schmelztemperatur: eine Änderung der Größe, Form und Symmetrie der Anionen oder Kationen von ILs verändert den jeweiligen vorhandenen Schmelzpunkt. Allgemein kann gesagt werden, dass eine Vergrößerung der Anionen und Kationen dabei zu einer Verringerung der Schmelztemperatur führt. Der Grund hierfür ist, dass durch eine Vergrößerung des IL-Anions/Kations der Beitrag der Coulomb-Energie zur Gitterenergie verringert wird, was eine Erhöhung der Kovalenz der Ionen zur Folge hat. Bei Kationen führt zusätzlich eine zunehmende Asymmetrie zu einer Verringerung des Schmelzpunktes, da dadurch die ideale Packung der ionischen Ladungen zunehmend gestört wird. Dies führt zu einer Reduktion der Gitterenergie und folglich zu einer Absenkung der Schmelztemperatur.<sup>25,26</sup>

Der Großteil der bisher erforschten ILs besitzt eine Schmelztemperatur oberhalb von 20 °C, nur eine kleine Untergruppe an ILs ist unterhalb, also bei Raumtemperatur, flüssig. Diese kleine Gruppe an ILs wird auch als „room temperature ionic liquids“ (kurz: RTILs) bezeichnet.<sup>27</sup>

### **2.1.1.2 Flüssigbereich und Thermische Stabilität**

Im Gegensatz zu konventionellen organischen Lösungsmitteln besitzen ILs einen relativ großen Flüssigbereich, der 200-300 °C umfassen kann, in einigen Fällen haben ILs sogar einen Flüssigbereich von mehr als 400 °C. Dies ist von Vorteil für viele Anwendungen, weil dadurch eine Verwendung in unterschiedlichsten Temperaturbereichen möglich ist.<sup>26,28</sup> Dies ist beispielsweise in der Synthese von Nanopartikeln von Vorteil, in denen häufig durch die Verwendung von unterschiedlichen Temperaturen die Größe der entstehenden Nanopartikel kontrolliert werden kann.<sup>8,29</sup>

Zusätzlich zum großen Flüssigbereich besitzen die meisten ILs eine hohe Zersetzungstemperatur.<sup>28</sup> Viele ILs sind dabei thermisch stabil bis zu einer Temperatur von 450 °C.<sup>9</sup> Die thermische Stabilität einer IL wird durch die Hydrophobie (und somit der Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden) und die Nukleophilie der

Anionen bestimmt. Eine steigende Hydrophobie der Anionen verringert die thermische Stabilität, da die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der IL mit steigender Hydrophobie des Anions abnimmt.<sup>9</sup> Eine Verringerung der Nukleophilie der Anionen hat hingegen eine Erhöhung der thermischen Stabilität zur Folge.<sup>8</sup> ILs, die Imidazolium- oder andere heterozyklische Kationen besitzen, gelten dabei aufgrund ihrer großen Bindungsstärke (bedingt durch eine Resonanzstabilisierung) als die stabilsten ILs.<sup>9</sup> Eine Besonderheit von ILs ist, dass sie zwar theoretisch eine hohe Zersetzungstemperatur besitzen, allerdings wurde gezeigt, dass sie in der Praxis nur für einen kurzen Zeitraum hohe Temperaturen aushalten, bei längeren Haltezeiten zerfallen sie, selbst wenn die vorhandene Temperatur unterhalb der experimentell bestimmten Zersetzungstemperatur liegt.<sup>9</sup>

### 2.1.1.3 Viskosität

Ionische Flüssigkeiten besitzen im Vergleich zu anderen konventionell verwendeten Lösungsmitteln eine höhere Viskosität. Bei Raumtemperatur variiert die dynamische Viskosität dabei zwischen ungefähr 10 mPa s und einem Wert von bis zu 500 mPa s, abhängig von dem jeweiligen Aufbau der IL (zum Vergleich: Wasser besitzt bei Raumtemperatur eine dynamische Viskosität von 0,890 mPa s, Olivenöl besitzt bei 26 °C eine dynamische Viskosität von 56,2 mPa s).<sup>25,30</sup>

Die hohe Viskosität kommt durch die innerhalb der IL vorhandenen van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zustande. Dabei gilt, dass stärkere Wechselwirkungen innerhalb einer IL zu einer höheren Viskosität führen, da durch sie letztendlich mehr Energie für Molekülbewegungen benötigt wird. Die Viskosität wird stark beeinflusst durch den Aufbau einer IL, eine Verlängerung der Alkylseitenkette des IL-Kations führt beispielsweise zu einer größeren Viskosität, da durch eine größere Seitenkette stärkere van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen IL-Kationen vorhanden sind. Die Eigenschaft von einigen IL-Anionen Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, hat ebenfalls einen Einfluss auf die Viskosität von ILs. IL-Anionen, die dazu in der Lage sind starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden (z.B.  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{PF}_6^-$ ), sind dafür verantwortlich, dass eine höhere Viskosität der IL vorhanden ist, im Vergleich zu ionischen Flüssigkeiten ohne solche Anionen.<sup>31</sup>

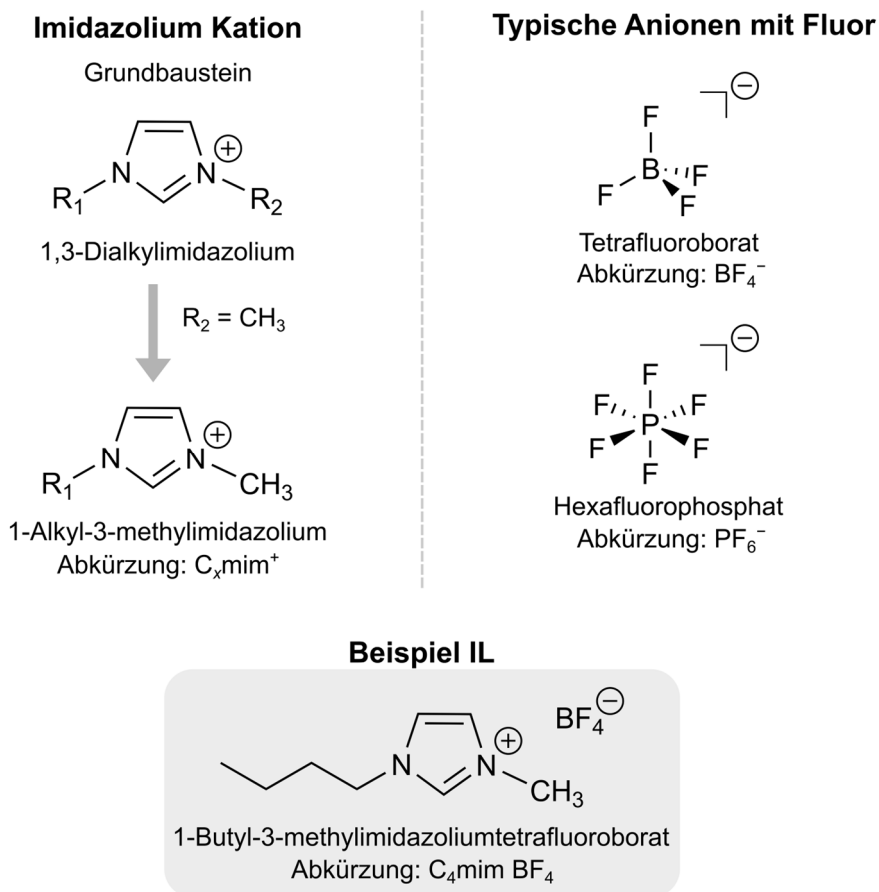


Die Viskosität von ILs ist zusätzlich stark abhängig von der Temperatur, schon durch eine geringe Temperaturerhöhung ist es möglich die Viskosität signifikant zu verringern. Für die IL 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die kinematische Viskosität durch eine Temperaturerhöhung von 10 °C von  $33,7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (bei 20 °C) auf  $23,3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (bei 30 °C) absinkt.<sup>32</sup> Darüber hinaus ist es möglich, die Viskosität durch die Zugabe eines Cosolvens dramatisch zu verringern, ohne dabei die Kationen und Anionen des Systems zu ändern.<sup>25</sup> Es wurde beispielsweise gezeigt, dass die Zugabe von 20 Mol-% H<sub>2</sub>O zur IL 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat, welche auch in dieser Arbeit verwendet wurde, die Viskosität der Lösung um mehr als 50 % verringern (bei 20 °C).<sup>33</sup>

### 2.1.2 Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten

In dieser Arbeit wurden ausschließlich imidazolium-basierte ILs verwendet, deshalb wird im Folgenden auf deren Besonderheiten eingegangen.

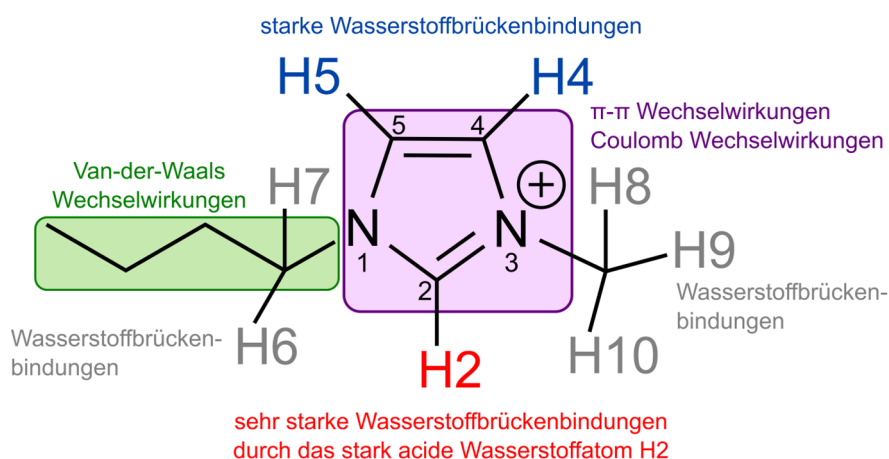
Imidazolium-basierte ILs besitzen eine 1,3-Dialkylimidazolium-Einheit und gehören aufgrund ihrer hohen Luft- und Feuchtigkeitsstabilität zu den am meisten untersuchten ILs.<sup>9,34</sup> Bei vielen ionischen Flüssigkeiten besteht dabei einer der Reste am Imidazolium-Ring aus einer Methylgruppe, wodurch die Verbindung 1-Alkyl-3-methylimidazolium entsteht (siehe Abbildung 5). Im Allgemeinen wird dieser IL-Baustein mit „mim“ abgekürzt. Die zweite Alkylseitenkette kann, je nach Bedarf, variiert werden, eine weit verbreitete Verbindung ist dabei 1-Butyl-3-methylimidazolium (Abkürzung: C<sub>4</sub>mim) bei der ein Butyl-Rest als R<sub>1</sub> verwendet wird. In Kombination mit einem Tetrafluorborat-Anion, wird dann beispielsweise die IL 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat (Abkürzung: C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub>) erhalten, welche in dieser Arbeit unter anderem verwendet wurde.



**Abbildung 5. Aufbau einer imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit.**

Die räumliche Struktur von festen imidazolium-basierten ILs unterscheidet sich im Allgemeinen stark vom dreidimensionalen Aufbau klassischer Salze, wodurch auch große Teile der bereits erwähnten Eigenschaften von ILs erklärt werden können.<sup>8,35</sup> Grundsätzlich sind alle phasenreinen festen ILs durch ihren besonderen strukturellen Aufbau (organisches Kation und organisches oder anorganisches Anion) dazu in der Lage, mit unterschiedlichen Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen) große und ausgedehnte dreidimensionale Netzwerke auszubilden.<sup>8</sup> Dieses Netzwerk wird auch bei imidazolium-basierten ILs ausgebildet, wobei bei dieser IL-Unterklasse aufgrund des strukturellen Aufbaus relativ starke Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können und das vorhandene Netzwerk somit größtenteils durch diese Wechselwirkungen zustande kommt. Die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen des Netzwerkes beinhalten dabei immer das am stärksten acide Wasserstoffatom des Imidazolium-Rings (H2, siehe Abbildung 6).<sup>21</sup> Die hohe Acidität dieses Wasserstoffatoms kommt durch die unmittelbare Nachbarschaft zu den

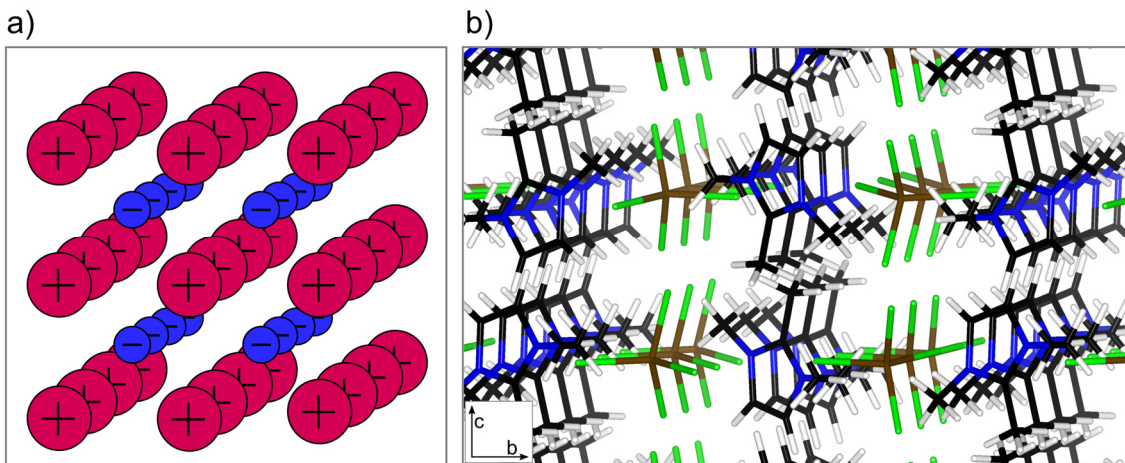
beiden Stickstoffatomen des Imidazolium-Rings zustande. Zusätzlich sind auch die Atome H4 und H5 durch die Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen des Ringes in der Lage starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, gefolgt von den H-Atomen H6 bis H10.<sup>36</sup> Abbildung 6 fasst die möglichen Wechselwirkungen der Kationen von imidazolium-basierten ILs zusammen.



**Abbildung 6.** Mögliche Wechselwirkungen der Kationen von imidazolium-basierten ILs am Beispiel des 1-Butyl-3-methylimidazolium (C<sub>4</sub>mim<sup>+</sup>) Kations.<sup>8</sup>

Eine Monomereinheit in einem solchen dreidimensionalen Netzwerk besteht aus einem Kation, welches von mindestens drei Anionen umgeben ist.<sup>8,36</sup> Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass auch jedes Anion von mindestens drei Kationen umgeben sein muss.<sup>36</sup> Die exakte Anzahl der Anionen, welche ein Kation umgeben (und umgekehrt), ist dabei abhängig von der Größe und der Art des Alkylsubstituenten R<sub>1</sub> (siehe Abbildung 5). Allerdings müssen in jedem Fall Wechselwirkungen zu mindestens drei Einheiten vorhanden sein, unabhängig vom Substituenten R<sub>1</sub>.<sup>8,36</sup>

Räumlich ordnen sich die festen imidazolium-basierten ILs in sogenannten ionischen Kanälen an.<sup>8</sup> Dabei bilden die Kationen aufgrund der vorhandenen Wechselwirkungen (siehe Abbildung 6) Ketten aus, die parallel zueinander angeordnet sind. Die dadurch entstehenden Kanäle zwischen den Kationenketten werden von den IL-Anionen besetzt, die ebenfalls in Ketten angeordnet sind (siehe Abbildung 7).<sup>8,36</sup>



**Abbildung 7.** a) Schematische Darstellung der räumlichen Anordnung von IL-Kationen und IL-Anionen. b) 3D Struktur von imidazolium-basierten ILs am Beispiel von 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumtetrachloroferrat. Die dargestellte Struktur beruht auf einem „Crystallographic Information File“ (kurz: cif) welches in Referenz 37 veröffentlicht wurde. (schwarz: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, blau: Stickstoff, grün: Chlor, braun: Eisen).

Durch diese besondere Anordnung der Kationen und Anionen kommt es zu einer Aufspaltung zwischen polaren und unpolaren Domänen innerhalb des Materials. Die Größe der unpolaren Domäne wird dabei durch die Größe und Art der Alkylseitenkette  $R_1$  bestimmt. Wenn die Alkylseitenkette  $R_1$  aus vier oder mehr Kohlenstoff-Atomen aufgebaut ist, kann eine Aggregation der Seitenkette beobachtet werden, was zur Ausbildung von unpolaren Domänen im Nanometer Bereich führt.<sup>8,35</sup> Je größer die Seitenketten werden, desto stärker ist diese Aggregation ausgeprägt, was letztendlich dazu führt, dass die unpolaren Domänen größer werden und stärker untereinander verbunden sind. Eine Vergrößerung der Domänen sorgt auch gleichzeitig für ein Anschwellen des kompletten IL-Netzwerkes, was zur Mikrophasenseparation führen kann.<sup>8</sup>

Beim Übergang von einer festen zu einer flüssigen Phase ändert sich normalerweise die dreidimensionale Struktur einer Verbindung, allerdings war es möglich zu beweisen, dass dies bei imidazolium-basierten ILs nicht der Fall ist.<sup>36</sup> Mit der Hilfe von Kernspinresonanz- (kurz: NMR-) und Raman-Spektroskopiemessungen konnte im flüssigen Zustand nachgewiesen werden, dass ein sehr ähnliches Netzwerk zu dem bereits oben beschriebenen vorhanden ist.<sup>38-40</sup> Der Grund dafür liegt vermutlich bei den auch im flüssigen Zustand vorhandenen starken Wechselwirkungen der Kationen und Anionen

untereinander. Zusätzlich sind im flüssigen Zustand, im Vergleich zur festen Struktur, stärkere Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen vorhanden, was letztendlich zur Ausbildung der oben beschriebenen Struktur führt.<sup>36</sup> Interessanterweise konnte mit massenspektrometrischen Messungen nachgewiesen werden, dass Teile dieses unüblichen Netzwerkes sogar in der Gasphase vorhanden sind, was nochmals verdeutlicht, wie stark die Wechselwirkungen innerhalb der IL sind.<sup>36,41</sup>

Es kann also geschlussfolgert werden, dass reine imidazolium-basierte ILs sowohl in der festen, flüssigen als auch in der Gasphase durch die unterschiedlichen vorhandenen Wechselwirkungen (größtenteils Wasserstoffbrückenbindungen) ein gut organisiertes Netzwerk ausbilden. Aus diesem Grund können imidazolium-basierte ILs auch als Supramoleküle bezeichnet werden.<sup>36,42</sup>

Der dreidimensionale Aufbau dieser ILs führt zu vielen interessanten Eigenschaften, welche zum Beispiel in der Synthese von Nanomaterialien von Vorteil sein können. Das Ausbilden von unpolaren und polaren Domänen innerhalb der ionischen Flüssigkeit beeinflusst die Löslichkeit und allgemein die Eigenschaft von ILs mit anderen Spezies zu interagieren.<sup>35</sup> Da sich polare Substrate bevorzugt in polaren Medien und unpolare Substrate bevorzugt in unpolaren Medien lösen, ist es durch die Zusammensetzung von ILs möglich, auch untypische Verbindungen gleichzeitig in Lösung zu bringen und somit neue Wege in der Synthese zu eröffnen.<sup>35,43</sup> Ein weiterer entscheidender Vorteil ist, dass imidazolium-basierte ILs in einer Synthese nicht nur als Lösungsmittel fungieren, sie können auch gleichzeitig zum Beispiel als Templat an Reaktionen teilnehmen.<sup>44</sup> In Lösung bleibt dabei die dreidimensionale Struktur der ILs größtenteils vorhanden, weswegen Lösungen aus imidazolium-basierten ILs und anderen Molekülen auch als nanostrukturierte Materialien betrachtet werden können.<sup>42</sup>

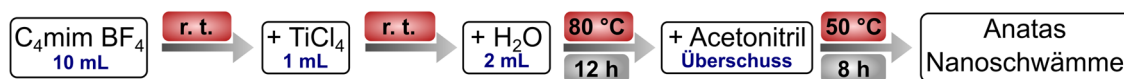
Innerhalb dieser nanostrukturierten Materialien ist es dann möglich, unterschiedlichste Produkte mit unterschiedlichen Morphologien herzustellen.<sup>45-47</sup> Zusätzlich zu ihrer Funktion als Templat kann eine IL auch gebildete Produkte stabilisieren und ist somit dafür verantwortlich, dass das jeweilige gewünschte Produkt hergestellt werden kann. Im Fall von Metall-Nanopartikeln (Nanopartikel werden im Folgenden mit NP abgekürzt) ist eine imidazolium-basierte IL beispielsweise in der Lage, die während einer Reaktion hergestellten NP gegen Aggregation und/oder Agglomeration zu schützen. Dies kann durch eine Reorganisation der Wasserstoffbrückenbindungen der supramolekularen Flüssigkeit erreicht werden, die IL ordnet sich mithilfe von Wasserstoff-

brückenbindungen an der Oberfläche der gebildeten NP an und bildet dort eine Schutzschicht, was zu einer sterischen und elektronischen Stabilisierung der gebildeten NP führt. Dies ist für die Stabilisierung und Synthese von kleineren NP wichtig, da eine Agglomeration und die Bildung von Bulk-Materialien thermodynamisch bevorzugt ist und es somit ohne die Stabilisierung nicht möglich wäre diese Nanopartikel herzustellen.<sup>35</sup> Eine solche Stabilisierung wird beispielsweise in Publikation 2 (Kapitel 3.2) gezeigt.

## 2.2 Synthese von Titanoxiden in ionischen Flüssigkeiten

Diese Doktorarbeit beschäftigt sich mit der Synthese der ungewöhnlichen Titanoxide  $\text{TiO}_2(\text{B})$  und  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$  mit der Hilfe von ILs. Es gibt eine Vielzahl von Titandioxid-Synthesen, bei denen ILs eingesetzt werden, wie zum Beispiel der Review-Artikel von Voepel *et al.*<sup>48</sup> zeigt. Aufgrund der großen Anzahl der Synthesen werden im folgenden Kapitel nicht alle Synthesen vorgestellt, vielmehr wird auf die wichtigsten Forschungsarbeiten eingegangen, welche als unmittelbare Vorgänger zu der in dieser Dissertation untersuchten Synthese verstanden werden können. Diese Arbeiten zeigen deutlich, welche Forschungen an der besagten Synthese schon durchgeführt wurden und was folglich als Grundlage für die im Rahmen dieser Dissertation angefertigte Forschungsarbeit verstanden werden kann.

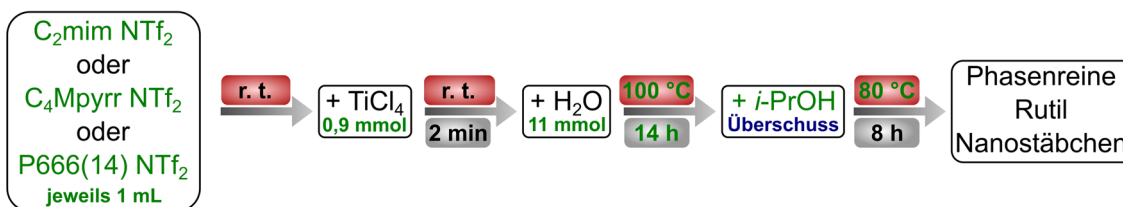
Die erste Synthese von  $\text{TiO}_2$  in ionischen Flüssigkeiten wurde im Jahr 2003 von Y. Zhou und M. Antonietti<sup>49</sup> veröffentlicht. Sie zeigten, dass es möglich ist, kristalline  $\text{TiO}_2$ -Nanoschwämme unter milden Bedingungen herzustellen. Dazu wurde die IL  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  zunächst bei Raumtemperatur mit  $\text{TiCl}_4$  gemischt und nach der Homogenisierung wurde Wasser zur Reaktionslösung hinzugegeben. Die entstehende Lösung wurde anschließend für 12 h bei 80 °C gerührt. Zum Entfernen der Edukte wurde Acetonitril im Überschuss zur Lösung gegeben und die Mischung wurde für 8 h unter Rückfluss auf 50 °C erhitzt. Abbildung 8 zeigt eine schematische Zusammenfassung der unterschiedlichen Reaktionsschritte dieser Reaktion.



**Abbildung 8.** Schematische Darstellung der entwickelten Synthese zur Herstellung von Anatas Nanoschwämmen von Y. Zhou und M. Antonietti.<sup>49</sup>

Mit unterschiedlichen Analysemethoden, zum Beispiel XRD-Messungen, konnte nachgewiesen werden, dass während dieser Synthese Anatas mit hoher Nanokristallinität hergestellt wurde. Messungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (kurz: TEM) zeigten, dass TiO<sub>2</sub> Nanoschwämme mit einem Durchmesser von 70-100 nm entstanden sind, jeder Nanoschwamm bestand dabei aus hunderten Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 2-3 nm. Der exakte Bildungsmechanismus von Anatas konnte zum Zeitpunkt der Publikation noch nicht aufgeklärt werden. Die Autoren gehen allerdings davon aus, dass die IL dazu in der Lage ist, die Aggregation der Reaktion zu steuern. Es kommt vermutlich zu einer reaktionslimitierten Aggregation, bei der nur ein kleiner Teil der Kollisionen zwischen den NP dazu führt, dass diese aneinander haften, was letztendlich zur Ausbildung der kleinen Nanokristalle führt.<sup>49</sup>

Auf Grundlage dieser ersten erfolgreichen Synthese wurde im Jahr 2007 von Kaper *et al.*<sup>50</sup> eine Synthese zur Herstellung von nanostrukturiertem Rutil in ILs veröffentlicht. In ihrer Synthese verwendeten sie verschiedene ILs, zum Beispiel die IL C<sub>2</sub>mim NTF<sub>2</sub> (die Grundbausteine dieser IL wurden in Abbildung 4 dargestellt), welche bei Raumtemperatur mit TiCl<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O gemischt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 14 h auf 100 °C erhitzt und der entstehende Feststoff mit Isopropanol gewaschen. Während dieses Waschschrilles fand die Kristallisation von Rutil aus einem amorphen TiO<sub>2</sub> Netzwerk statt, was mit zeitabhängigen XRD-Messungen nachgewiesen werden konnte. Vom Grundprinzip basiert diese Synthese auf der Synthese von Y. Zhou und M. Antonietti<sup>49</sup>, sie unterscheidet sich allerdings beispielsweise in der Wahl der ILs und in den verwendeten Mengen der anderen Edukte. Die genauen Syntheseschritte sind in Abbildung 9 schematisch dargestellt, die Unterschiede zur ursprünglichen Synthese wurden in grün markiert.



**Abbildung 9.** Schematische Darstellung der von Kaper *et al.*<sup>50</sup> weiterentwickelten Synthese zur Herstellung von phasenreinen Rutil Nanostäbchen. Die grün markierten Parameter wurden im Vergleich zur direkten Vorgängersynthese von Y. Zhou und M. Antonietti<sup>49</sup> (siehe Abbildung 8) verändert.

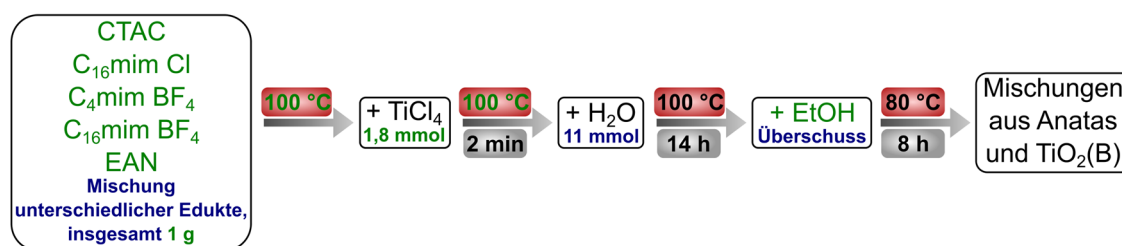
Mit unterschiedlichen Messmethoden (zum Beispiel XRD- und TEM-Messungen) konnte bewiesen werden, dass in dieser Reaktion kristalline und definierte Rutil-Nanostäbchen entstanden sind. Ein wichtiger Untersuchungspunkt der Studie war der Einfluss von IL-Kationen und IL-Anionen auf die Produkte der Synthese. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Verwendung von ILs mit gleichem Anion ( $NTf_2^-$ ), aber unterschiedlichen Kationen, trotzdem noch Rutil als Produkt erhalten wurde. Das Kation hat in diesem Fall somit keinen Einfluss auf die Synthese. Das IL-Anion hingegen hat einen starken Einfluss, es war nur möglich Rutil herzustellen, wenn Anionen mit Imid-Gruppen verwendet wurden (zum Beispiel  $NTf_2^-$ ). Die Verwendung von beispielsweise Tetrafluoroborat als Anion führte zur Kristallisation von Anatas. Vermutlich wird die Nukleation von Rutil aus amorphem  $TiO_2$  im letzten Syntheseschritt durch die IL-Anionen stabilisiert, eventuell durch eine temporäre Bindung des Imids an das Titanatom. Bei stärker koordinierenden Anionen wurde als Produkt Anatas erhalten, während bei den schwach koordinierenden Anionen mit Imid-Gruppe Rutil entsteht.<sup>50</sup>

Die Reaktion wurde in den folgenden Jahren von Kaper *et al.* weiterentwickelt. Im Jahr 2010 veröffentlichten sie schließlich eine Synthese zur Herstellung von der ungewöhnlichen Titanoxidmodifikation  $TiO_2(B)$  (siehe Abbildung 1).<sup>51</sup>

In ihrer Studie untersuchten sie die Kristallisationseigenschaften von  $TiO_2$  in binären Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit einem Tensid oder anderen ionischen Flüssigkeiten. In einer typischen Synthese wurden dabei zunächst die binären Mischungen hergestellt. Als ILs wurden hier beispielsweise  $C_4mim BF_4$  oder EAN und als Tenside Certriammoniumchlorid (kurz: CTAC) oder  $C_{16}mim Cl$  verwendet. Die hergestellten Mischungen wurden auf 100 °C erhitzt und im Anschluss wurde  $TiCl_4$  hinzugefügt. Im letzten Schritt wurde tropfenweise  $H_2O$  hinzugegeben und die Mischung



wurde für 14 h bei 100 °C gerührt. Um die IL und das restliche Lösungsmittel zu entfernen, wurde im Anschluss Ethanol im Überschuss hinzugegeben und die entstandene Mischung wurde 8 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Vom Grundprinzip basiert diese Synthese auf der zuvor beschriebenen Synthese von Kaper *et al.*<sup>50</sup> (siehe Abbildung 9), sie unterscheidet sich allerdings beispielsweise darin, dass unterschiedliche ILs in einer binären Mischung verwendet wurden. Zusätzlich wurde auch die Menge an TiCl<sub>4</sub> verändert, die komplette Synthese wurde vom ersten Schritt an bei 100 °C durchgeführt und der Aufreinigungsschritt wurde mit Ethanol anstelle von Isopropanol durchgeführt. Die genauen Syntheseschritte sind in Abbildung 10 schematisch dargestellt, die Unterschiede zur direkten Vorgängersynthese wurden in grün markiert.

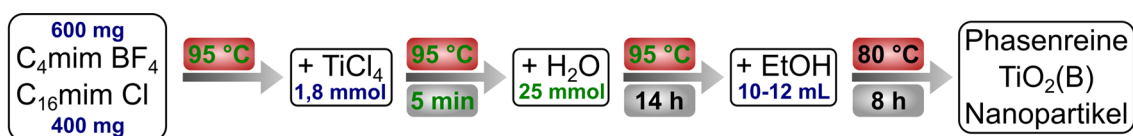


**Abbildung 10.** Schematische Darstellung der von Kaper *et al.*<sup>51</sup> weiterentwickelten Synthese zur Untersuchung des Einflusses von binären Mischungen auf die Synthese. Die grün markierten Parameter wurden im Vergleich zur direkten Vorgängersynthese von Kaper *et al.*<sup>50</sup> (siehe Abbildung 9) verändert.

Im Rahmen dieser Studie wurde herausgefunden, dass durch eine Veränderung der IL-Mischung unterschiedliche Produkte hergestellt werden können. Die interessantesten Ergebnisse lieferte dabei eine Kombination aus 90 Gew.-% C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> und 10 Gew.-% C<sub>16</sub>mim Cl, bei der als Produkt eine Mischung aus Anatas (43 Gew.-%) und TiO<sub>2</sub>(B) (57 Gew.-%) erhalten wurde. Es konnte zudem gezeigt werden, dass nur in binären Mischungen TiO<sub>2</sub>(B) hergestellt werden kann, es war nicht möglich, diese Phase mit einzelnen ILs herzustellen. Der Mechanismus, der zur Bildung dieser unüblichen Phase führt, konnte in dieser Studie nicht aufgeklärt werden. Die Autoren stellen allerdings die These auf, dass die Bildung von TiO<sub>2</sub>(B) durch eine ungewöhnliche Ladungsverteilung und ein Polarisationsmuster, welches durch die Selbstassemblierung der vorhandenen Tenside entsteht, begünstigt wird.<sup>51</sup>

Basierend auf der Arbeit von Kaper *et al.* veröffentlichten Wessel *et al.* im Jahr 2011 eine IL-basierte Synthese von phasenreinem  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .<sup>52</sup> Während ihrer Forschung fanden sie heraus, dass zum einen die verwendete Temperatur, zum anderen der Wassergehalt einen signifikanten Einfluss auf die erhaltenen Produkte hat. Die Bildung von phasenreinem  $\text{TiO}_2(\text{B})$  wird bei einer Temperatur von  $95\text{ }^\circ\text{C}$  (knapp unterhalb des Siedepunktes von Wasser) favorisiert, während gleichzeitig Wasser in großem Überschuss zu  $\text{TiCl}_4$  vorhanden sein muss (molares Verhältnis von  $\text{TiCl}_4$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  von 1 : 13,7).

Während der Synthese wurde eine Mischung aus  $\text{C}_{16}\text{mim Cl}$  und  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  in einem Massenverhältnis von 2 : 3 verwendet (dieses Massenverhältnis wurde aus der Veröffentlichung von Kaper *et al.* übernommen). Nachdem diese Mischung auf  $95\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt worden war, wurden im nächsten Schritt  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wurde für 14 h bei  $95\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rückfluss erhitzt, danach wurde Ethanol im Überschuss hinzugegeben und die entstandene Mischung wurde bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  für 8 h im Rückfluss erhitzt, um die ILs zu extrahieren. Die Grundschrte dieser Synthese basieren auf der Synthese von Kaper *et al.*<sup>51</sup>, mit dem Unterschied, dass eine niedrigere Temperatur und eine größere Menge an Wasser verwendet wurden. Die genauen Syntheseschritte sind in Abbildung 11 schematisch dargestellt, die Unterschiede zur direkten Vorgängersynthese wurden in grün markiert.

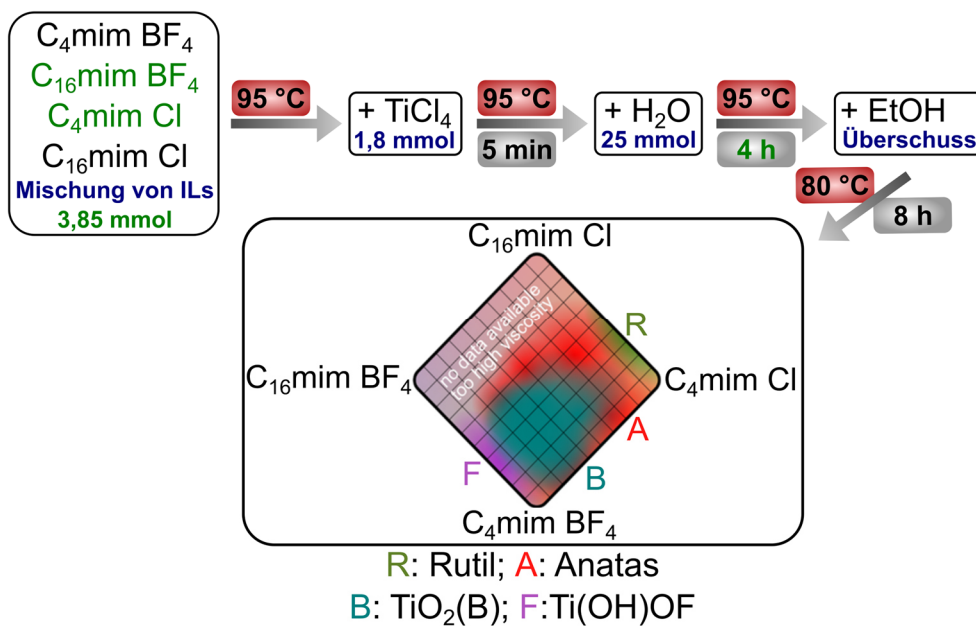


**Abbildung 11.** Schematische Darstellung der von Wessel *et al.*<sup>52</sup> weiterentwickelten Synthese zur Herstellung von phasenreinen  $\text{TiO}_2(\text{B})$  Nanopartikeln. Die grün markierten Parameter wurden im Vergleich zur direkten Vorgängersynthese von Kaper *et al.*<sup>51</sup> (siehe Abbildung 10) verändert.

Neben dem Einfluss der Temperatur und des Wassergehaltes auf die Syntheseprodukte wurde innerhalb der Studie durch eine Veränderung der IL-Zusammensetzung zusätzlich herausgefunden, dass die Anwesenheit des  $\text{BF}_4^-$  Anions notwendig ist, um  $\text{TiO}_2(\text{B})$  herzustellen. Der Grund hierfür konnte zu diesem Zeitpunkt noch nicht endgültig geklärt werden, allerdings wurde in dem fertigen synthetisierten Produkt durch

Röntgenphotoelektronenspektroskopie- (kurz: XPS-) Messungen Fluor nachgewiesen (14,7 At.-%), welches vermutlich im Gitter der Verbindung eingebaut wurde. Gleichzeitig konnte kein Bor innerhalb des Produktes nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, dass eine Zersetzung des Tetrafluoroborat-Anions, vermutlich in Form einer Hydrolyse, während der Synthese stattgefunden haben muss. Ob diese Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$  wichtig zum Herstellen von  $\text{TiO}_2(\text{B})$  ist, konnte innerhalb der Studie noch nicht endgültig geklärt werden.<sup>52</sup>

Voepel *et al.*<sup>3</sup> beschäftigten sich in Ihrer folgenden Studie detailliert mit dem Einfluss von IL-Mischungen auf die Synthese von  $\text{TiO}_2$ . Dazu verwendeten sie unterschiedliche Mischungen aus vier verschiedenen ILs mit variierenden IL-Anionen und -Kationen ( $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ ,  $\text{C}_{16}\text{mim BF}_4$ ,  $\text{C}_4\text{mim Cl}$ ,  $\text{C}_{16}\text{mim Cl}$ ) und untersuchten, bei welcher Mischung welches Produkt erhalten wird. Während der Synthese wurden die jeweiligen IL-Mischungen auf 95 °C erhitzt und im nächsten Schritt wurden  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wurde für 4 h bei 95 °C unter Rückfluss erhitzt, danach wurde Ethanol im Überschuss hinzugegeben und die Mischung wurde bei 80 °C für 8 h im Rückfluss erhitzt, um die restlichen ILs zu extrahieren. Die Grundschritte dieser Synthese basieren auf der Synthese von Wessel *et al.*<sup>52</sup>, mit dem Unterschied, dass eine kürzere Syntheszeit verwendet und die Gesamtmenge an ILs auf 3,85 mmol festgelegt wurde. Die genauen Syntheseschritte sind in Abbildung 12 schematisch dargestellt, die Unterschiede zur direkten Vorgängersynthese wurden in grün markiert.



**Abbildung 12.** Schematische Darstellung der von Voepel *et al.*<sup>3</sup> verwendeten Synthese. Die grün markierten Parameter wurden im Vergleich zur direkten Vorgängersynthese von Wessel *et al.*<sup>52</sup> (siehe Abbildung 11) verändert. Adapted with permission from Voepel *et al.*, *Cryst. Growth Des.* 2017, 17, 5586-5601. (DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01231) Copyright © 2017 American Chemical Society.

Mit unterschiedlichen *in situ* Messungen (z.B. *in situ* Raman-Spektroskopiemessungen) fanden Voepel *et al.* heraus, dass während der Synthese  $\text{BF}_4^-$  schrittweise zu  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  hydrolysiert wird. Es wird davon ausgegangen, dass das dabei freigesetzte  $\text{F}^-$  an die apikalen Positionen von  $\text{TiCl}_4$  koordiniert, wodurch die für die Synthese von  $\text{TiO}_2(\text{B})$  notwendige Hydrolyse an diesen Positionen unterdrückt wird. Dies führt letztendlich zur Ausbildung der typischen Schichtstruktur der Bronze-Phase (siehe Abbildung 1). Normalerweise handelt es sich bei  $\text{TiO}_2(\text{B})$  um eine metastabile Phase, es wurde allerdings durch XPS-Messungen bewiesen, dass in dieser Synthese die metastabile Phase durch den Einbau von  $\text{F}^-$  in die Kristallstruktur von  $\text{TiO}_2(\text{B})$  stabilisiert wird. Zusätzlich fanden sie durch eine Variation der IL-Anionen, bei gleichbleibender IL-Kationen Zusammensetzung, heraus, dass der Anteil an  $\text{BF}_4^-$  in der Reaktionslösung einen signifikanten Einfluss auf die Syntheseergebnisse hat. Für den Fall, dass kein oder wenig  $\text{BF}_4^-$  in der Reaktionslösung vorhanden war, wurde als Produkt größtenteils Rutil erhalten. Mit steigendem  $\text{BF}_4^-$ -Gehalt (und somit folglich mit steigendem Fluorgehalt) wurde zunächst Anatas, dann  $\text{TiO}_2(\text{B})$  erhalten. Mit einem sehr hohen Fluorgehalt konnte schließlich die ungewöhnliche HTB-Verbindung  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$  (siehe Abbildung 2)

hergestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass durch den hohen Fluorgehalt mehr als eine Position des  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{F}^-$  koordiniert wird, wodurch mehrere Positionen für die Hydrolyse blockiert sind, was zur Ausbildung dieser ungewöhnlichen Phase führt. Der genaue Bildungsmechanismus der HTB-Phase konnte in dieser Studie allerdings noch nicht hinreichend geklärt werden. Zusätzlich wurde in dieser Studie zwar die Rolle der IL-Anionen ausführlich untersucht, die Rolle der IL-Kationen wurde bislang allerdings nicht hinreichend gut aufgeklärt.<sup>3</sup>

## 2.3 Reaktionsmonitoring mit der Hilfe von NMR-Spektroskopiemessungen

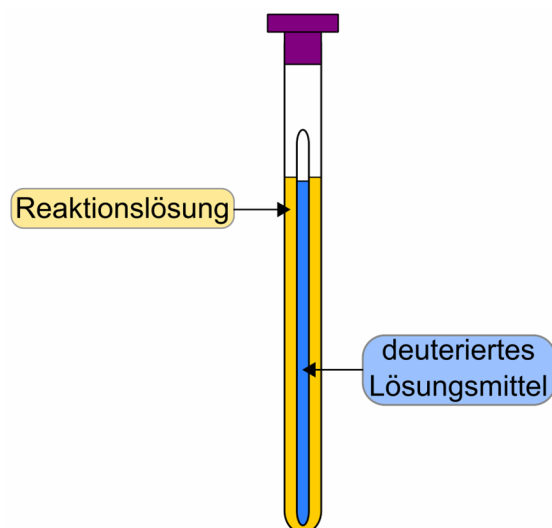
Die Kernspinresonanz-Spektroskopie (kurz: NMR-Spektroskopie, die Abkürzung leitet sich aus der englischen Bezeichnung „nuclear magnetic resonance spectroscopy“ ab) gehört zu einer der am häufigsten verwendeten Analysemethoden, vor allem im Bereich der organischen Chemie, und ist eine vielversprechende Messmethode um Reaktionsprozesse *in situ* zu überwachen. Es handelt sich hierbei um eine zerstörungsfreie und direkte Messmethode, was beides als Grundvoraussetzungen für erfolgreiche *in situ* Reaktionsmessungen verstanden werden kann.<sup>53</sup> Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass es viele unterschiedliche NMR-aktive Kerne gibt. Es ist somit möglich, basierend auf den innerhalb der Reaktionslösungen vorhandenen Spezies, viele unterschiedliche Interaktionen zu untersuchen. Da die Messung von vielen NMR-aktiven Kernen dabei relativ schnell durchgeführt werden kann, ist es während einer Reaktion möglich, nahezu zeitgleich unterschiedliche Interaktionen zu untersuchen.<sup>54</sup>

Dabei gibt es unterschiedliche Vorgehensweisen, Reaktionen mit der NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Die wohl einfachste ist die Verwendung von Aliquoten, die kontinuierlich während einer Reaktion entnommen und gemessen werden. Ein Nachteil dieser Methode ist die Zeitverzögerung zwischen der Entnahme der Proben und der eigentlichen Messung, wodurch es eventuell nicht möglich ist, sehr reaktive Spezies nachzuweisen.<sup>55</sup> Eine weitere Methode ist die Verwendung eines *in situ* Aufbaus, bei dem sich die Probe während der kompletten Reaktion in einem Probenröhrchen innerhalb des NMR-Spektrometers befindet. Dieser Aufbau ermöglicht es, kontinuierlich in kurzen Abständen Spektren zu messen, wodurch die Wahrscheinlichkeit reaktive Spezies nachzuweisen, im Vergleich zur Aliquotmethode, höher ist. Ein Nachteil dieser Methode

ist es, dass komplexe Reaktionen nicht untersucht werden können, da nicht ohne weiteres hohe Temperaturen innerhalb des Gerätes erzeugt und Chemikalien während der Reaktion hinzugegeben werden können.<sup>56</sup>

Viele verschiedene Studien haben bereits gezeigt, dass die NMR-Spektroskopie für ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden kann. Dabei wurde der Fokus in den ersten Studien überwiegend auf die Charakterisierung der hergestellten ILs gesetzt, mit der Zeit wurden aber immer mehr Arbeiten angefertigt, die sich mit dem Verfolgen von Reaktionsprozessen in ILs beschäftigen.<sup>53,57,58</sup> Dabei müssen einige IL-spezifische Hürden überwunden werden.

In üblichen NMR-Messungen werden standardmäßig deuterierte Lösungsmittel verwendet. Dies ist wichtig, da die entsprechenden Deuterium-Resonanzfrequenzen dieser Lösungsmittel als sogenanntes Locksignal verwendet werden. Beim Locksignal handelt es sich um ein Referenzsignal, welches benötigt wird, um Änderungen des Magnetfeldes über die komplette Dauer eines Experimentes zu kompensieren und somit Spektren mit einer hohen Qualität und Reproduzierbarkeit zu messen.<sup>59</sup> Zusätzlich dazu wird das Deuterium-Signal auch zum sogenannten Shimmen der Probe verwendet, wodurch die Linienbreite der Signale, und folglich die Auflösung des Spektrums, verbessert werden kann.<sup>53</sup> Aufgrund der beschriebenen Gründe ist die Verwendung eines deuterierten Lösungsmittels folglich sehr wichtig, was ein Problem darstellt, wenn man die Interaktionen von ionischen Flüssigkeiten in Reaktionslösungen untersuchen möchte. Studien haben gezeigt, dass schon kleine Änderungen einer IL-basierten Reaktionslösung, zum Beispiel durch die Hinzugabe eines Lösungsmittels, signifikant die Interaktionen innerhalb dieser Reaktionslösung ändern. Es wurde beispielsweise schon für mehrere Reaktionen gezeigt, dass das Verhältnis der Edukte in der Ausgangslösung zueinander wichtig für die Synthese von bestimmten Produkten ist und folglich schon kleine Änderungen zur Folge haben, dass nicht mehr das eigentlich gewünschte Produkt entsteht.<sup>3,60,61</sup> Um den Einfluss einer ionischen Flüssigkeit auf eine Reaktion zu verstehen ist es somit wichtig, dass das Reaktionsgemisch nicht verändert wird. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, ist die Verwendung einer mit deuteriertem Lösungsmittel gefüllten Glaskapillare, welche zusammen mit der Reaktionslösung innerhalb des NMR-Röhrchens platziert wird (siehe Abbildung 13).



**Abbildung 13. Schematische Darstellung des Aufbaus, bei dem eine Kapillare mit deuteriertem Lösungsmittel innerhalb des NMR-Röhrchens platziert wird.**

Durch das Verwenden einer Kapillare ist ein Deuterium-Signal während der Messung vorhanden, das Locken und Shimmen kann somit ohne Probleme durchgeführt werden. Gleichzeitig wird die Reaktionslösung nicht gestört und die Interaktionen können unverfälscht beobachtet werden. Tendenziell kann jedes beliebige deuterierte Lösungsmittel in eine solche Glaskapillare gefüllt werden, in dieser Arbeit wurde DMSO- $d_6$  verwendet. Erste Experimente mit diesem Lösungsmittel haben gezeigt, dass im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum keine Überlagerungen der Lösungsmittel Signale mit den Signalen der IL  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  vorhanden sind. Zusätzlich besitzt das Lösungsmittel einen Siedepunkt von  $189\text{ }^\circ\text{C}^{59}$ , es ist also möglich die Kapillare während des Heizens auf  $95\text{ }^\circ\text{C}$  (Reaktionstemperatur) innerhalb des NMR-Röhrchens zu belassen.

Ein weiteres Problem von ILs bei NMR-Messungen ist die oft hohe Viskosität der ionischen Flüssigkeiten (siehe Kapitel 2.1.1.3). Experimente haben gezeigt, dass eine Erhöhung der Viskosität einer Lösung eine Verringerung der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  zur Folge hat.<sup>62,63</sup> Die Relaxationszeiten bestimmen die Linienbreite und Intensität von Signalen in einem NMR-Spektrum, eine Verkleinerung der Relaxationszeiten resultiert in einer Verbreiterung der Signale. Stärker viskose Flüssigkeiten haben somit tendenziell breitere Signale, was die Aufklärung von Feinstrukturen erschwert. Die Verbreiterung der Signale ist stärker ausgeprägt, wenn der zu untersuchende Kern ein Quadrupolmoment besitzt. Es ist daher in der Regel schwerer, Interaktionen innerhalb von ionischen Flüssigkeiten mit Quadrupolkernen zu untersuchen.<sup>53</sup> Da die Interaktionen

in den IL-basierten Reaktionslösungen nicht gestört werden sollen, ist es schwer, das Problem der Linienverbreiterung zu umgehen. Wie bereits in Kapitel 2.1.1.3 erwähnt wurde, verringert eine Temperaturerhöhung die Viskosität einer IL signifikant, ein Lösungsansatz wäre somit die Proben bei höheren Temperaturen zu messen. Hier muss allerdings beachtet werden, dass eine Temperaturerhöhung über die übliche Reaktionstemperatur auch die Interaktionen innerhalb einer Reaktionslösung verändern kann. Aus diesem Grund kann dies nicht universell als Lösung für dieses Problem angesehen werden. Auch die Zugabe eines Cosolvens verringert die Viskosität einer IL, dies kann allerdings, wie bereits beschrieben, die Interaktionen innerhalb der Reaktionslösung stören. Allgemein gibt es somit keine Universallösung für dieses Problem, in vielen Fällen muss eine Linienverbreiterung beim Messen von IL-basierten Reaktionslösungen hingenommen werden. Da die Linienverbreiterung größer ausgeprägt ist, wenn ein Quadrupolmoment vorhanden ist, sollte bei stark viskosen Lösungen auf die Messung von Quadrupolkernen verzichtet werden. In dieser Arbeit wurden Reaktionslösungen untersucht, deren Viskosität im Vergleich zu Wasser deutlich erhöht ist. Aus diesem Grund wird erwartet, dass bei der Messung von Quadrupolkernen eine deutliche Linienverbreiterung vorhanden sein wird.

In dieser Arbeit wird die NMR-Spektroskopie zur Beobachtung von unterschiedlichen Interaktionen innerhalb der IL-basierten Reaktionslösung zur Synthese von  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$  verwendet (die Ergebnisse dazu befinden sich in Publikation 3, Kapitel 3.3). Zur Untersuchung wurden verschiedene NMR-aktive Kerne gemessen. Die im Laboralltag am häufigsten gemessenen Kerne sind der  $^1\text{H}$ - und der  $^{13}\text{C}$ -Kern. Die  $^1\text{H}$ - und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurden in dieser Arbeit dazu verwendet, das IL-Kation zu untersuchen. Es sollte die Frage geklärt werden, welche Rolle das Kation während der Reaktion hat und ob dieses während der Reaktion intakt bleibt oder zerstört wird. Beide Kerne wurden dabei in der Literatur schon erfolgreich zur Charakterisierung von imidazolium-basierten ILs verwendet.<sup>64,65</sup> Dabei kann allerdings nur der  $^1\text{H}$ -NMR-Kern für *in situ* Messungen verwendet werden, der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Kern ist nicht dafür geeignet, da Messungen dieses Kernes relativ lange dauern. Das NMR-aktive  $^{13}\text{C}$ -Isotop tritt nur in einer natürlichen Häufigkeit von 1,1 % auf und zusätzlich ist das magnetische Moment dieses Kernes um einen Faktor 4 kleiner als das magnetische Moment des  $^1\text{H}$ -Kernes, wodurch die NMR-Messungen dieses Kernes nicht sehr sensitiv sind. Um auswertbare Ergebnisse zu erhalten, müssen folglich die Messungen über einen längeren Zeitraum



durchgeführt werden. Aus diesen Gründen ist der  $^{13}\text{C}$ -Kern nicht für *in situ* Messungen geeignet, es ist allerdings ohne Probleme möglich Spektren vor dem Beginn und am Ende einer Reaktion aufzunehmen.<sup>66</sup>

Zur Untersuchung der IL-Anionen wurden im Rahmen dieser Arbeit  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen angefertigt, wobei der  $^{19}\text{F}$ -Kern der vielversprechendere Kern zur Untersuchung der Interaktionen innerhalb der Reaktionslösung ist. Ein großer Vorteil dieses Kernes ist zum einen die hohe Empfindlichkeit und zum anderen die Möglichkeit, Messungen innerhalb weniger Minuten durchführen zu können. Um Fehler, vor allem bei den chemischen Verschiebungen der Signale, zu vermeiden, sollte darauf geachtet werden, dass Referenzsubstanzen während der Reaktion verwendet werden. Dadurch ist es möglich, die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Messungen zu erhöhen. Die Referenzsubstanz kann zusätzlich zum deuterierten Lösungsmittel in die Glaskapillare gegeben werden. In dieser Arbeit wurde eine 0,1 M Lösung von Trifluoressigsäure (kurz: TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$  als Referenzlösung verwendet. Die chemische Verschiebung einer solchen Referenzlösung wurde in der Literatur bereits untersucht.<sup>67</sup> Der  $^{19}\text{F}$ -Kern ist ein interessanter Kern für die Untersuchung der vorliegenden Reaktion, da während der Synthese von  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$  eine IL mit  $\text{BF}_4^-$  als Anion verwendet wird. Die Studien von Wessel *et al.*<sup>52</sup> und Voepel *et al.*<sup>3</sup> haben gezeigt, dass  $\text{BF}_4^-$  während der Reaktion schrittweise zu  $\text{B(OH)}_4^-$  hydrolysiert wird, es ändern sich somit die Bindungsverhältnisse des Fluors, was in  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren sichtbar sein müsste. Die Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$  in imidazolium-basierten ILs wurde in der Vergangenheit schon erfolgreich mit  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie untersucht, wobei auch hier gezeigt werden konnte, dass eine schrittweise Hydrolyse stattfindet.<sup>68</sup> Zusätzlich konnte nachgewiesen werden, dass während der Reaktion HF entsteht, welches mit dem  $\text{SiO}_2$  des NMR-Röhrchens zu  $\text{SiF}_6^{2-}$  reagiert.<sup>69</sup> Während der Hydrolyse wird somit zunächst  $\text{F}^-$  freigesetzt, welches im Laufe der zu untersuchenden Reaktion an  $\text{TiCl}_4$  koordiniert werden muss, da es ansonsten nicht möglich ist,  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$  als Produkt zu erhalten. Auch diese Koordination sollte durch die Messung des  $^{19}\text{F}$ -Kernes beobachtet werden können, da sich die chemische Umgebung des Fluors in diesem Fall drastisch verändert. In der Literatur wurden zusätzlich schon Komplexe mit  $\text{BF}_4^-$  erfolgreich mit  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen untersucht, wobei gezeigt werden konnte, dass  $\text{BF}_4^-$  in einem solchen Komplex über ein verbrückendes  $\text{F}^-$  an ein Metallatom koordiniert wird.<sup>70</sup> Aufgrund der schon vielfach erfolgreich durchgeführten  $^{19}\text{F}$ -NMR-Studien an

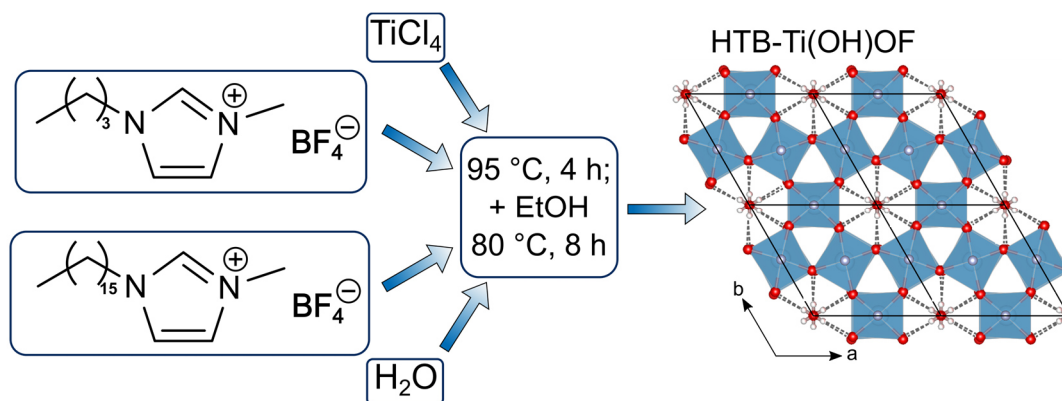
imidazolium-basierten ILs ist davon auszugehen, dass dieser Kern auch für die Untersuchung der Synthese von  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$  gut geeignet ist.

Der zweite interessante Kern für die Untersuchung der Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$  ist der  $^{11}\text{B}$ -Kern. Grundsätzlich besitzt Bor zwei NMR-aktive Isotope,  $^{11}\text{B}$  und  $^{10}\text{B}$ . In der Regel wird der  $^{11}\text{B}$ -Kern anstelle des  $^{10}\text{B}$ -Kernes gemessen, da dieser eine höhere natürliche Häufigkeit und dadurch eine höhere Sensitivität besitzt. Zusätzlich sollte beachtet werden, dass beide Kerne ein Quadrupolmoment besitzen. Es ist also grundsätzlich bei Messungen damit zu rechnen, dass eine Linienverbreiterung auftritt und somit Feinstrukturen nicht hinreichend gut aufgeklärt werden können. Das Quadrupolmoment von  $^{11}\text{B}$  ist kleiner als das von  $^{10}\text{B}$ , was ein weiterer Grund dafür ist, dass dieses Isotop bevorzugt gemessen wird.<sup>71,72</sup> Auch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen wurden in der Vergangenheit schon erfolgreich eingesetzt, um die Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$  in imidazolium-basierten ILs zu untersuchen.<sup>69</sup> Es ist deshalb davon auszugehen, dass der Kern auch zur Untersuchung der Synthese von  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$  gut geeignet ist. Aufgrund des vorhandenen Quadrupolmomentes und der hohen Viskosität der Reaktionslösung ist allerdings auch davon auszugehen, dass die Signale in den  $^{11}\text{B}$ -Spektren verbreitert sein werden, was die Auswertung der Spektren erschweren könnte. Je nachdem, wie stark die Linienverbreiterung ausgeprägt ist, ist es eventuell nicht möglich die Feinstruktur aufzuklären, weshalb der  $^{19}\text{F}$ -Kern im direkten Vergleich vermutlich besser zur Untersuchung der Interaktionen innerhalb der Reaktionslösung geeignet sein wird.

### 3. Ergebnisse

Die Studie von Voepel *et al.*<sup>3</sup> bildet die direkte Grundlage zur Forschungsarbeit, die im Rahmen dieser Dissertation angefertigt wurde. Die Forschungsarbeit beschäftigte sich dabei überwiegend mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus zur Herstellung der ungewöhnlichen HTB-Phase. Neben der generellen Strukturaufklärung der HTB-Phase (siehe Publikation 1, Kapitel 3.1) wurde zusätzlich mit unterschiedlichen Analysemethoden (teilweise *in situ* Methoden) der Bildungsmechanismus dieser Synthese aufgeklärt. Im ersten Schritt wurde der Einfluss der IL-Kationen auf die Synthese untersucht (siehe Publikation 2, Kapitel 3.2). Dazu wurden unterschiedliche XRD-Messungen der hergestellten Produkte durchgeführt, welche im Anschluss mit der Hilfe von Rietveld-Verfeinerungen ausgewertet wurden. Im folgenden Schritt wurden dann die Interaktionen der Edukte und der Zwischenprodukte während der Synthese mit der Hilfe von *in* und *ex situ* NMR-Messungen und theoretischen Berechnungen untersucht (siehe Publikation 3, Kapitel 3.3).

### 3.1 Publikation 1: Ionic liquid-mediated low-temperature formation of hexagonal titanium-oxyhydroxyfluoride particles



Reprinted with permission from P. Voepel, M. Sieland, J. Yue, I. Djerdj, B. M. Smarsly, *CrystEngComm* **2020**, 22 (9), 1568–1576.

DOI: <https://doi.org/10.1039/c9ce01536a><sup>73</sup>

Copyright © 2020 The Royal Society of Chemistry

## **a) Zusammenfassung der Ergebnisse von Publikation 1**

Im Rahmen dieser Studie wurde eine IL-basierte Synthese vorgestellt, mit der erfolgreich Titanoxyhydroxyfluorid- (Ti(OH)OF-) Nanopartikel hergestellt werden konnten. Durch XRD-Messungen mit anschließenden Rietveld-Verfeinerungen wurde die Struktur der entstandenen Verbindung aufgeklärt. Dabei konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Verbindung um eine HTB-Struktur handelt, bei der Kanäle entlang der c-Achse der Kristallstruktur vorhanden sind. Die Rietveld-Verfeinerungen haben zusätzlich nachgewiesen, dass während der Synthese Wasser innerhalb dieser Kanäle einlagert wird, die vollständige Strukturformel der Verbindung lautet somit  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$ . Die angefertigten Rietveld-Verfeinerungen haben darüber hinaus gezeigt, dass es nicht möglich war, ein phasenreines Produkt herzustellen; bei dem erhaltenen Produkt handelt es sich um eine Mischung aus 27,3 Gew.-%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  und 72,7 Gew.-%  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$ . Folglich muss die Synthese und der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus in Zukunft weiter untersucht und optimiert werden, um ein phasenreines Produkt herstellen zu können.

Nachdem das Kristallwasser durch elektrochemische Reduktion entfernt wurde, konnten die elektrochemischen Eigenschaften des Materials untersucht werden. Durch das Messen von galvanostatischen Ladungs-/Entladungsprofilen und cyclovoltammetrischen Messungen konnte gezeigt werden, dass das Material eine hohe spezifische Kapazität von über  $200 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  besitzt, wodurch das Material vielversprechend für zukünftige elektrochemische Anwendungen ist.

## **b) Beiträge zur Publikation 1**

P. Voepel: Experimentator, Datenanalyse und –interpretation, Erstellung des Manuskripts

M. Sieland: Experimentator, Datenanalyse und –interpretation, Erstellung des Manuskripts, Erstellung des Titelbildes

J. Yue: Anfertigung und Auswertung der elektrochemischen Messungen, Manuskriptbearbeitung

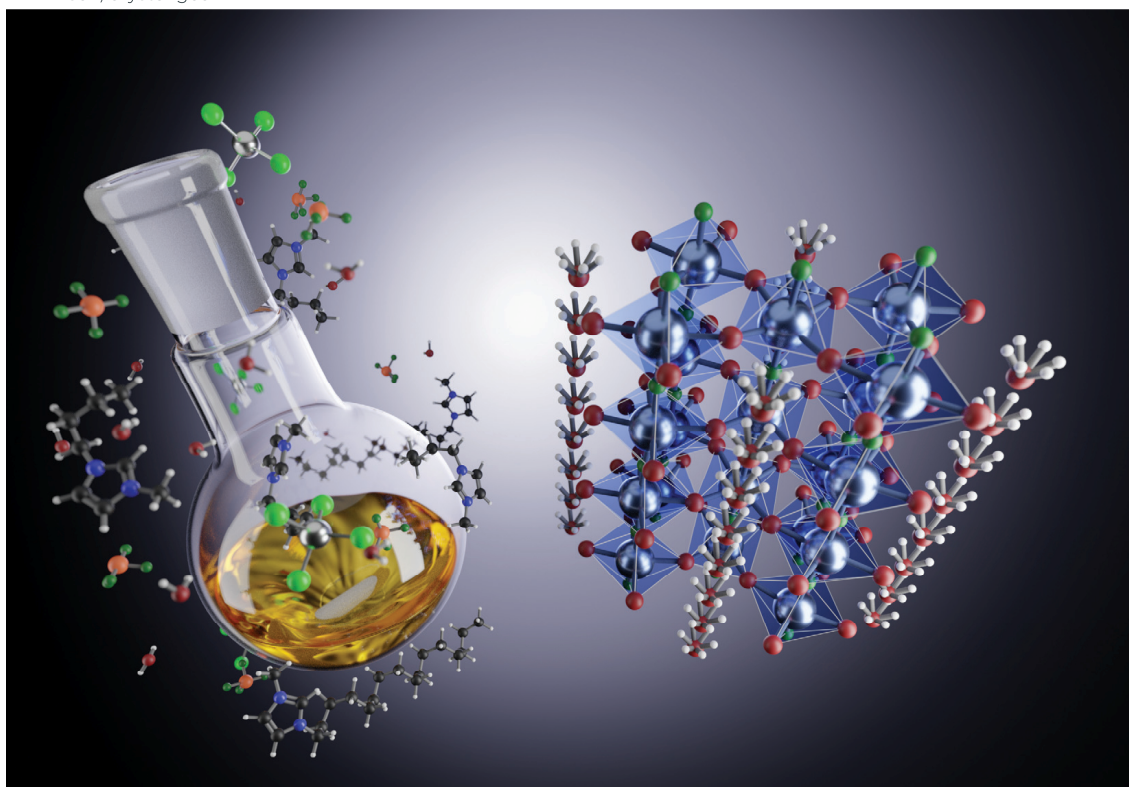
I. Djerdj: Anfertigung und Auswertung der Rietveld-Verfeinerungen, Manuskriptbearbeitung

B. M. Smarsly: Projektidee, Dateninterpretation, Manuskriptbearbeitung

Volume 22  
Number 9  
7 March 2020  
Pages 1489–1676

# CrystEngComm

rsc.li/crystengcomm



Themed issue: Crystal Engineering for Electrochemical Applications

ISSN 1466-8033



ROYAL SOCIETY  
OF CHEMISTRY

**PAPER**

Bernd M. Smarsly *et al.*  
Ionic liquid-mediated low-temperature formation of hexagonal  
titanium-oxyhydroxyfluoride particles

Cite this: *CrystEngComm*, 2020, 22, 1568

## Ionic liquid-mediated low-temperature formation of hexagonal titanium-oxyhydroxyfluoride particles†

Pascal Voepel,<sup>a</sup> Melanie Sieland,<sup>a</sup> Junpei Yue,<sup>ab</sup> Igor Djerdj<sup>b,c</sup> and Bernd M. Smarsly<sup>b,\*ad</sup>

In this work a facile ionic liquid-based synthesis towards titanium oxyhydroxyfluoride Ti(OH)OF is presented. The synthesis is carried out as a one-pot synthesis at a relatively low temperature (95 °C). The ionic liquids are used as both the reaction medium and fluorination source. Powder X-ray diffraction (PXRD) followed by Rietveld refinement revealed a hexagonal crystal structure similar to the hexagonal tungsten bronze (HTB) structure known in the literature. We also show that water is present inside the channels of the crystal structure. Additionally, we performed transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry (TGA-MS) measurements. The results of the different methods are in agreement with the HTB-Ti(OH)OF structure. In addition to the structural analysis, the electrochemical performance of the material was studied by measuring galvanostatic charge/discharge profiles and cyclic voltammetry using Li<sup>+</sup>. We found a rather high specific capacity in the range above 200 mA h g<sup>-1</sup> (at 0.1 A g<sup>-1</sup>) and an excellent rate capability (more than 110 mA h q<sup>-1</sup> at 5 A q<sup>-1</sup>), which makes this material a promising material for future electrochemical applications (e.g. batteries).

Received 29th September 2019.  
Accepted 21st November 2019

DOI: 10.1039/c9ce01536a

rsc.li/crystengcomm

### Introduction

The solution-based synthesis of functional inorganic materials with fine control of crystalline phases and morphologies in ionic liquids (ILs) has recently gained a lot of interest.<sup>1,2</sup> Morphological variation based on the chosen ILs has been investigated for a variety of materials, e.g. nickel oxide, aluminum oxide and iron oxide.<sup>3–6</sup> For instance, MgO materials seem to be highly sensitive to the amount of ILs in the synthesis. A number of different morphologies such as nanoflakes, hexagonal nanoparticles, and nanocapsules can be obtained through different combinations of ILs.<sup>7</sup>

For titanium-based materials it has been presented that besides the porogen character of ILs and their morphology controlling aspects, the crystallographic polymorph can also

be determined by the amount or species of ILs applied in the synthesis. Exchanging a chloride anion with tetrafluoroborate leads to the formation of the anatase phase instead of rutile.<sup>8,9</sup> Moreover, bromide anion-containing ILs exhibit a direct influence on the ratio between anatase and rutile. The manipulation of these phase compositions based on ILs was used to design the anatase/rutile junction for photocatalysis.<sup>10,11</sup> Besides rutile and anatase, less known phases such as bronze phase TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>(B)) can be prepared in ILs as well.<sup>12,13</sup>

The detailed influence of ILs on the crystalline phases of as-made TiO<sub>2</sub> has been evaluated lately.<sup>2</sup> In this study, a direct correlation between the formation of TiO<sub>2</sub>(B) and the presence of [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> was found. Moreover, the increasing amount of [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> led to the formation of hexagonally structured titanium oxyhydroxy-fluoride. Due to the crystallographic resemblance to alkali tungsten bronze materials, it is named “HTB” modification. The crystal structure exhibits diffusion channels along the *c*-axis which are formed by columnar stacking of corner-sharing [Ti<sub>3</sub>(O/F)<sub>15</sub>] subunits being comparable to structural motifs of TiF<sub>3</sub>.<sup>14</sup> This modification is rarely described in the literature, but it exhibits high specific electrochemical storage capacities and therefore is of interest for lithium and/or sodium intercalation materials. Li *et al.* published a one-pot synthesis of HTB-like titanium oxyhydroxy-fluoride rods.<sup>15</sup> Based on TiF<sub>4</sub> hydrolysis

<sup>a</sup> Institute of Physical Chemistry, Justus Liebig University, Heinrich-Buff-Ring 17, D-35392 Giessen, Germany. E-mail: Bernd.smarsly@phys.Chemie.uni-giessen.de

<sup>b</sup> Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences (ICCAS), No. 2, 1st North Street, Zhongguancun, Beijing 100190, P. R. China

<sup>c</sup> Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry, Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Croatia

<sup>d</sup> Center of Materials Research, Justus Liebig University, Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9ce01536a

the final product was obtained after 48 h at 150 °C under autoclave conditions. Yet, the final anion lattice occupation was not investigated. Demourgues *et al.* presented a microwave-assisted synthesis route with decreased synthesis times and temperatures.<sup>16</sup>

In the present study, the formation of HTB nanoparticles, based on the synthesis reported in ref. 2, is studied using various techniques focusing on the proof that indeed the assumed crystal structure is formed. Furthermore, the particles are then subjected to electrochemical characterization, aiming at elucidating the possible relationship between the crystal structure and the electrochemical properties with respect to Li<sup>+</sup> insertion.

## Experimental

### Synthesis of HTB-Ti(OH)OF

All ILS used in this work were purchased from IoLiTec, and TiCl<sub>4</sub> and ethanol (technical grade) were purchased from Sigma Aldrich. All chemicals were used without further purification or modification.

In a typical synthesis (Fig. 1), 455.5 mg (1.16 mmol) of [C<sub>16</sub>mim][BF<sub>4</sub>] and 609.1 mg (2.69 mmol) of [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] were melted at 95 °C in a 25 mL two-necked flask. 0.2 mL (1.82 mmol) of TiCl<sub>4</sub> (*caution: TiCl<sub>4</sub> heavily reacts with water under release of HCl*) was added. After 5 min stirring at approx. 250 rpm, 0.45 mL (25 mmol) H<sub>2</sub>O was added dropwise. After 4 hours at 95 °C, 10 mL of ethanol (technical grade) was added and the temperature was decreased to 80 °C for 8 h refluxing.

### Characterization techniques

The phase composition of the obtained particles was analyzed with powder X-ray diffraction (PXRD) experiments, which were conducted with an X'Pert Pro diffractometer (PANalytical instruments). For the measurements, CuK<sub>α</sub> radiation was used and the instrument was operated at 40 kV and 40 mA. For the advanced XRD analysis using the Rietveld refinement, the software FULLPROF was employed.<sup>17</sup> The modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt function was chosen as a profile function due to the straightforward separation of size and microstrain contributions to profile broadening.<sup>18</sup> However, in the course of the refinement, the microstrain broadening parameters tended to be negative (unphysical values) and hence they were kept at the instrumental value determined by the crystalline standard

LaB<sub>6</sub>. The content of crystalline phases (in wt%) was calculated using the well-known procedure of Hill and Howard.<sup>19</sup>

Transmission electron microscopy (TEM) measurements were performed on a CM 30-ST electron microscope (Philips) equipped with a LaB<sub>6</sub> cathode (300 kV). The samples were suspended in ethanol and then cast on carbon-sputtered copper grids (Plano GmbH), which were loaded after drying.

X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been carried out using a PHI VersaProbe II scanning ESCA microprobe (Physical Electronics) with monochromatic AlK<sub>α</sub> radiation. The background pressure was set to 10<sup>-7</sup> Pa. The pass energy was set to 23.5 eV for detailed spectra and 187.6 eV for survey spectra. The C1s signal was set to 284.8 eV for compensation of charging effects. A Shirley background function and Gaussian profiles were used for elemental quantification.

Thermogravimetric (TG) measurements were carried out using a Netzsch STA 409 PC with a heating rate of 5 K min<sup>-1</sup> in synthetic air. For mass spectrometry a Balzers QMG 421 quadrupole MS, with an ionization energy of 70 eV, was used.

The electrochemical performance of HTB-Ti(OH)OF was evaluated using galvanostatic charge/discharge profiles and cyclic voltammetry on a half-cell, where lithium foil was used as a counter electrode, the as-made HTB-Ti(OH)OF as a working electrode, 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC with a volume ratio of 7:3 as an electrolyte and a Whatman GF/D 17 mm glass microfiber filter as a separator. The working electrode was prepared by coating a slurry composed of 80 wt% HTB-Ti(OH)OF, 15 wt% active carbon (Super P terminated Li) and 5 wt% PVDF on copper foil. The half-cell was assembled in a glovebox filled with pure argon with moisture and oxygen contents both less than 0.5 ppm. The galvanostatic charge/discharge and cyclic voltammetry measurements were carried out on a MACCOR Series 4000 (Tulsa, Oklahoma) multichannel battery cycler and Biologic electrochemical workstation, respectively.

## Results and discussion

For the presented reaction, TiCl<sub>4</sub> is hydrolyzed in a controlled way in a mixture of [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] and [C<sub>16</sub>mim][BF<sub>4</sub>] with a mole ratio of 70/30 (cations) as already mentioned in previous reports.<sup>2</sup> Basically, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-based IL mixtures with cation combinations ranging from 50/50 to 90/10 ([C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>/[C<sub>16</sub>mim]<sup>+</sup>) can all lead to the formation of this modification.

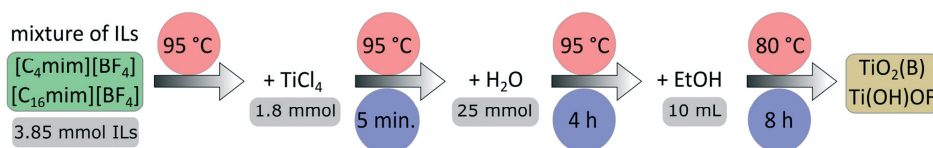


Fig. 1 Synthesis route for the preparation of Ti(OH)OF using a mixture of two different ILs.



However, only for the ratio of 70/30 no anatase impurity was found in the sample (see Fig. S1 in the ESI†).<sup>2</sup>

The powder X-ray diffraction pattern of the as-synthesized material shown in Fig. 2 has been initially analyzed by browsing the ICDD database and checking available related studies in the literature. It turned out that most of the diffraction signals coincided with those of  $\text{TiO}_{0.9}(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{1.2} \cdot 0.59 \text{H}_2\text{O}$  reported by Li *et al.* (red reference bars in Fig. 2).<sup>15</sup> Additionally, the measured diffractogram shows that small amounts of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  are present in the product as well (blue reference bars in Fig. 2). It was therefore not possible to synthesize a phase-pure product.

Based on the study by Li *et al.*, the starting structural model for Rietveld refinement of the obtained product was selected as hexagonal tungsten bronze  $\text{TiO}_{0.9}(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{1.2} \cdot 0.59 \text{H}_2\text{O}$  in the space group  $P6_3/mmc$ . First attempts to refine the XRD pattern in this space group did not result in satisfactory agreement between the theoretical and experimental XRD patterns, hence the refinement was performed using other possible space groups within allowed crystal symmetry requirements. The best agreement with the lowest values of reliability factors has been obtained in the hexagonal space group  $P6_3cm$  (185) with lattice parameters  $a = 7.3866(5) \text{ \AA}$  and  $c = 7.5697(5) \text{ \AA}$  and final conventional reliability factors  $R_p = 20.8\%$ ,  $R_{wp} = 21.2\%$ , and  $R_{exp} = 4.85\%$  (Table S1 in the ESI†). According to the chemical and thermal analysis, the chemical formula of the as-synthesized compound is  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ . It is noteworthy to mention that according to the XRD analysis, besides the main compound, there is a substantial contribution (27.3 wt%) of a side compound identified to be monoclinic  $\text{TiO}_2(\text{B})$  which crystallizes in the space group  $C2/m$  (12) with lattice

parameters  $a = 12.670(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.7711(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.141(2) \text{ \AA}$ , and  $\beta = 106.36(4)^\circ$ .

The crystal structure (Fig. 3b and c)) is built up of corner-sharing  $\text{Ti}(\text{X})_6$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{F}$ ) octahedra, where the O atoms are located in equatorial positions while the F atoms reside at apical positions of the  $\text{Ti}(\text{X})_6$  octahedra. Although the atomic scattering factors of F and O for X-rays do not differ much, implying the limited reliability of the XRD method for light elements, the Rietveld refinement of the XRD pattern showed that such suggested structural arrangements of  $\text{Ti}(\text{X})_6$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{F}$ ) octahedra resulted in the best fit in comparison with other structural possibilities. The observed and calculated diffraction profiles are shown in Fig. 3a), and the atomic positions are gathered in Table S4 in the ESI†. The refined bond distances are  $1.938(7) \text{ \AA}$  and  $1.976(6) \text{ \AA}$  for Ti–O/OH and  $1.860(9) \text{ \AA}$  and  $1.929(9) \text{ \AA}$  for Ti–F. These Ti–X distances are in good agreement with those generally encountered for the Ti atom. It is important to mention at this point that in order to prevent unphysical results in the Rietveld refinement, bond distance restraints have been applied and that the final  $\text{Ti}(\text{X})_6$  octahedra still exhibit distortion given in Table S3 in the ESI†. The last column in Table S3† shows the calculated valences based on the bond valence sum rule. They are in fairly good agreement with expected ones for those elements ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  and F<sup>−</sup>). The refinement of the site occupancies for Ti, O and F atoms located on  $\text{Ti}(\text{X})_6$  octahedral sites did not show any deviation from full occupancy. Moreover, the refined Debye–Waller factors are correct (positive with rather low values):  $0.20(2) \text{ \AA}^2$  for Ti and  $0.39(3) \text{ \AA}^2$  and  $1.82(4) \text{ \AA}^2$  for O/F atoms, respectively. Within this model of the HTB structure, there are vast hexagonal channels located parallelly to the  $c$  crystal axis with a diameter of  $7.39 \text{ \AA}$ , measured as the distance between corresponding Ti atoms. Such a diameter is large enough to allow the incorporation of foreign/guest species. By careful analysis, using the combination of structural, chemical and thermal analyses, the most probable species located in these vast channels are the molecules of crystalline water. The Rietveld refinement plot of the structure without water in the channels is shown in Fig. S2a) in the ESI† and shows strong disagreement between the observed and calculated XRD patterns. Hence, the final structure contains water in the hexagonal channels with full site occupancies for O atoms.

Neutron scattering did not allow for further elucidating the structure of the given sample, as it is not possible to distinguish between the fluorine and oxygen atoms by this method.

The TEM images (Fig. 4) reveal particles consisting of agglomerates of differently sized crystalline primary particles (see Fig. 4a). The average crystallite size as deduced from XRD (Table S1 in the ESI†) for the major  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  phase equals  $26 \text{ nm}$  while for the minor  $\text{TiO}_2(\text{B})$  phase the average crystallite size is  $8.9 \text{ nm}$ . The  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}$  nanoparticle exhibits crystal facets (angle *ca.*  $120^\circ$ ) in accordance with a hexagonal crystal structure. In Fig. 4c) the lattice interferences of the (100) spacing are indicated with a

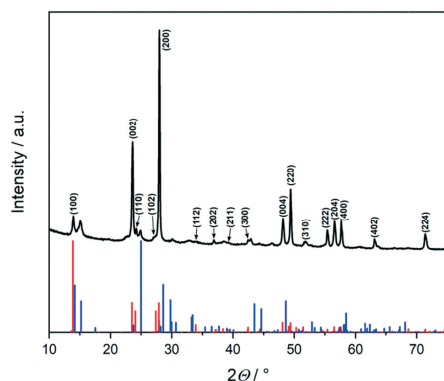
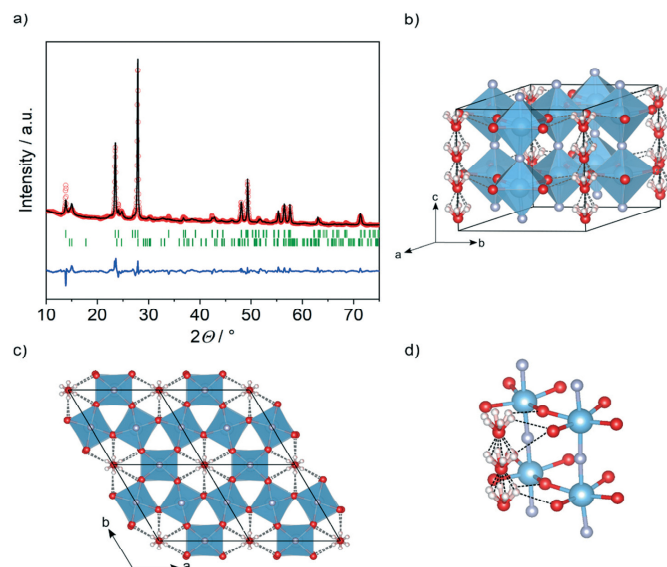
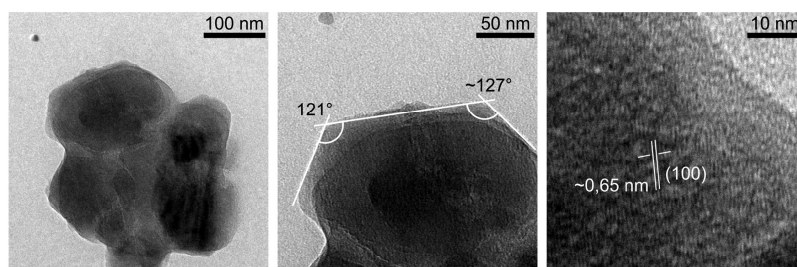


Fig. 2 PXRD pattern and reference patterns (solid bars) of the resulting product after the synthesis (Fig. 1). The red bars represent the reference pattern of the HTB compound, based on ref. 15, the blue bars represent the reference pattern of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  based on ref. 13. The  $hkl$  values were calculated using the FullProf software.



**Fig. 3** a) Rietveld refinement of the measured PXRD pattern (Fig. 2). The red dots represent the measured and the black line represents the calculated PXRD pattern. The difference between the measured and calculated patterns is shown with the blue line. The vertical ticks represent the Bragg reflections of  $\text{Ti(OH)OF}\cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  (first line) and  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (second line). A table with detailed refinement parameters can be found in the ESI.† b) Unit cell of the refined structure of  $\text{Ti(OH)OF}\cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ . Oxygen atoms are depicted in red, hydrogen atoms in white, titanium atoms in blue (embedded in blue octahedra) and fluorine atoms in grey. c)  $2 \times 2$  supercell of the refined structure. d) Small section of the unit cell which illustrates the linkage of the individual subunits.



**Fig. 4** TEM micrographs of the synthesized particles at different magnifications.

spacing of approx. 0.65 nm, further supporting the presence of a HTB structure.

The product was thoroughly investigated *via* XPS studies. A direct comparison of the product and  $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{BF}_4]$  is shown in Fig. 5a). The XPS data support the formation of a titanium oxyfluoride compound by the pronounced Ti2p and O1s signals as well as fluorine in a significant amount. Some residual boron and nitrogen are also found in the XPS survey, probably resulting from IL residues. Table 1 summarizes the concentrations of the respective elements within the sample.

Based on the six indicated elements, a total amount of approx. 27 at% fluorine can be detected in the sample, as well as *ca.* 30 at% oxygen and 18 at% titanium. The detection of nitrogen, carbon and boron indicates the remaining IL on the surface of the product, with nitrogen and carbon being cation-based and boron being anion-based. The ratio of carbon to nitrogen is approx. 4.4, which is in the range of the theoretical ratio of 5.8 in a mixture based on 70 mol%  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  and 30 mol%  $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{BF}_4]$ . However, the amount of boron is very low in relation to the amount of

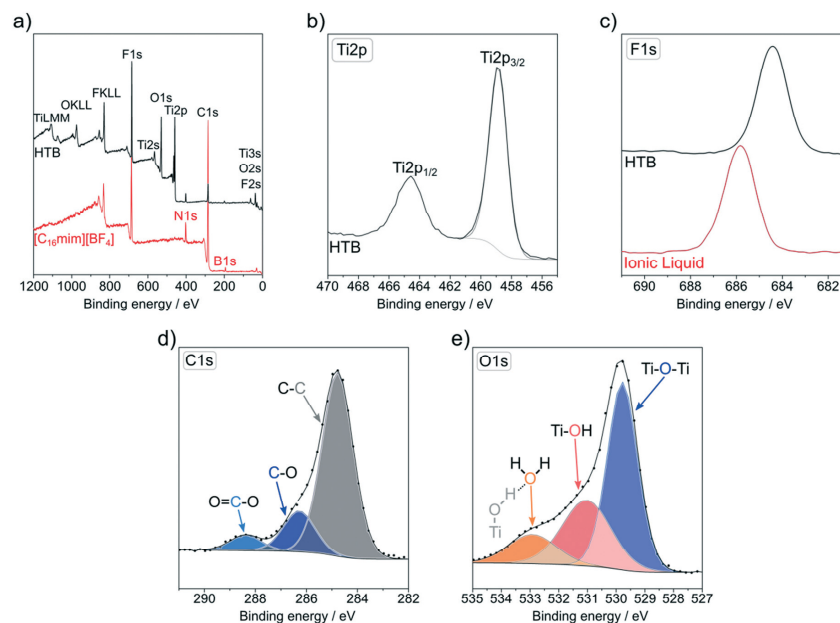


Fig. 5 a) XPS survey spectra of the HTB-product and  $[C_{16}mim][BF_4]$ , b) detailed XPS spectra of the  $Ti2p$  region, c) detailed XPS spectrum of the  $F1s$  region, d) detailed XPS spectrum of the  $C1s$  region, and e) detailed XPS spectrum of the  $O1s$  region.

Table 1 Summary of the atomic concentrations of respective elements derived via XPS. First row: raw data of composition. Third row: recalculated composition only based on F, O and Ti

Element	F	O	Ti	N	C	B
At%	26.9 (24.1)	30.7	18.3	4.3	19	0.7
SD <sup>a</sup>	0.35	0.41	0.73	0.19	0.4	0.41
At% re-calc. <sup>b</sup>	35.5 (33.0)	40.4 (42.0)	24.1 (25.0)	—	—	—
Theor. value $Ti(OH)OF$	25	50	25	—	—	—

<sup>a</sup> The standard deviation of the respective peak fitting and not the error of the concentration. <sup>b</sup> Calculated concentrations with N, C, and B not being considered.

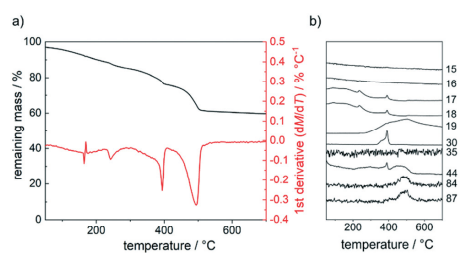


Fig. 6 a) TG-analysis in the region of RT to 700 °C b) and representative  $m/z$  ratios in MS transients.

nitrogen. In theory, this ratio should be equal to 2, as the imidazolium subunit contains two nitrogen atoms and the anion contains one boron atom. The shortfall in this value might be attributed to the hydrolysis of  $[BF_4]^-$  during the synthesis as already presented in the literature.<sup>2,20–22</sup> Taking the amount of boron (0.7 at%) into account, the total amount of fluorine has to be corrected, supposing residual  $[BF_4]^-$  in the sample. This correction indicates the highest possible amount of fluorine (2.8 at%) which could be present in the form of  $[BF_4]^-$ . Therefore, excluding carbon, boron and nitrogen, the total amount of titanium, oxygen and fluorine in the sample is shown in the third row in Table 1 (at% re-calc.). Based on the assumed formula of  $Ti(OH)OF$ , the cation to anion atomic ratio should be 1:3 which is indeed the case

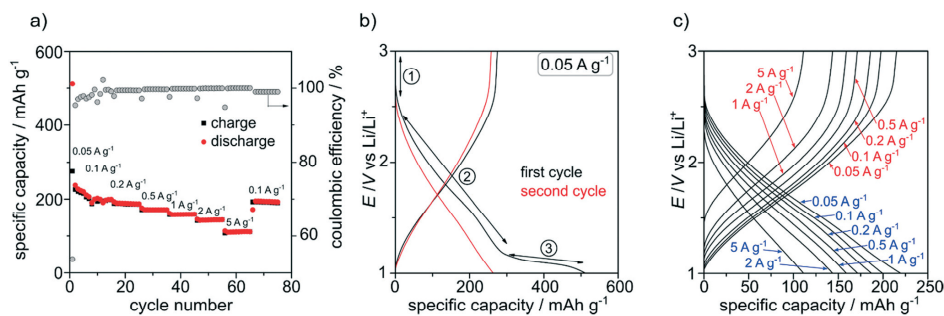


Fig. 7 a) Rate capability of HTB-Ti(OH)OF as anode for lithium ion batteries in the potential range of 1.0 to 3.0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, b) first and second charge and discharge profiles at 0.05 A g<sup>-1</sup>, and c) charge and discharge at different current densities.

after correction of the residual boron bound fluorine (see brackets) and considering the residual C=O amount on the surface which can be calculated to approx. 5%.

Note that the impurity TiO<sub>2</sub>(B) also contains a certain amount of fluorine.<sup>2</sup> The presence of Ti<sup>3+</sup> is of particular importance with respect to the structure elucidation, as an ideal Ti(OH)OF stoichiometry requires the absence of Ti<sup>3+</sup>. Thus, according to the formula Ti(OH)OF, only Ti<sup>4+</sup> should be present in the sample – Ti<sup>IV</sup>(OH)<sup>-1</sup>O<sup>-II</sup>F<sup>-1</sup>.

Detailed XPS measurements are shown in Fig. 5b)–e). The analysis of the Ti2p region indicates the absence of Ti<sup>3+</sup> species (see Fig. 5b). Fitting the Ti2p<sub>3/2</sub> signal is possible by applying one single symmetric function, further supporting the presence of only one single Ti oxidation state. The Ti2p<sub>3/2</sub> peak position is approx. 458.9 eV and in good agreement with previously reported binding energies in TiO<sub>2</sub>(B) and TiOF<sub>2</sub>.<sup>2,23</sup> Both crystal structures suggest a twofold coordinated lattice site for fluorine like in Ti(OH)OF.

Fig. 5c) shows the binding energies for F1s electrons in both the oxidic compound and the pristine IL ([C<sub>16</sub>mim][BF<sub>4</sub>]). A clear shift is observable towards lower binding energies (684.4 eV) indicating a change of the binding conditions of the fluorine atom from B-F toward Ti-F.

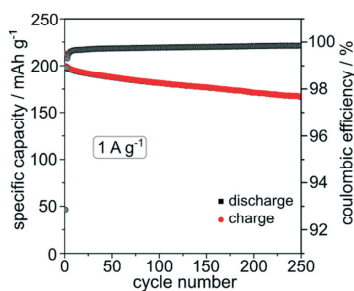


Fig. 8 Cycling stability of HTB-Ti(OH)OF-0.66 H<sub>2</sub>O over 250 cycles at 1 A g<sup>-1</sup>.

This shift is even more pronounced than in previously reported studies.<sup>2</sup> Nevertheless a small overlap of the two signals is present, which might indicate that the amount of fluorine assumed to be bound to boron is too high and that other boron species have to be present which directly proves the suggested release of fluorine during the synthesis.<sup>2</sup>

The C1s signals clearly indicate the presence of carbon-oxygen bonds, which are related to atmospheric CO<sub>2</sub>. In addition, the IL residues contribute to the formation of these signals. Regarding the O1s signal of the product, it is obvious that the signal exhibits a high degree of asymmetry. According to the literature, this asymmetry is attributed to the formation of hydroxyl groups and water molecules coordinating to the surface.<sup>24–28</sup> In this case water and hydroxyl groups are also structure-based, which are primarily located inside the atomic crystal lattice and only to a lower extent on the particles' surface. The direct incorporation of OH groups in the crystal lattice increases the amount of oxygen not related to the Ti-oxide network structure.

TG analysis up to a temperature of approx. 700 °C allows understanding of the decomposition of Ti(OH)OF-0.66 H<sub>2</sub>O. Up to a temperature of 500 °C, a total weight loss of 40% is observable (Fig. 6). Interestingly, the weight loss can be explained by water desorption in the beginning of the heat treatment and fluorine extraction with an onset point at

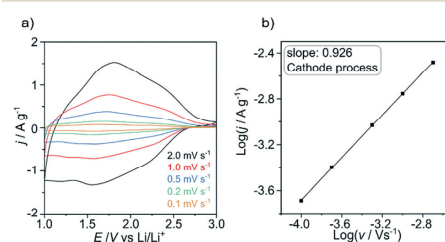


Fig. 9 a) The CVs with different scanning rates after 5 cycles. b) The slope of  $\log(j_{\text{peak}})$  against  $\log(v)$ .

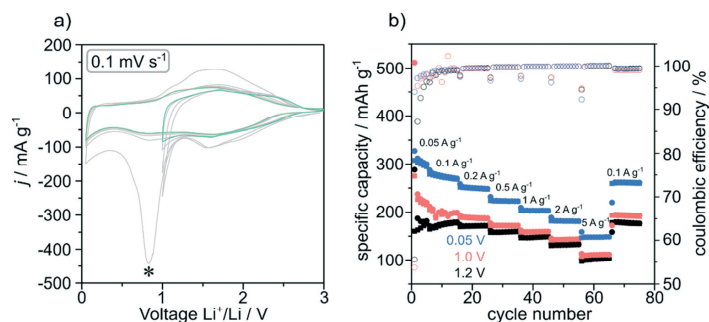


Fig. 10 a) The first five CV curves at  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  with low cut-off potentials of 0.05 and 1.0 V, respectively. b) The specific capacity with different cut-off potentials. The different colors represent different low cut-off potentials: blue for 0.05 V, red for 1.0 V and black for 1.2 V. Note that the charge/discharge data for the low cut-off potential of 0.05 V were collected after CV measurements in a).

Published on 22 November 2019. Downloaded on 3/6/2020 11:19:45 PM.

approx.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  and a peak temperature of  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  corresponding to the decomposition temperature of the compound (see Fig. S3 in the ESI<sup>†</sup>). Assuming a two-fold coordination of the fluorine within the crystal structure, this extraction is also in accordance with previously reported results.<sup>2,29,30</sup> Also, no chlorine ( $m/z = 35$ ) can be detected in the product, so the precursor  $\text{TiCl}_4$  seems to be fully hydrolysed. The signals  $m/z = 84$  and  $87$  prove the existence of  $[\text{BF}_4]$  and hydrolysed species in low concentrations based on the IL residues.

As mentioned above,  $\text{HTB-Ti(OH)OF} \cdot 0.66 \text{ H}_2\text{O}$  presents an open structure which is supposed to be beneficial for cation diffusion such as  $\text{Li}^+$  ions. Hence,  $\text{HTB-Ti(OH)OF} \cdot 0.66 \text{ H}_2\text{O}$  could be a promising anode material for lithium ion batteries, especially for application in fast charge-discharge batteries. Here the electrochemical performance of this material was carefully evaluated using galvanostatic charge/discharge profiles and cyclic voltammetry.

Firstly, a half-cell with  $\text{HTB-Ti(OH)OF} \cdot 0.66 \text{ H}_2\text{O}$  as the anode material was discharged to 1.0 V and then charged to 3.0 V with different current densities, as shown in Fig. 7a). The specific capacities at current densities of 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, and  $5 \text{ A g}^{-1}$  are 220, 200, 190, 170, 160, 140 and  $110 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectively. Further, after the measurements at different rates the specific capacity is  $190 \text{ mA h g}^{-1}$  when the current is back to  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ , which indicates the good stability of this material.

When taking a close look at the first charge/discharge profiles (Fig. 7b), the first discharge curve at  $50 \text{ mA g}^{-1}$  can be divided into three parts: from 3.0 to 2.6 V, from 2.6 to 1.2 V and from 1.2 to 1.0 V. There is no intercalation reaction at the first part, implying that the starting potential is around 2.6 V. From the curve shape in the potential range of 2.6 to 1.2 V, a solid-solution phase forms after Li intercalation, confirming the proposed structure based on the PXRD analysis. The potential range from 1.2 to 1.0 V cannot be observed in the subsequent cycling, indicating irreversible

electrochemical reduction. This irreversible process results in an unreasonably high specific discharge capacity ( $510 \text{ mA h g}^{-1}$ ) and a low coulombic efficiency at the first cycle (54%), which is adverse to the final energy density of a full battery. The stability at  $1 \text{ A g}^{-1}$  is shown in Fig. 8 and the specific capacity is  $168 \text{ mA h g}^{-1}$  after 250 cycles, 84% of the first charge capacity.

The capacity decay during long cycling can be derived from the high current density (high polarization) as well as interfacial side reactions. This issue will be discussed below. The collected CVs after five cycles with different scanning rates are shown in Fig. 9a). The slope of  $\log(j)$  plotted against  $\log(v)$  is 0.926, indicating a fast kinetic process, which explains the excellent rate performance (*cf.* Fig. 9b)).

In order to better understand the process between 1.2 and 1.0 V, a CV measurement with a low cut-off potential of 0.05 V was carried out, as shown in Fig. 10. When the low cut-off potential was set to 0.05 V, one obvious reduction peak with a peak potential of 0.8 V and a beginning potential of 1.2 V can be found, which subsequently disappears. This is in good agreement with the above galvanostatic charge/discharge profiles. This peak can be attributed to the electrolyte decomposition to form SEI and the hydrogen evolution from the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules contained in the layered structure, both of them mainly occurring in the first cycles. This is in perfect agreement with the structure development from direct methods indicated above, as the intercalated water seems to be also detectable by electrochemical means. After all, only the first cycle indicates the reduction peak implying the completed extraction and reaction of all water molecules in the sample. Afterwards, no drastic changes in the CV are visible pointing to the high stability of the product. The low cut-off potential rises to 1.2 V, avoiding the process significantly. The specific capacity at  $5 \text{ A g}^{-1}$  for the cut-off potential of 0.05 V is  $148 \text{ mA h g}^{-1}$ , higher than those for the cut-off potentials of 1.0 and 1.2 V by 37 and  $47 \text{ mA h g}^{-1}$ ,

respectively. In practical applications, the energy density and the first cycle coulombic efficiency need to be balanced.

The electrochemical investigations of the compound indicate a rather high specific capacity in the range above 200 mA h g<sup>-1</sup> (cf. Fig. 7). This value exceeds previously reported values of solvothermal methods almost by 65%.<sup>15</sup>

## Conclusions

In the present work we firstly report an IL-based synthesis of HTB-like structured titanium oxyhydroxyfluoride Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O, having a high fluorine content of more than 27.3 at%. The results of the Rietveld refinement show that the typical channel structure for HTB compounds is present in this product as well and it is proved that crystalline water is located inside the channels. Moreover, it is shown that fluorine preferentially occupies apical positions in the crystal structure.

After extraction of the crystalline water by electrochemical reduction, the sample exhibited superior performances and good stability in terms of a rather high specific capacity above 200 mA h g<sup>-1</sup>.

Since it is not possible to synthesize completely phase-pure Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O, the IL-based synthesis needs to be adapted and the formation mechanism will be studied in further detail. For instance, *in situ* experiments are required to understand if Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O and the TiO<sub>2</sub>(B) structure form in parallel or if a transformation of one structure into the other takes place. Yet, it should be emphasized that the described synthesis for Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O is significantly more straightforward than previous syntheses applying much harsher conditions, again emphasizing the potential of ionic liquids as reaction media for metal oxides.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

PV, MS and BMS kindly acknowledge the DFG for funding within the priority program SPP1708 and strong support of the Center of Materials Research (ZfM/LaMa, Giessen) and the GRK 2204. JY gratefully acknowledges financial support from the China Scholarship Council (#2011631008). Vanessa Zimmerman is kindly acknowledged for the TGA-MS measurements. We thank Joachim Sann for XPS data acquisition. Additionally, we thank Jan M. Waack for helpful discussions.

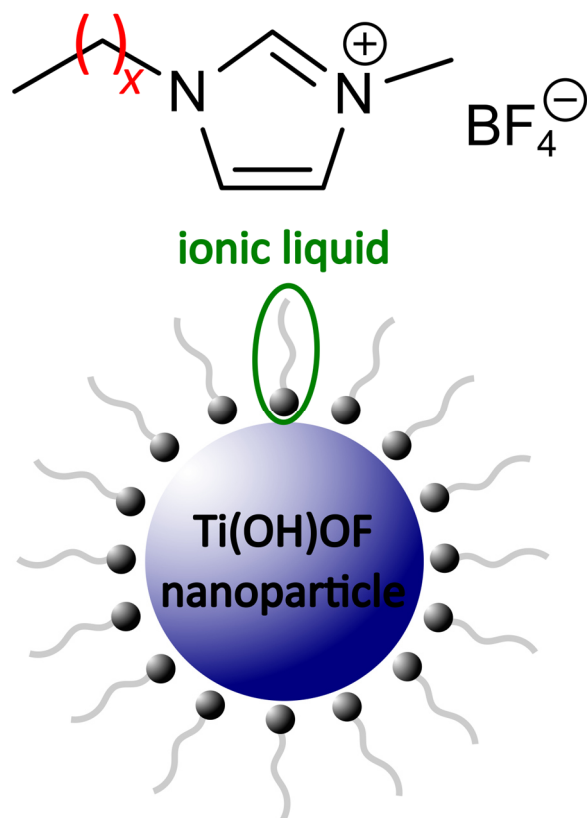
## Notes and references

- P. Voepel and B. M. Smarsly, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 3–13.
- P. Voepel, C. Seitz, J. M. Waack, S. Zahn, T. Leichtweiß, A. Zaichenko, D. Mollenhauer, H. Amenitsch, M. Voggenreiter, S. Polarz and B. M. Smarsly, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 5586–5601.
- T. Alammari, O. Shekhah, J. Wohlgemuth and A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 18252.
- T. Kim, J. Lian, J. Ma, X. Duan and W. Zheng, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 2928–2933.
- P. Wang, X. Zhang, S. Gao, X. Cheng, L. Sui, Y. Xu, X. Zhao, H. Zhao and L. Huo, *Sens. Actuators, B*, 2017, **241**, 967–977.
- J. Ma, J. Teo, L. Mei, Z. Zhong, Q. Li, T. Wang, X. Duan, J. Lian and W. Zheng, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 11694.
- A. H. Jadhav, A. C. Lim, G. M. Thorat, H. S. Jadhav and J. G. Seo, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 31675–31686.
- N. Yu, L. Gong, H. Song, Y. Liu and D. Yin, *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**, 799–803.
- Y. Zhou and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14960–14961.
- H. Wang, X. Tan and T. Yu, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **321**, 531–537.
- W. Zheng, X. Liu, Z. Yan and L. Zhu, *ACS Nano*, 2009, **3**, 115–122.
- C. Wessel, L. Zhao, S. Urban, R. Ostermann, I. Djerdj, B. M. Smarsly, L. Chen, Y.-S. Hu and S. Sallard, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 775–779.
- T. P. Feist and P. K. Davies, *J. Solid State Chem.*, 1992, **101**, 275–295.
- H. Bialowons, M. Müller and B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, **621**, 1227–1231.
- B. Li, Z. Gao, D. Wang, Q. Hao, Y. Wang, Y. Wang and K. Tang, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**, 409.
- A. Demourgues, N. Penin, D. Dambournet, R. Clarenc, A. Tressaud and E. Durand, *J. Fluorine Chem.*, 2012, **134**, 35–43.
- J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF - A program for Rietveld Refinement*, Laboratoire Leon Brillouin: CEA Saclay, France, 2000.
- J. Bijelić, A. Stanković, B. Matasović, B. Marković, M. Bijelić, Ž. Skoko, J. Popović, G. Štefanić, Z. Jagličić, S. Zellmer, T. Preller, G. Garnweitner, T. Đorđević, P. Cop, B. Smarsly and I. Djerdj, *CrystEngComm*, 2019, **21**, 218–227.
- R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 467–474.
- M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho and A. M. Fernandes, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 3744–3749.
- K. Saihara, A. Shimizu, H. Abe and Y. Yoshimura, *J. Jpn. Inst. Energy*, 2014, **93**, 328–332.
- C. A. Wamser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 1209–1215.
- J. Zhu, F. Lv, S. Xiao, Z. Bian, G. Buntkowsky, C. Nuckolls and H. Li, *Nanoscale*, 2014, **6**, 14648–14651.
- C. Yu, J. C. Yu and M. Chan, *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**, 1061–1069.
- F. Toma, G. Bertrand, S. Begin, C. Meunier, O. Barres, D. Klein and C. Coddet, *Appl. Catal., B*, 2006, **68**, 74–84.
- E. McCafferty and J. P. Wightman, *Surf. Interface Anal.*, 1998, **26**, 549–564.

Paper

- 27 H. Perron, J. Vandenborre, C. Domain, R. Drot, J. Roques, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt and H. Catalette, *Surf. Sci.*, 2007, **601**, 518–527.
- 28 B. Erdem, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie and M. S. El-Aasser, *Langmuir*, 2001, **17**, 2664–2669.
- 29 N. Louvain, Z. Karkar, M. El-Ghozzi, P. Bonnet, K. Guérin and P. Willmann, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 15308–15315.
- 30 A. Demourgues, N. Penin, E. Durand, F. Weill, D. Dambournet, N. Viadere and A. Tressaud, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1275–1283.

### 3.2 Publikation 2: Synthesis of $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ in Imidazolium-based Ionic Liquids



Reprinted with permission from M. Sieland, V. Camus-Genot, I. Djerdj, B. M. Smarsly, *ChemistryOpen* **2021**, *10* (2), 181–188.

DOI: <https://doi.org/10.1002/open.202000256><sup>74</sup>

Copyright © 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH



## **a) Zusammenfassung der Ergebnisse von Publikation 2**

Im Rahmen dieser Studie wurde der Einfluss der Kationen von imidazolium-basierten ILs auf die bereits literaturbekannte Synthese<sup>73</sup> von  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$  untersucht. Dazu wurden mehrere Synthesen mit unterschiedlich großen IL-Kationen ( $\text{C}_x\text{mim}^+$ ,  $x = 2-10$ ) und variierenden Synthesezeiten ( $t = 1 - 12 \text{ h}$ ) durchgeführt. Die dabei erhaltenen Nanopartikel wurden mit XRD-Messungen und anschließenden Rietveld-Verfeinerungen untersucht. Die Ergebnisse dieser Analyse haben gezeigt, dass während der Reaktion eine Umwandlung von  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$  zu  $\text{TiO}_2(\text{B})$  und letztendlich zur thermodynamisch stabilsten  $\text{TiO}_2$ -Modifikation Anatas stattfindet. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Umwandlung langsamer ist, wenn IL-Kationen mit längeren Alkyl-Seitenketten verwendet werden. Dies deutet darauf hin, dass sich die polaren Imidazolium-Gruppen der IL-Kationen an der Oberfläche der gebildeten Partikel anordnen und diese abschirmen, wodurch die NP stabilisiert werden. Diese Abschirmung ist größer, je länger die IL-Seitenketten sind, wodurch die langsamere Umwandlung erklärt werden kann. Im Rahmen dieser Studie konnte somit gezeigt werden, dass ILs in dieser Synthese nicht nur als Lösungsmittel und Reaktant agieren, sondern dass sie zusätzlich die Kristallisation von Feststoffen als grenzflächenaktive Substanz beeinflussen.

## **b) Beiträge zur Publikation 2**

M. Sieland: Experimentator, Datenanalyse und –interpretation, Anfertigung und Auswertung der Rietveld-Verfeinerungen, Erstellung des Manuskripts

V. Camus-Genot: Experimentator, Datenanalyse und –interpretation, Manuskriptbearbeitung

I. Djerdj: Anfertigung und Auswertung der Rietveld-Verfeinerungen, Manuskriptbearbeitung

B. M. Smarsly: Projektidee, Dateninterpretation, Manuskriptbearbeitung



# Synthesis of $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ in Imidazolium-based Ionic Liquids

Melanie Sieland,<sup>[a]</sup> Valentine Camus-Genot,<sup>[a, b]</sup> Igor Djerdj,<sup>[c]</sup> and Bernd M. Smarsly<sup>\*[a, d]</sup>

The influence of the cation of imidazolium-derived ionic liquids (ILs) on a low-temperature solution-based synthesis of hexagonal tungsten bronze (HTB) type  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  and bronze-type  $\text{TiO}_2(\text{B})$  is investigated. The IL ( $\text{C}_n\text{mim BF}_4$ ) acts as solvent and also as reaction partner with respect to the decomposition of  $[\text{BF}_4]^-$ , releasing  $\text{F}^-$ . In the present study, the chain length of the alkyl chain side groups attached to the imidazolium ring was varied ( $\text{C}_2\text{mim BF}_4$  to  $\text{C}_{10}\text{mim BF}_4$ ), and the obtained solids were analyzed by Powder X-Ray diffraction (PXRD) followed by Rietveld refinement. As a main finding these analyses indicate a transformation of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  into  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , and upon

prolonged reaction time finally also into anatase  $\text{TiO}_2$ . Rietveld analysis suggests that when using ILs with longer alkyl chains, the conversion of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  is slower compared to syntheses performed with smaller alkyl chains. Hence,  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  appears to be metastable and is stabilized by long-chain ILs serving as surfactant attached to the crystallites' surface. In this view, the ILs shield the nanoparticles and thus slow down the conversion into the more stable compounds. This confirms previous findings that ILs act as both, solvent and reaction medium in this reaction, thus enabling the synthesis of peculiar Ti-oxides.

## 1. Introduction

Syntheses of metal oxides in ionic liquids (ILs) have gained a lot of interest in recent years. Various studies have shown that it is possible to prepare different metal oxides with the help of ILs, for example  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{MoO}_3$ .<sup>[1]</sup> The advantages of syntheses utilizing ILs are often a smaller number of reaction steps and a low reaction temperature.<sup>[2]</sup> Many of these syntheses are therefore in agreement with the concept of

“green chemistry” which makes the use of ILs as reaction medium a promising strategy for future materials synthesis.<sup>[3]</sup>

$\text{TiO}_2$  has meanwhile been produced in different modifications and morphologies with the help of ILs as solvent and reaction partner.<sup>[4]</sup> Various working groups have succeeded in synthesizing anatase in ionic liquids at quite low temperatures, compared to other types of sol-gel syntheses. Different morphologies were obtained, for example microspheres, nanospheres, mesoporous particles or nanoparticles.<sup>[5]</sup> Besides anatase, it is also possible to synthesize rutile with varying morphologies, like nanoparticles and nanoflowers, by means of ILs.<sup>[6]</sup>

In contrast to these well-known titania modifications, it is also possible to synthesize less known titania and Ti-oxo compounds with the help of ILs, for example the bronze-phase modification  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .<sup>[7]</sup> This compound is a metastable modification of  $\text{TiO}_2$  and possesses a sheet-like crystal structure (see Figure 1b)) which is the reason why this compound exhibits the second lowest density of all known titania modifications.<sup>[8]</sup> In classic syntheses of this compound usually quite harsh conditions such as calcination steps at  $1000^\circ\text{C}$  for several days were needed.<sup>[8,9]</sup> In contrast, Wessel et al. presented an IL-based synthesis route for phase-pure  $\text{TiO}_2(\text{B})$  under quite soft conditions.<sup>[10]</sup> In this synthesis, imidazolium-based ILs were used, and  $95^\circ\text{C}$  were sufficient as reaction temperature, providing nanocrystalline  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Voepel et al. further developed the synthesis procedure and studied the formation mechanism by in-situ studies.<sup>[11]</sup> Additionally, it was found that the concentration of the IL-anion  $[\text{BF}_4]^-$  markedly influences the composition of the obtained products. During the reaction the IL-anion  $[\text{BF}_4]^-$  is slowly hydrolyzed to  $[\text{B}(\text{OH})_3]^-$ , i.e. releasing fluoride anions, which coordinate to Ti chloro complexes in apical position of  $\text{Ti}^{4+}$  and therefore inhibit the hydrolysis at this position, thus pre-determining the sheet-like arrangement of  $\text{TiO}_6$ -octahedra in  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .<sup>[11]</sup> Depending on the fluoride

[a] M. Sieland, V. Camus-Genot, Prof. B. M. Smarsly  
 Institute of Physical Chemistry  
 Justus Liebig University  
 Heinrich-Buff-Ring 17  
 35392 Giessen (Germany)  
 E-mail: Bernd.Smarsly@phys.chemie.uni-giessen.de

[b] V. Camus-Genot  
 Institut des Molécules et des Matériaux du Mans  
 UMR CNRS 6283  
 Le Mans Université  
 Avenue Olivier Messiaen  
 72085 Le Mans Cedex 9 (France)

[c] Prof. I. Djerdj  
 Department of Chemistry  
 Josip Juraj Strossmayer University of Osijek  
 Cara Hadrijana 8/A  
 31000 Osijek (Croatia)

[d] Prof. B. M. Smarsly  
 Center of Materials Research  
 Justus Liebig University  
 Heinrich-Buff-Ring 16  
 35392 Giessen (Germany)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/open.202000256>

An invited contribution to a Special Issue dedicated to Material Synthesis in Ionic Liquids

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

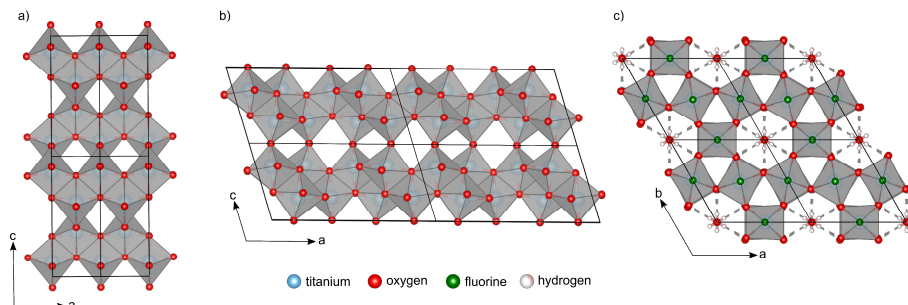
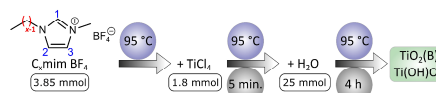


Figure 1. a)  $2 \times 2$  supercell of anatase. b)  $2 \times 2$  supercell of  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . c)  $2 \times 2$  supercell of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ .

concentration, a different number of positions are blocked, leading to the formation of different Ti-oxyfluorides. With no  $[\text{BF}_4]^-$  present, mainly rutile was observed as product. Upon increasing fluoride content Voepel et al. were able to synthesize anatase and  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , and with a very high fluoride anion concentration it was even possible to synthesize the hexagonal tungsten bronze (HTB) compound  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ . This solid compound has a quite particular crystal structure featuring channels along the *c*-axis (see Figure 1c).<sup>[12]</sup> It was shown that this material might possess quite interesting electrochemical properties which renders this compound a promising battery material.<sup>[13]</sup> In conclusion, while the role of the IL-anion during the presented reaction has therefore been clarified relatively well, the role of the IL-cation during the reaction remains unclear: while the imidazolium ring and attached alkyl chains should be chemically stable under the reaction conditions, the amphiphilic character of these ILs can possibly affect the nucleation and crystallization.

The goal of this study is to investigate the influence of the cations in imidazolium-based ILs on the reaction, in particular the dimension of the alkyl chains attached to the imidazolium ring, which alters the amphiphilic nature of the IL. Our previous studies had suggested the formation of self-assembled entities such as micelles of the imidazolium-based ILs. It was discussed that these micelles might lead to a higher local  $[\text{BF}_4]^-$  concentration and therefore promote the formation of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  or  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ . These previous results indeed showed that there is a certain impact of the IL alkyl chain length on the received products, as it was possible to synthesize different products varying the concentration of the IL cations used ( $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  and  $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ ), but so far no systematic study has been performed addressing the role of the alkyl chain. Hence, in the present study we use the reproducible and well established synthesis of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2(\text{B})$  already described in earlier works of our working group (see Scheme 1) to study the influence of the IL cation on the reaction, by variation of the alkyl chain length, from  $\text{C}_2\text{mim BF}_4$  to  $\text{C}_{10}\text{mim BF}_4$ , thereby increasing the amphiphilic character.<sup>[11,13]</sup> The obtained solids were subjected to in-depth XRD analysis



Scheme 1. Schematic illustration of the used synthesis procedure. In this work *x* was varied from 2 to 10.

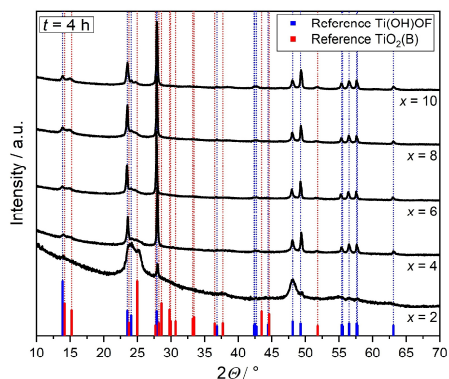
using Rietveld refinement, and by determining the overall mass of the products it was possible to quantify the composition of the mixtures.

## 2. Results and Discussion

In order to understand the role of the cation in the reaction mechanism we focused on the influence of the length of the alkyl chain of the used imidazolium-based ILs on the reaction products, which were investigated by X-ray diffraction (XRD), providing a quantitative phase analysis by means of Rietveld refinement. For the XRD measurements  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.540560 \text{ \AA}$ ) radiation was used. In addition, the mass of the received products was determined in order to obtain information about the reaction mechanism, by calculating the absolute amounts of the different products, using the relative fractions obtained from Rietveld analysis.

Thus, syntheses applying different ILs ranging from  $\text{C}_2\text{mim BF}_4$  to  $\text{C}_{10}\text{mim BF}_4$  were performed, while all other synthesis parameters were kept identical. It is important to notice that the amount (3.85 mmol) and not the total mass of ILs was kept constant in this study. The synthesis typically provides  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  and small amounts of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  after a reaction time of 4 h using  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ .

The obtained X-Ray diffractograms show gradual differences to each other while the XRD pattern of the sample with  $x = 2$  differs significantly from the XRD patterns of the other samples (Figure 2). Upon the synthesis performed with  $\text{C}_2\text{mim BF}_4$  the reflections are quite broad, speaking for ill-defined crystallinity. Also, a large fraction of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  is obtained next to  $\text{Ti}(\text{OH})$



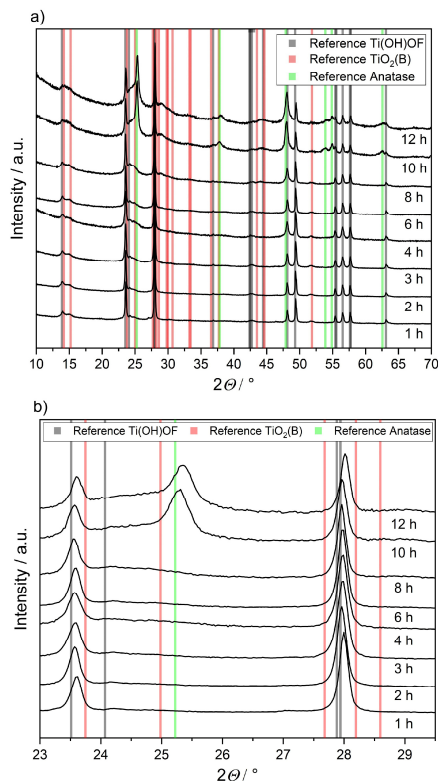
**Figure 2.** PXRD patterns and reference patterns (solid bars) of the products received after syntheses with different ILs ( $C_n$ mim  $BF_4$ ) after 4 h. The blue bars represent the reference pattern of  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$  (based on ref. 12) and the red bars represent the reference pattern of  $TiO_2(B)$  (based on ref. 8).

$OF \cdot 0.66 H_2O$ . In contrast, the synthesis based on  $C_{10}$ mim  $BF_4$  resulted in a more defined XRD pattern, and the product is composed primarily of the targeted  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$ .

As a first result, these differences qualitatively show that the dimension of the used IL-cation does influence the reaction pathway and the received products. To understand the impact in further detail, ex-situ XRD studies were carried out as a function of the reaction time. Figure 3 shows an ex-situ XRD study of a synthesis performed with  $C_4$ mim  $BF_4$ . It can be clearly seen that in all diffractograms  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$  is present. Beside  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$ ,  $TiO_2(B)$  is also observed in all cases, which can be recognized by the pronounced reflection at  $2\theta = 15.2^\circ$ . It is also noticeable that after 10 h additional reflections can be observed for the first time, which can be assigned to the anatase phase. This change in the XRD pattern suggests that after a longer reaction time a conversion of the obtained products to anatase might occur.

In order to obtain quantitative information on the phase composition of the different reaction products and thus to address the possible transformation of the different Ti-oxides, Rietveld refinement analyses were carried out. The relative phase compositions obtained by this method are shown in Figure 4a), and additional information about the refinements can be found in the Supporting Information file. Figure 4a) presents the relative amounts of the different products calculated by Rietveld refinement from the respective XRD data. The relative amount of  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$  decreases with time while the relative amount of  $TiO_2(B)$  increases. In addition, after 10 h anatase is present for the first time (see Figure 3).

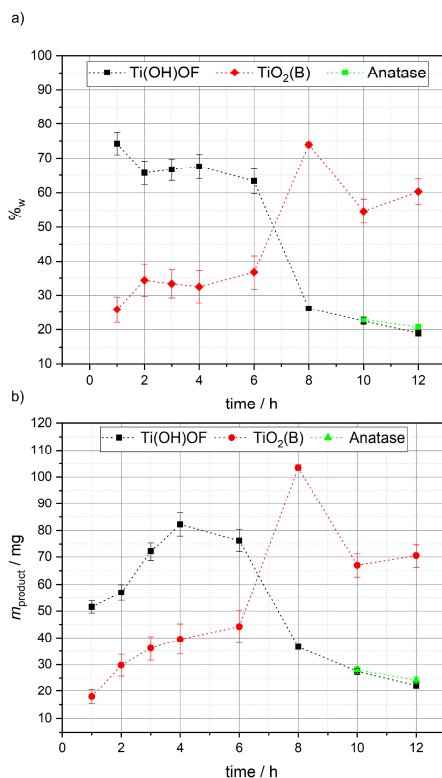
As the overall mass of the solid products was determined in each case, the relative amounts evaluated by Rietveld refinements were converted into absolute amounts of the single compounds (Figure 4b). It can be clearly seen that the absolute amount of  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$  initially increases, because of



**Figure 3.** Ex-situ XRD-study of syntheses performed with  $C_4$ mim  $BF_4$ : a) shows the full measured pattern, b) shows a different magnification of the patterns, another magnification can be found in the Supporting Information file (see Figure S1) The reference bars of  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$  are based on ref. 12, the reference bars of  $TiO_2(B)$  are based on ref. 8, and the reference bars of anatase are based on ref. 20.

nucleation from solution. Surprisingly, after 4 h reaction time the absolute amount of this compound significantly decreases. At the same time the amount of  $TiO_2(B)$  increases continuously, which proves that a conversion of  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$  to  $TiO_2(B)$  takes place during the reaction.

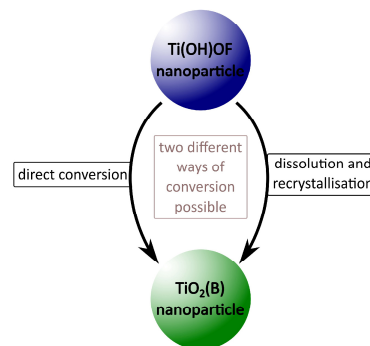
In principle there are two different transformation pathways that can take place at this point (see Scheme 2). On the one hand, a direct solid-to-solid conversion of  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$  to  $TiO_2(B)$  might occur. The other possible mechanism could be a dissolution of  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$  followed by a rapid nucleation and crystallization of  $TiO_2(B)$ . Which of the two processes actually takes place can in principle be assessed by calculating the absolute amount of  $Ti(OH)OF \cdot 0.66 H_2O$  which disappears and the absolute amount of formed  $TiO_2(B)$ . If these two values coincided for all times, a solid-to-solid transition would be



**Figure 4.** a) Relative phase composition of the different products of the ex-situ time study with  $C_4\text{mim BF}_4$ . The results were obtained by Rietveld refinements. b) Absolute amounts of the different phases inside of the products. The results were calculated with the help of the relative amounts and the measured mass of the products.

probable. It is seen that these two values show marked variation as a function of time, varying between 1 and 2.09 for different times, so that a clear differentiation between these two pathways (Scheme 2) is not possible. Yet, the ratio of the amount of formed  $\text{TiO}_2(\text{B})$  to the amount of disappeared  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  is always larger than "one", implying that at a portion of the formed  $\text{TiO}_2(\text{B})$  is not generated from  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ , but, for example, by nucleation from solution.

The conversion of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  to  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , which is present in this reaction, indicates that  $\text{TiO}_2(\text{B})$  is thermodynamically more stable than  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  under the present conditions. Interestingly, after 10 hours a further conversion of the products to anatase can be observed. Since anatase is, beside rutile, one of the most thermodynamically stable  $\text{TiO}_2$  modifications, it is reasonable that at a certain point in the



**Scheme 2.** Illustration of the two possible conversion mechanisms that could take place during the reaction.

synthesis the resulting products are converted into this compound, nicely following Ostwald's step rule.

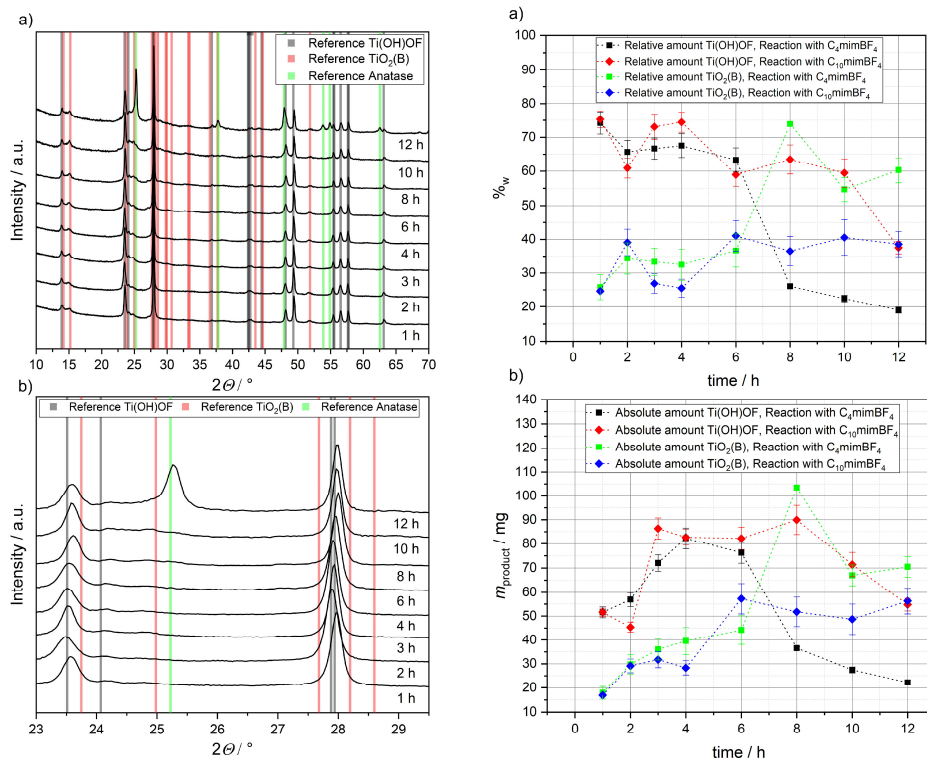
In addition to the phase composition, the results of the Rietveld refinements show that the average apparent crystallite size of the products does not change significantly over time (see Figure S4 in Supporting Information). This finding also speaks for a direct solid-solid transition, as a dissolution process should be accompanied by a decrease in crystallite dimension.

In order to evaluate the influence of the alkyl chain length on the synthesis, a similar time-dependent study was performed using  $C_{10}\text{mim BF}_4$ , containing a significantly longer alkyl chain. Figure 5 shows the XRD patterns of the products as a function of the reaction time.

It can be observed that in all samples a large amount of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  and a rather small amount of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  is present. After 12 h hours, reflections of the anatase phase appeared for the first time, that is, later than compared to the corresponding study using  $C_4\text{mim BF}_4$  (see Figure 3).

In order to obtain quantitative results on the phase composition of the mixtures, Rietveld refinement analyses were carried out. The relative and absolute phase compositions of the syntheses with  $C_{10}\text{mim BF}_4$  in comparison to syntheses performed with  $C_4\text{mim BF}_4$  are summarized in Figure 6.

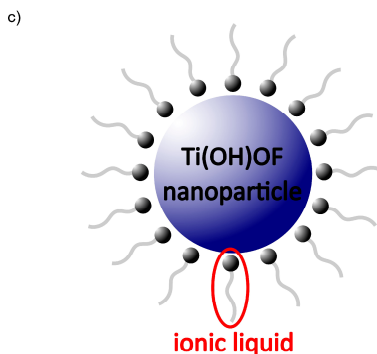
Figure 6a) shows the relative amount of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  obtained in the syntheses directly comparing  $C_4\text{mim BF}_4$  and  $C_{10}\text{mim BF}_4$ . It is noticeable that regardless of the size of the alkyl chains, the same trends can be observed in both reactions, that means for both chain lengths the relative amount of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  decreases. It is noticeable, however, that in the reaction involving  $C_{10}\text{mim BF}_4$  the relative amount of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  seems to decrease by a slower rate. The fraction of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  increased with reaction time for both IIs. Yet, there are systematic differences between the two syntheses, since the relative amount of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  increases more strongly in the



**Figure 5.** Ex-situ XRD-study of syntheses performed with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub>. a) shows the full measured pattern, b) shows a different magnification of the patterns, another magnification can be found in the Supporting Information file (see Figure S2). The reference bars of Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O are based on ref. 12, the reference bars of TiO<sub>2</sub>(B) are based on ref. 8, and the reference bars of anatase are based on ref. 20.

synthesis with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> than in the synthesis with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub>.

Figure 6b) shows the progress of the absolute amount of Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub>(B) for these two ILs. For Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O the absolute amount first increases in both syntheses, and starts to decrease after a certain period of time. It is noticeable that in the reaction with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> this decrease occurs after 4 h, whereas in the reaction with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub> a decrease can be observed at a substantially later time, namely after 8 h. In addition, the absolute and also the relative amount of Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O tends to be higher for the reaction with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub>. By contrast, the amount of TiO<sub>2</sub>(B) increases constantly, while the absolute and relative amount are higher in syntheses using C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub>.



**Figure 6.** a) Relative amount of Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub>(B) obtained in the different syntheses. b) Absolute amounts of Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub>(B) obtained in the different syntheses. c) Schematic illustration of the stabilization of the built nanoparticles.

These observations show that by using an IL with a longer alkyl chain the conversion of Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O is impeded. As

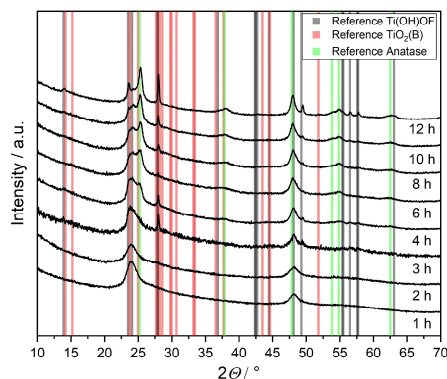
a result, the conversion of this compound into  $\text{TiO}_2(\text{B})$  is slower, when using  $\text{C}_{10}\text{mim BF}_4$ , and less  $\text{TiO}_2(\text{B})$  is present in this synthesis at the same time in comparison to  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ .

One explanation for the observed trends could be that larger alkyl chains of the ILs are able to stabilize the formed nanoparticles against transformation, by acting as a surfactant attached to the particles' surface (Figure 6c). An interaction and a resulting stabilization of built nanoparticles by imidazolium-based ILs was already shown in other studies. Zheng et al.<sup>[14]</sup> have shown that the ionic liquid Emim Br is able to influence the crystal structure and morphology of rutile, which is a result of two different interactions. Firstly, the H1-atom (see Scheme 1) of the imidazolium ring carries a partial positive charge, due to the delocalization of the positive charge within the imidazolium ring, and is therefore able to form hydrogen bonds with the O atoms of  $\text{TiO}_2$ . Studies have shown that such an interaction is possible in an environment with  $\text{pH} < 3.5$ .<sup>[15]</sup> The interaction results in a coordination of the imidazolium ring on the surface of the nanoparticle and an arrangement of the alkyl-chains of the IL around the particle (Figure 6c). Secondly, this study found  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between the cations, which can form a coverage layer on the surface of the nanoparticle. Such layer of IL cations on the surface of a particle inhibits the transport of atoms or small molecules from or to the surface and can therefore stabilize the product against dissolution and solid-solid transformation.

Ott et al.<sup>[16]</sup> studied the stabilization of transition-metal nanoclusters by imidazolium-based ILs as well. They showed that the positive charge of the imidazolium ring leads to a N-heterocyclic carbene formation at the metal surface which is able to stabilize transition-metal nanoclusters.

In our reaction we use imidazolium-based ILs, and  $\text{TiCl}_4$  causing a low pH-value in the reaction solution. Therefore, an interaction between the H1 atom and the surface of the nanoparticle is plausible as well. The observed stabilization of the built products by ILs with longer alkyl-chains could be explained by the  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between the cations. The resulting coverage layer of the surface is larger when using  $\text{C}_{10}\text{mim BF}_4$  in comparison to using  $\text{C}_2\text{mim BF}_4$ . This layer slows down the conversion by impeding transport of small molecules (Ti-complexes, fluoride ions, etc) from or to the particles' surface. Also, attached IL can aggravate the rearrangement of the interior crystallite structure. Thus, the larger the constituents of an ionic liquid, the more pronounced is the shielding and stabilization, and therefore the overall conversion would be slower. This qualitatively explains the observed differences in the synthesis with the long-chain IL  $\text{C}_{10}\text{mim BF}_4$ .

The hypothesis can be further supported by looking at the ex-situ time study using an IL with a quite short alkyl chain, that is,  $\text{C}_2\text{mim BF}_4$ . In this case (Figure 7) broad XRD reflections are obtained, speaking for defect-rich and small nanocrystals. This result further confirms that the IL-cation substantially influences the crystallization of the Ti-oxides. In addition, it can be observed that anatase, which is the thermodynamically most stable of the involved compounds,



**Figure 7.** Ex-situ XRD-study of syntheses performed with  $\text{C}_2\text{mim BF}_4$ ; other magnifications of the patterns can be found in the Supporting Information file (see Figure S3). The reference bars of  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  are based on ref. 12, the reference bars of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  are based on ref. 8, and the reference bars of anatase are based on ref. 20.

is already present after a synthesis time of only 3 h, which is much faster than in the other two ex-situ studies. These observations are consistent with the assumption that ILs bind to the particles' surface, thereby impede crystal growth and the conversion into other Ti oxides, that is, they can stabilize the nanoparticles. In case of  $\text{C}_2\text{mim BF}_4$ , the surfactant-like action is moderate, implying weak stabilization against chemical transformation. Hence, a relatively fast transformation of  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  into anatase occurs. Rietveld refinement confirms that also in this case the average apparent crystallite size of the products does not change significantly over time (see Figure S5 in Supporting Information).

It should be noted that using an IL with a longer alkyl chain increases the viscosity of the reaction solution, which could in principle influence the crystallization of the different products. However, the obtained results show that in the ex-situ studies with  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and  $\text{C}_{10}\text{mim BF}_4$  comparable masses of products were received (see Figure S6 in Supporting Information). In addition, the crystallite size of the products is comparable (see Figures S4 and S5). Therefore we believe that the viscosity of the reaction solution does not influence the crystallisation of the products significantly.

### 3. Conclusion

In this work we investigated the influence of variations in the IL-cation on a low-temperature synthesis of the crystalline solid  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ . For this purpose, we performed several studies varying the reaction times, applying imidazolium-based ILs with different lengths of the alkyl

chain attached to the positively charge imidazolium ring, ranging from C<sub>2</sub>mim BF<sub>4</sub> to C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub>.

The phase compositions of the products were determined from XRD by means of Rietveld refinement, and also the absolute mass of the product was determined. It is found that the absolute amount of Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O first increases and then decreases over time while the amount of the Bronze-type TiO<sub>2</sub>(B) constantly increases, suggesting that a conversion of Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O into TiO<sub>2</sub>(B) occurs. The detailed mechanism of such interesting transformation can be further investigated, for example with the help of theoretical approaches similar to recent studies by Macchieraldo et al.<sup>[21]</sup>

In addition, a comparison of the different reaction-time-dependent studies implies that the used imidazolium-based ionic liquids are probably capable of attaching their polar imidazolium head group to the particles' surface, thereby stabilizing the formed Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O nanoparticles. This stabilization inhibits the conversion of the nanoparticles into TiO<sub>2</sub>(B) when using long-chain ILs in comparison to reactions involving ILs with smaller alkyl chains, and thus slows down the process. To validate these results further studies should be carried out focusing on a constant absolute mass of the ILs used instead of using a constant amount. Also other analytical methods, for example, Raman spectroscopy, can assist in the determination of the relative amounts of the intermediates, in combination with supporting theoretical approaches.<sup>[21]</sup>

It was not yet possible to synthesize phase-pure Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O with the presented synthesis. The results of this work show that a conversion of Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O to TiO<sub>2</sub>(B) takes place. It should therefore be possible to synthesize phase-pure Ti(OH)OF·0.66 H<sub>2</sub>O by adapting the synthesis conditions, preventing the transformation.

The results of this study show once again that ILs act as both, solvent and reaction medium in such solution-based reactions with high IL concentrations. In addition, they not only act as a solvent and donor of fluoride, but also influence the crystallization by their interaction with solids, probably similar to surfactants. In this respect, the present study adds a further factor in understanding the synthesis of solids in ILs.

## Experimental Section

### Synthesis procedure

All ILs used in this work were purchased from IoLiTec, TiCl<sub>4</sub> was purchased from Merck. All chemicals were used without further purification or modification.

In a typical synthesis (see Scheme 1) 3.85 mmol IL (C<sub>x</sub>mim BF<sub>4</sub> with x=2–10) were heated up to 95 °C in a 25 mL two-necked flask. In the next step 0.2 mL (1.82 mmol) TiCl<sub>4</sub> were added under stirring (approx. 290 rpm). After stirring the solution for 5 minutes, 0.45 mL H<sub>2</sub>O (25 mmol) were added drop wise (caution: TiCl<sub>4</sub> heavily reacts with water under release of gaseous HCl). The solution obtained was then kept at 95 °C for different

periods of time, ranging from 0.5 h up to 12 h. After the solution has cooled down the built nanoparticles were washed 4 times with technical ethanol and dried.

### Characterization techniques

To determine the phase composition of the received products Powder X-Ray diffraction (PXRD) experiments were carried out. The experiments were conducted with an Xpert Pro diffractometer (PANalytical instruments). For the measurements the instrument was operated at 40 kV and 40 mA and CuK<sub>α</sub> (λ = 1.540560 Å) radiation was used.

The Rietveld refinements were performed with the software FULLPROF, using the modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt function as the profile function.<sup>[17]</sup> This function was chosen because it allows an easy separation of size and microstrain contributions to profile broadening.<sup>[18]</sup> However, in this case, it was only possible to extract average crystallite sizes since Caglioti parameter *U* tends to be around zero, disabling microstrain calculation. The phase composition was calculated using the well-known procedure of Hill and Howard.<sup>[19]</sup>

### Acknowledgements

M.S. and B.M.S. kindly acknowledge the DFG for funding within the priority program SPP1708 and strong support of the Center of Materials Research (ZfM/LaMa, Giessen) and the GRK 2204. I.D. and B.M.S. acknowledge support by an ERA fellowship (01DT20010, BMBF).

### Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** ionic liquids · nanoparticles · Rietveld refinement · titanium oxide · titanium oxyhydroxy fluoride

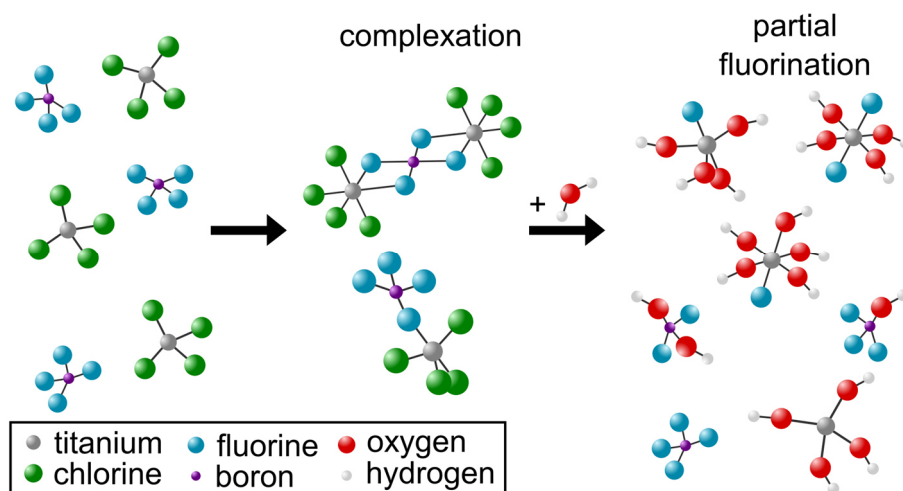
- [1] a) A. R. Dória, R. S. Silva, P. H. Oliveira Júnior, E. A. Dos Santos, S. Mattedi, P. Hammer, G. R. Salazar-Banda, K. I. B. Eguiluz, *Electrochim. Acta* **2020**, *354*, 136625; b) K. Akiyoshi, T. Kameyama, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Tatsuma, T. Torimoto, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 28516–28522; c) M. Voggenreiter, P. Vöpel, B. Smarsly, S. Polarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 93–100.
- [2] B. Rodríguez-Cabo, E. Rodil, A. Soto, A. Arce, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1–10.
- [3] R. Luque, R. S. Varma, *Sustainable Preparation of Metal Nanoparticles*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2012**.
- [4] P. Voepel, B. M. Smarsly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 3–13.
- [5] a) T. Nakashima, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6386–6387; b) S. Hu, H. Wang, J. Cao, J. Liu, B. Fang, M. Zheng, G. Ji, F. Zhang, Z. Yang, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 2954–2956; c) H. Choi, Y. J. Kim, R. S. Varma, D. D. Dionysiou, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5377–5384; d) Y. Zhou, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14960–14961.
- [6] a) N. Yu, L. Gong, H. Song, Y. Liu, D. Yin, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 799–803; b) H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier, Y.-S. Hu, *Small* **2007**, *3*, 1753–1763; c) S. S. Mali, C. A. Betty, P. N. Bhosale, R. S. Devan, Y.-R. Ma, S. S. Kolekar, P. S. Patil, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1920–1924.
- [7] a) H. Kaper, S. Sallard, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3502–3510; b) V. Mansfeldova, B. Laskova, H. Krysova, M. Zukalova, L. Kavan, *Catal. Today* **2014**, *230*, 85–90.



- [8] T. P. Feist, P. K. Davies, *J. Solid State Chem.* **1992**, *101*, 275–295.
- [9] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1129–1133.
- [10] C. Wessel, L. Zhao, S. Urban, R. Ostermann, I. Djerdj, B. M. Smarsly, L. Chen, Y.-S. Hu, S. Sallard, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 775–779.
- [11] P. Voepel, C. Seitz, J. M. Waack, S. Zahn, T. Leichtweiß, A. Zaichenko, D. Mollenhauer, H. Amenitsch, M. Voggenreiter, S. Polarz, B. M. Smarsly, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 5586–5601.
- [12] B. Li, Z. Gao, D. Wang, Q. Hao, Y. Wang, Y. Wang, K. Tang, *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 1–7.
- [13] P. Voepel, M. Sieland, J. Yue, I. Djerdj, B. M. Smarsly, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 1568–1576.
- [14] W. Zheng, X. Liu, Z. Yan, L. Zhu, *ACS Nano* **2009**, *3*, 115–122.
- [15] D. Bahnemann, A. Henglein, L. Spanhel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1984**, *78*, 151.
- [16] L. S. Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. R. Seddon, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5758–5759.
- [17] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF - A program for Rietveld Refinement*, Laboratoire Leon Brillouin, CEA Saclay, France, **2000**.
- [18] J. Bijelić, A. Stanković, B. Matasović, B. Marković, M. Bijelić, Ž. Skoko, J. Popović, G. Štefanić, Z. Jagličić, S. Zellmer, T. Preller, G. Garnweitner, T. Đorđević, P. Cop, B. Smarsly, I. Djerdj, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 218–227.
- [19] R. J. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 467–474.
- [20] T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess, *Ultramicroscopy* **2000**, *81*, 263–270.
- [21] R. Macchieraldo, L. Esser, R. Elfgen, P. Voepel, S. Zahn, B. M. Smarsly, B. Kirchner, *ACS Omega* **2018**, *3*(8), 8567–8582.

Manuscript received: September 4, 2020  
Revised manuscript received: October 22, 2020

### 3.3 Publikation 3: Ionic Liquid-Based Low-Temperature Synthesis of Crystalline $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ : Elucidating the Molecular Reaction Steps by NMR Spectroscopy and Theoretical Studies



Reprinted with permission from M. Sieland, M. Schenker, L. Esser, B. Kirchner, B. M. Smarsly, *ACS Omega*, **2022**, 7 (6), 5350-5365.

DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06534>

Copyright © 2022 The Authors, Published by American Chemical Society

### **a) Zusammenfassung der Ergebnisse von Publikation 3**

Bei der vorliegenden Studie handelt es sich um eine mechanistische Studie, bei der mit der Hilfe von NMR-Messungen in Kombination mit theoretischen Berechnungen die ersten Schritte der literaturbekannten Synthese von  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>73-75</sup> untersucht wurden. Im Laufe dieser Studie wurde herausgefunden, dass zu Beginn der Reaktion bei Raumtemperatur das Anion  $\text{BF}_4^-$  mit  $\text{TiCl}_4$  reagiert. Quantenchemische Berechnungen haben gezeigt, dass dabei zwei unterschiedliche Komplexe ausgebildet werden können: ein binärer Komplex, bei dem zwei  $\text{TiCl}_4$ -Einheiten über  $\text{BF}_4^-$  verknüpft sind und ein  $\text{TiCl}_4$ -Komplex mit einer angebondenen  $\text{BF}_4^-$ -Einheit. Die gebildeten Komplexe spielen eine entscheidende Rolle in der Synthese, da durch sie die Reaktivität von  $\text{TiCl}_4$  verändert wird, wodurch die Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  nach der Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung unterdrückt wird. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei der Zugabe von Wasser die  $\text{BF}_4^-$ -Einheiten wieder freigesetzt werden und sich der Komplex  $(\text{Ti(OH)}_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y)^{y-}$  ausbildet. Vergangene Studien haben bereits gezeigt, dass die Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$  ein entscheidender Schritt der Synthese ist, da durch sie  $\text{F}^-$  freigesetzt wird, welches zur Bildung der HTB-Struktur benötigt wird. Es wurde bisher davon ausgegangen, dass die Reaktionstemperatur von 95 °C für diese Hydrolyse entscheidend ist, innerhalb dieser Studie wurde allerdings bewiesen, dass durch die vorhandenen Komplexe innerhalb der Reaktionslösung die Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$  schon bei Raumtemperatur stattfinden kann. Folglich wird der Heizschritt der Reaktion nur für die Kondensation der  $(\text{Ti(OH)}_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y)^{y-}$ -Komplexe benötigt.

### **b) Beiträge zur Publikation 3**

M. Sieland: Experimentator, Datenanalyse und –interpretation, Erstellung des Manuskripts

M. Schenker: Experimentator, Datenanalyse und –interpretation, Manuskriptbearbeitung

L. Esser: Anfertigung und Interpretation von theoretischen Berechnungen, Manuskriptbearbeitung

B. Kirchner: Projektidee, Anfertigung und Interpretation von theoretischen Berechnungen, Manuskriptbearbeitung

B. M. Smarsly: Projektidee, Dateninterpretation, Manuskriptbearbeitung

# Ionic Liquid-Based Low-Temperature Synthesis of Crystalline Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O: Elucidating the Molecular Reaction Steps by NMR Spectroscopy and Theoretical Studies

Melanie Sieland, Manuel Schenker, Lars Esser, Barbara Kirchner, and Bernd M. Smarsly\*

Cite This: *ACS Omega* 2022, 7, 5350–5365

Read Online

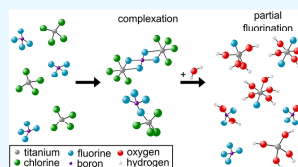
ACCESS |

Metrics &amp; More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** We present an in-depth mechanistic study of the first steps of the solution-based synthesis of the peculiar hexagonal tungsten bronze-type Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O solid, using NMR analyses (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, and <sup>11</sup>B) as well as modeling based on density functional theory (DFT) and ab initio molecular dynamics (AIMD) simulation. The reaction uses an imidazolium-based ionic liquid (IL, e.g., C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub>) as a solvent and reaction partner. It is puzzling, as the fluorine-rich crystalline solid is obtained in a “beaker chemistry” procedure, starting from simple compounds forming a stable solution (BF<sub>4</sub><sup>−</sup>-containing IL, TiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) at room temperature, and a remarkably low reaction temperature (95 °C) is sufficient. Building on NMR experiments and modeling, we are able to provide a consistent explanation of the peculiar features of the synthesis: evidently, the hydrolysis of the IL anion BF<sub>4</sub><sup>−</sup> is a crucial step since the latter provides fluoride anions, which are incorporated into the crystal structure. Contrary to expectations, BF<sub>4</sub><sup>−</sup> does not hydrolyze in water at room temperature but interacts with TiCl<sub>4</sub>, possibly forming a TiCl<sub>4</sub> complex with one or two coordinated BF<sub>4</sub><sup>−</sup> units. This interaction also prevents the heavy hydrolysis reaction of TiCl<sub>4</sub> with H<sub>2</sub>O but—on the other side—spurs the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>−</sup> already at room temperature, releasing fluoride and building F-containing Ti(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>4−x</sub>F<sub>y</sub> complexes. The possible complexes formed were analyzed using DFT calculations with suitable functionals and basis sets. We show in addition that these complexes are also formed using other titanium precursors. As a further major finding, the heating step (95 °C) is only needed for the condensation of the Ti(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>4−x</sub>F<sub>y</sub> complexes to form the desired solid product but not for the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>−</sup>. Our study provides ample justification to state a “special IL effect”, as the liquid state, together with a stable solution, the ionic nature, and the resulting deactivation of H<sub>2</sub>O are key requirements for this synthesis.



## INTRODUCTION

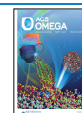
Syntheses of metal oxides involving ionic liquids (ILs) have gained substantial interest recently since it is possible to synthesize many different metal oxides with various morphologies.<sup>1–3</sup> In comparison to other types of metal oxide syntheses, IL-based strategies often enable to use lower reaction temperatures. Hence, in this respect, IL-based syntheses of metal oxides are potentially consistent with the concept of sustainable chemistry.<sup>4,5</sup> Interestingly, it was found that ILs possibly are not only solvents in such reactions, but they also act as reactants and thereby strongly direct the compounds obtained. This property was, for example, demonstrated in the phase-pure synthesis of the uncommon, bronze-type compound “TiO<sub>2</sub>(B)” with the help of imidazolium-based ILs.<sup>6,7</sup> Compared to other literature-known syntheses of this compound, quite “soft” conditions, requiring a temperature of only 95 °C, are sufficient.<sup>8</sup> Another major advantage is the small number of reactants, as only ILs, TiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, and EtOH are needed. As a crucial step of this synthesis, the usage of a mixture of two different ILs, C<sub>16</sub>mim Cl and C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub>, was proposed. Voepel et al. further investigated the reaction mechanism of this synthesis and found that the concentration of BF<sub>4</sub><sup>−</sup> significantly influences the product

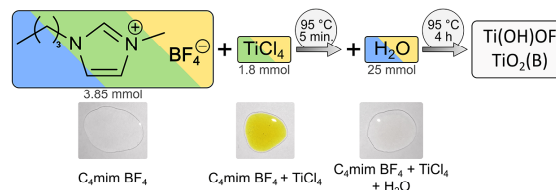
composition.<sup>9</sup> It was proposed that BF<sub>4</sub><sup>−</sup> is partly hydrolyzed during the reaction, providing fluoride anions, which can coordinate to Ti chloro complexes. The finally obtained bronze-type TiO<sub>2</sub>(B) material is not phase-pure but contains a low fraction of fluorine, which substitutes oxygen positions and thereby directs the crystallization. Depending on the amount of available fluoride anions, different amounts of blocked positions for the hydrolysis of the titanium complexes can be obtained, which for higher fractions of fluorine can even result in the formation of different titanium oxyfluoride compounds. Hence, using the synthesis of Voepel et al. beyond a certain concentration of the BF<sub>4</sub>-containing ILs, the peculiar hexagonal tungsten bronze (HTB) compound Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O was observed,<sup>9</sup> which before had been accessible by a different synthetic concept.<sup>10</sup> Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O possesses a quite interesting crystal structure with channels along the c-

Received: November 19, 2021

Accepted: January 10, 2022

Published: February 2, 2022



Scheme 1. Schematic Illustration of the Synthesis Procedure<sup>a</sup>

<sup>a</sup>The colors inside the boxes refer to the different mixtures of reactants, which were investigated in this work (blue: IL + H<sub>2</sub>O, green: IL + TiCl<sub>4</sub>, yellow: IL + TiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O). The shown images of the solutions correspond to the subsequent reaction steps at room temperature.

axis, endowing the compound with interesting electrochemical properties with respect to the incorporation of Li<sup>+</sup> probably in the channels.<sup>11</sup>

In addition to the influence of the IL anion, the length of the alkyl chain of imidazolium-based ILs influences the obtained products as well,<sup>12</sup> allowing us to use just one BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-containing IL to synthesize Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O instead of a mixture of ILs, contrary to previous studies.<sup>9</sup> Furthermore, within or after the formation of Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O nanoparticles, the polar imidazolium head group attaches on the nanoparticles' surface. It is probably this attachment that stabilizes the nanoparticles against conversion into the thermodynamically more stable polymorphs TiO<sub>2</sub>(B) and anatase. This stabilization effect is more pronounced when using ILs with longer alkyl chains demonstrating how essential the choice of the IL cation is.<sup>12</sup>

While thus already several details of the reaction mechanism of the presented IL-based synthesis leading to Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub>(B) have been clarified, the first steps in the reaction, i.e., involving molecular species, are still unclear. However, the described empirical findings suggest that the final crystal structure is already predetermined at the level of F- and O-containing Ti complexes. Hence, in the present study, we target the initial reaction steps, involving Ti complexes and especially the BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anion with the help of NMR spectroscopy.

In the past, NMR spectroscopy has already been successfully used to investigate IL-based syntheses.<sup>13</sup> Saihara et al. investigated the hydrolysis process of the IL *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate (DEME BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) in the presence of water by means of <sup>19</sup>F and <sup>11</sup>B NMR measurements.<sup>14</sup> They found that during the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, HF is generated and reacts with the surrounding glass container since SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> was detected in the <sup>19</sup>F NMR spectrum. Lin et al. focused their work on anion-exchange reactions in imidazolium-based ILs leading to the formation of hydroxometalates.<sup>15</sup> Since imidazolium-based ILs are also used in the already presented synthesis of Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O (HTB), it can be expected that liquid-state NMR measurements can contribute to elucidate the underlying initial reaction steps. In addition, it was demonstrated by Giernoth et al. that different interactions in imidazolium-based ILs are detectable by NMR.<sup>16</sup>

Our previous studies have already shown that the hydrolysis of the IL anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> is a crucial step, as it provides the fluoride anions that are incorporated into the crystal structure of Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O. Theoretical calculations and Raman spectroscopy measurements performed in previous studies of our working group<sup>9</sup> indicated that BF<sub>4</sub><sup>-</sup> is stepwise hydrolyzed to B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. However, it has not been clarified yet whether the

hydrolysis occurs via a direct reaction between BF<sub>4</sub><sup>-</sup> and H<sub>2</sub>O or via an interaction/reaction between BF<sub>4</sub><sup>-</sup> and a Ti complex, e.g., Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>*y*</sub>(OH)<sub>*6-y*</sub><sup>*y-2*</sup>. Hence, in the present study, we conducted <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, and <sup>11</sup>B NMR measurements on solutions containing different mixtures of the used reactants with the goal to elucidate intermediate products and interactions present in the solutions, to shed further light on the hydrolysis mechanism of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> in the mixture with Ti complexes. Since the heating step is crucial for the synthesis of Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O, additional NMR measurements were performed on solutions heated in situ to 95 °C (standard reaction conditions, see Scheme 1).

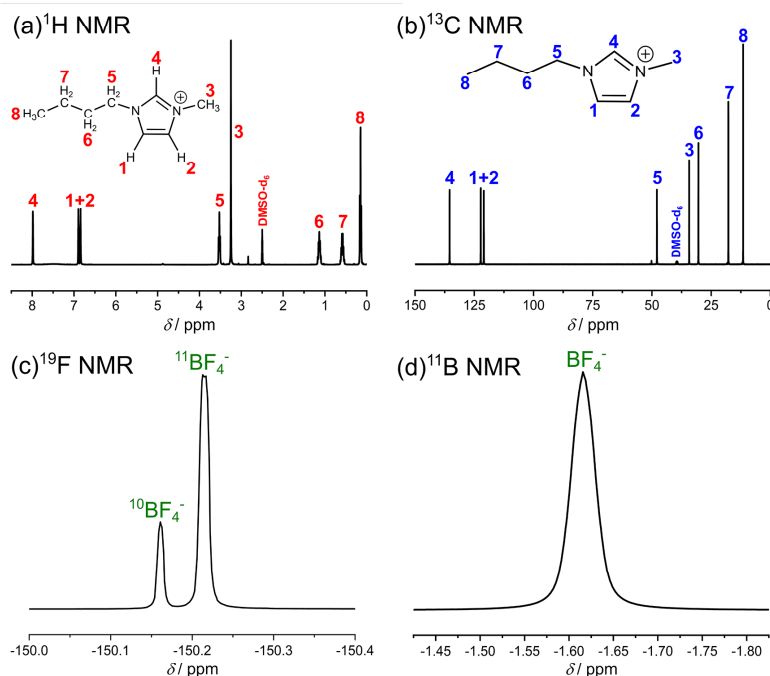
To understand the role of the Ti compound, we also used titanium isopropoxide (TTIP) for the synthesis of Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O. TTIP was chosen, as here Ti is bonded to alkoxy groups, thus possessing a different hydrolysis behavior as TiCl<sub>4</sub>, which was previously used.

To determine if complexes between TiCl<sub>4</sub> and BF<sub>4</sub><sup>-</sup> are present during the reaction, theoretical calculations were carried out. For this purpose, possible complexes that could form (based on the given reactants) were postulated. In the next step, these complexes, as well as their starting materials, were post-modeled and then geometry-optimized via density functional theory (DFT) calculations (see the Computational Details: Static Calculations section).

In summary, the conceptual methodology of this study is to elucidate the first reaction steps and species in the IL-mediated formation of the inorganic solid Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O, to clarify how the generation of such F- and O-containing crystal is possibly predetermined at the level of molecular species, taking advantage of NMR spectroscopy and state-of-the-art modeling.

## RESULTS AND DISCUSSION

The main goal of our investigations was to get insight into the reaction mechanisms of the IL-based synthesis of Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O, especially the role of the BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anion and the formation of Ti complexes, on the basis of NMR spectra. To understand the interactions of the reactants with each other, the composition of mixtures of the involved compounds was systematically varied, and these solutions were subjected to <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, and <sup>11</sup>B NMR measurements. A scheme showing all measured solutions and the questions we tried to answer with different NMR measurements can be found in the Supporting Information (SI) (see Scheme S1). Generally, in boron NMR, the <sup>11</sup>B nucleus is used because its sensitivity is higher than that of <sup>10</sup>B. Note that NMR using the Ti nucleus inherently cannot provide relevant information, as <sup>47</sup>Ti and <sup>49</sup>Ti possess a



**Figure 1.** (a)  $^1H$  NMR (b)  $^{13}C$  NMR (c)  $^{19}F$  NMR, and (d)  $^{11}B$  NMR spectrum of pure  $C_4mim BF_4$ . All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M trifluoroacetic acid (TFA) in dimethyl sulfoxide (DMSO)- $d_6$  was used as external standard. For  $^{11}B$  NMR measurements, boron trifluoride etherate was used as a reference.

low sensitivity and as only a symmetric environment provides distinct signals.

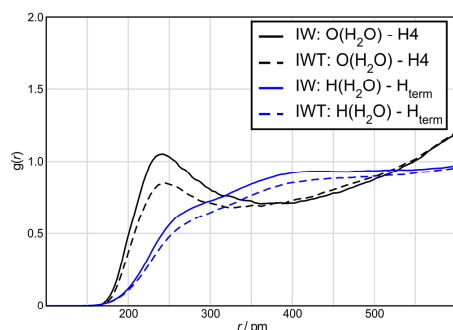
**Investigation of Pure  $C_4mim BF_4$ .** The special part of our presented synthesis is the use of imidazolium-type ILs. In our previous works, we proved that the ILs act not only as a solvent but also play a crucial role in the formation of  $Ti(OH)OF \cdot 0.66H_2O$ , as they provide fluorine, which is integrated into the HTB compound. Since evidently  $BF_4^-$  has to be hydrolyzed during the reaction, the IL anion acts as a reactant.<sup>11,12</sup>

Prior to interpreting the NMR spectra of mixtures, it is illustrative to discuss the NMR patterns of the pure compounds, for comparison. Figure 1 shows the measured NMR spectra of pure  $C_4mim BF_4$ . The  $^1H$  NMR and  $^{13}C$  NMR spectra (Figure 1a,b) correspond to the structure of the IL cation, while the  $^{11}B$  NMR and  $^{19}F$  NMR spectra (Figure 1c,d) of  $C_4mim BF_4$  show the typical signals of  $BF_4^-$ . It is noticeable that in the  $^{19}F$  NMR spectrum (Figure 1c) an isotopic chemical shift of the  $BF_4^-$  peak can be observed, which is caused by the two boron isotopes  $^{10}B$  and  $^{11}B$ . The calculated integrals of the two peaks indicate that these isotopes are present in a ratio of 1 ( $^{11}B$ ):0.25 ( $^{10}B$ ), which corresponds to the natural occurrence of the isotopes and therefore proves that the different chemical shifts are caused by these isotopes.<sup>14,17</sup> The  $^{11}B$  NMR spectrum (see Figure 1d)

shows only one peak, which is quite broad due to the nuclear quadrupole moment of  $^{11}B$ .<sup>18</sup>

**Interaction of the IL  $C_4mim BF_4$  with Water.** The first interaction we focus on is the interaction of  $C_4mim BF_4$  with  $H_2O$ . Therefore, we prepared a solution containing 3.85 mmol  $C_4mim BF_4$  and 25 mmol  $H_2O$ , which are the standard amounts in this synthesis (see the Experimental Section), and measured  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ , and  $^{11}B$  spectra of this solution. The solution was prepared and measured at room temperature.

The  $^1H$  and  $^{13}C$  spectra (see Figure S4) prove that the cation is not affected by the presence of water. Similar observations have been reported in the theoretical studies of similar systems, providing the radial distribution functions (RDFs) of different solutions.<sup>19</sup> The RDFs calculated for a mixture of IL and water (see Figure 2) show that water interacts for the most part only with the polar components of the imidazolium cation, in this case with the most acidic hydrogen atom H4 of the imidazolium ring, which is reflected in the RDFs of  $O(H_2O)-H4$ . In contrast, the terminal hydrogen atoms of the butyl side chain of the imidazolium cation (denoted as  $H_{term}$ ) are counted as nonpolar components and the corresponding RDFs between  $H_{term}$  and water show hardly any signals. The different RDFs therefore demonstrate that water only exhibits interactions with H4 and not with  $H_{term}$ . Therefore, we conclude that the butyl side chain is not



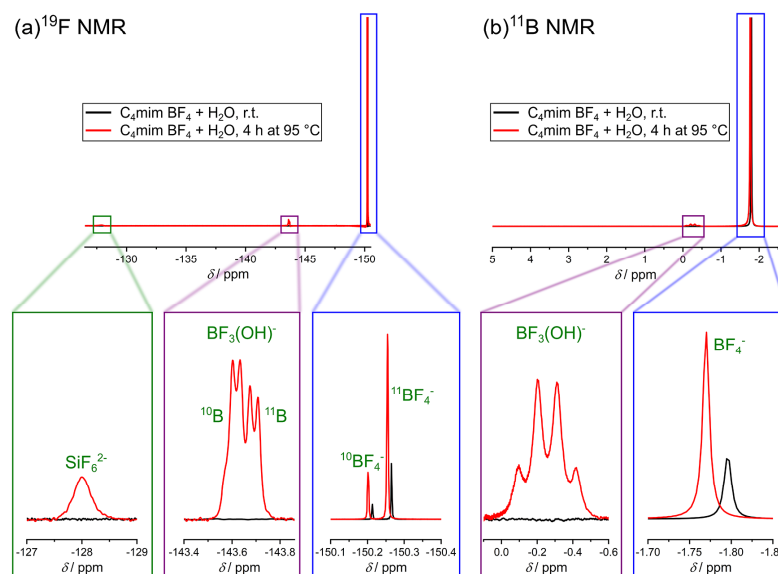
**Figure 2.** Calculated radial distribution functions (RDFs) between  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})/\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  and the most acidic hydrogen atom H4 and the terminal hydrogen atoms of the butyl chain  $\text{H}_{\text{term}}$ . IW refers to a solution containing IL and  $\text{H}_2\text{O}$ ; IWT refers to a solution containing IL,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{TiCl}_4$ . The data are adapted from ref 19.

affected by the addition of water, which is in agreement with the already mentioned  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR results.

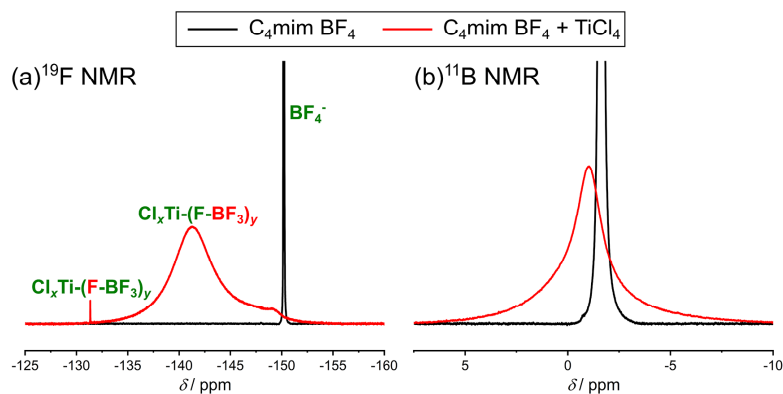
The results of the  $^{19}\text{F}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR measurements suggest that the anion is not affected either, as in the  $^{19}\text{F}$  spectrum still the characteristic signal of  $\text{BF}_4^-$  is present, with the two signals originating from isotopic chemical shift showing a ratio of 1 ( $^{11}\text{B}$ ):0.24 ( $^{10}\text{B}$ ) (see Figure 3a). It is notable that in both

spectra the signals are shifted compared to the pure IL (see Figure 1). This shift can be explained by the different concentration of  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  in the measured solutions. Since no significant changes in the spectra were observed, it can be stated that the addition of water at room temperature does not affect the IL. No hydrolysis of  $\text{BF}_4^-$  seems to have taken place at the time of the measurement, although literature reports that hydrolysis of  $\text{BF}_4^-$  might occur at room temperature, but it needs several days (depending on the amount of water used) to produce a detectable amount of hydrolysis products (e.g.,  $\text{BF}_3(\text{OH})^-$ ).<sup>14,20</sup> It is therefore understandable why no hydrolysis products were observed in our spectra since they were measured within a period of 12 h after mixing the IL with  $\text{H}_2\text{O}$ .

After heating the solution for 4 h at  $95^\circ\text{C}$  (typical reaction time and temperature, see the Experimental Section) and subsequent cooling to room temperature, it was possible to detect hydrolysis products of  $\text{BF}_4^-$ . The  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum (see Figure 3a) contains, besides the  $\text{BF}_4^-$  signals, several signals in the range of  $-143.5$  to  $-143.8$  ppm. Based on the characteristic splitting of the peak, which was already reported in the literature, these signals can be assigned to  $\text{BF}_3(\text{OH})^-$ , a hydrolysis product of  $\text{BF}_4^-$ .<sup>14</sup> The signal at  $-128.0$  ppm can be attributed to  $\text{SiF}_6^{2-}$ , which is generated as a result of the formation of small amounts of HF during the hydrolysis reacting with the glass of the NMR tube. The peaks corresponding to  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{BF}_3(\text{OH})^-$  are also visible in the measured  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum (see Figure 3b). It can therefore be concluded that a higher reaction temperature leads to a



**Figure 3.** (a)  $^{19}\text{F}$  NMR and (b)  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  with a molar ratio of 1:6.5 which was heated to  $95^\circ\text{C}$  for 4 h. All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO}-d_6$  was used as external standard. For  $^{11}\text{B}$  NMR measurements, boron trifluoride etherate was used as reference.



**Figure 4.** (a)  $^{19}\text{F}$  NMR and (b)  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and  $\text{TiCl}_4$  in a ratio of 1:0.5. All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO}-d_6$  was used as external standard. For  $^{11}\text{B}$  NMR measurements, boron trifluoride etherate was used as a reference.

faster hydrolysis of  $\text{BF}_4^-$ . At the same time, the IL cation is not affected since the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of this solution (see Figure S5) are comparable to the spectra of pure  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ .

**Interaction of Different ILs with  $\text{TiCl}_4$ .** The next interaction we wanted to focus on was the interaction/reaction of  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  with  $\text{TiCl}_4$ . We assumed that an interaction is crucial for a successful synthesis of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}\cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$ , in order to reduce the reactivity of  $\text{TiCl}_4$ , establishing a stable solution in the first step of the synthesis (Scheme 1). Otherwise, after the addition of  $\text{H}_2\text{O}$  to the solution an immediate and heavy reaction of  $\text{TiCl}_4$  would occur, resulting in the formation of other titanium oxides (e.g., anatase) instead of the uncommon HTB compound.<sup>21</sup>

Hence, we prepared a sample containing 3.85 mmol  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and 1.82 mmol  $\text{TiCl}_4$  (standard ratio for a reaction leading to  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}\cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$ )<sup>12</sup> and measured different NMR spectra of this sample. The structure of the cation is not affected by the presence of  $\text{TiCl}_4$ , since the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (see Figure S6) are comparable to the spectra of pure  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ . Interestingly the position of the peaks is shifted in both spectra. In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, all signals are shifted to higher values, with the shifts of the protons located on the imidazolium ring ranging from 0.16 to 0.18 ppm. The shifts of the protons of the alkyl side chain, on the other hand, are larger, ranging from 0.25 to 0.29 ppm. Voronoi analysis of a solution containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and  $\text{TiCl}_4$  performed in a previous study<sup>19</sup> indicated that the reference surfaces of  $\text{TiCl}_4$  are largely covered by the imidazolium ring, and possible surface coverage by the alkyl chain is prevented. The differing shift ranges observed in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum are therefore a result of  $\text{TiCl}_4$  located mostly near the imidazolium ring. The visible shifts in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum support this prediction since the shifts also vary depending on the position of carbon inside of the cation.

The  $^{19}\text{F}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR spectra (see Figure 4) clearly show that an interaction of the  $\text{BF}_4^-$  anion with  $\text{TiCl}_4$  must be present in this sample. The  $^{19}\text{F}$  NMR spectra (see Figure 4a) contain no longer the significant peak of  $\text{BF}_4^-$  observed for pure

$\text{C}_4\text{mim BF}_4$ . Instead, several other peaks, some of them being quite broad, can now be observed. The  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum (see Figure 4b) of the mixture shows a quite broad signal, in comparison to the pattern of pure  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ , and the position of this peak is slightly shifted due to the different concentration of the IL and probably a different environment of the boron center. The broad signal visible in the spectrum can be explained by the different chemical environment of boron as well. Literature has shown that the line width in  $^{11}\text{B}$  NMR measurements strongly depends on the coordination and symmetry around the boron center. Moving from the highly symmetric  $\text{BF}_4^-$  to a less symmetric compound increases the line width therefore we can conclude that  $\text{BF}_4^-$  is no longer present, which is in agreement with the  $^{19}\text{F}$  NMR results.<sup>22</sup> These observations indicate some kind of interaction between the IL anion and  $\text{TiCl}_4$ , while at the same time no interaction between the IL cation and  $\text{TiCl}_4$  takes place.

Comparable observations were found in recent theoretical studies using the ab initio molecular dynamic (AIMD) simulations.<sup>19</sup> In the solvation structure of  $\text{TiCl}_4$  in both pure and water-diluted systems, there are minor interactions between IL cations and  $\text{TiCl}_4$ . In contrast, interactions between titanium and fluorine of tetrafluoroborate can be observed in the radial distribution functions  $\text{Ti-F}([\text{BF}_4]^-)$  in a mixture without water.<sup>19</sup>

The NMR spectra thus prove that a part of the fluorine atoms lies within a different chemical environment. Given the small number of compounds, presumably, the coordinative environment of Ti has changed. The change in coordination of Ti is further evidenced by the yellow color of the obtained solution, which is markedly more intense than pure  $\text{TiCl}_4$  (see Scheme 1).

To elucidate the nature of such Ti complexes, we had to look closer into the measured NMR spectra. As mentioned above, there was no significant shift of the signal in the  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum (see Figure 4b). We thus assumed that a significant portion of B–F bonds is unperturbed in this solution. It can be excluded that any compound containing B–Cl bonds was formed, as literature reports that the chemical



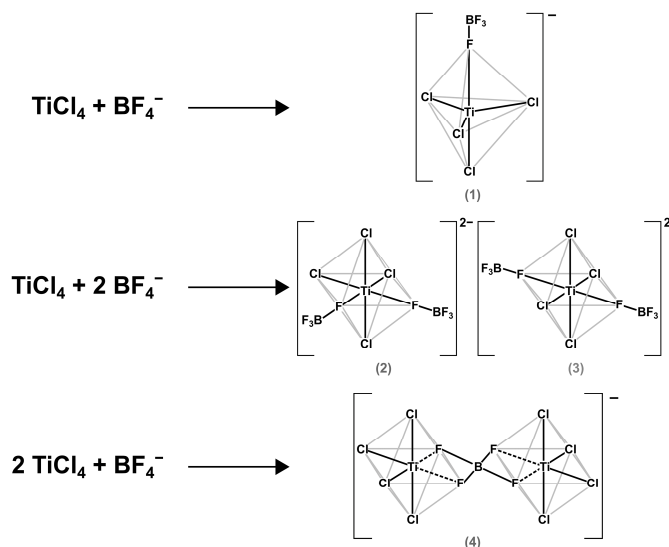


Figure 5. Possible complexes of  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{BF}_4^-$ .

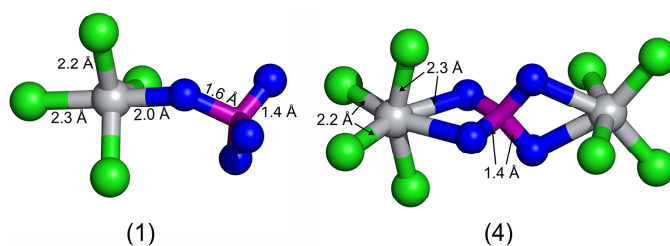


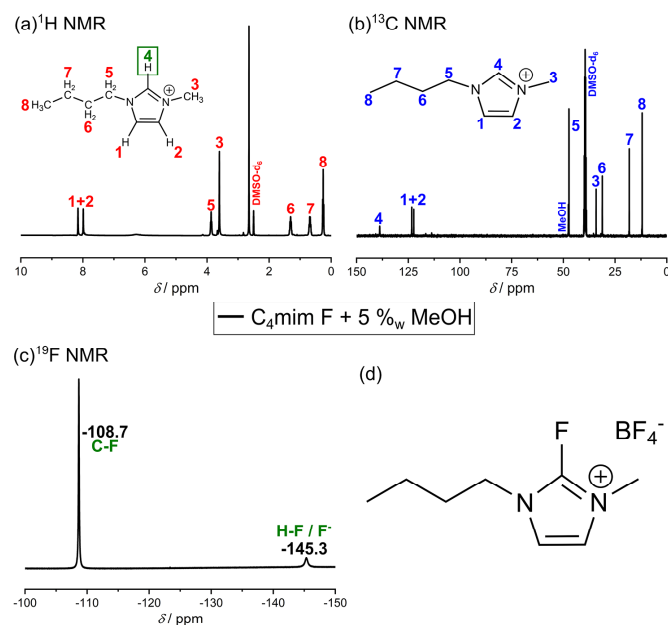
Figure 6. Sterical configuration of the two complexes (1) and (4) (numbering according to Figure 5), based on theoretical calculations. Titanium atoms are depicted in gray, chlorine atoms in green, fluorine atoms in blue, and boron atoms are depicted in pink.

shifts of comparable compounds are different from the observed shifts ( $\text{BCl}_3$ :  $\delta = 46.5 \text{ ppm}$ ;  $\text{BCl}_2\text{F}$ :  $\delta = 31.2 \text{ ppm}$ ;  $\text{BClF}_2$ :  $\delta = 20.0 \text{ ppm}$ ).<sup>23</sup> With this in mind, we concluded that there are still  $\text{BF}_4^-$  units present in our solution and that complexes containing  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{BF}_4^-$  are built. Figure 5 shows some of the possible complexes.

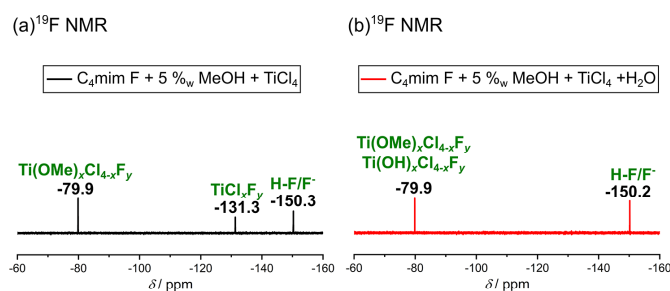
To clarify, which complexes are possibly formed, DFT calculations were performed. In particular, for structures (1) and (4) (Figure 5), the electron, total thermal, and total enthalpic energies, as well as the Gibbs free enthalpy appear energetically favorable. Thus, according to the quantum chemical calculations, the formation of a binary  $\text{TiCl}_4$  complex via side-linking by tetrafluoroborate and the formation of a  $\text{TiCl}_4$  complex with one coordinated  $\text{BF}_4^-$  unit is realistic. As an important result, these simulations suggest the complexation proceeds via a direct linkage to fluorine. By contrast, the coordination of two tetrafluoroborate units to  $\text{TiCl}_4$  in cis or trans configuration (structures (2) and (3)) is unlikely. The

calculated electron, total thermal, and total enthalpic energies, as well as the calculated Gibbs free enthalpies are given in Table S2 in the Supporting Information. Figure 6 shows the sterical configuration of complexes (1) and (4) according to theoretical calculations. At first glance, it appears that the initial assumptions of complexes (1) and (4) (Figure 5) agree well with the geometry-optimized structures shown in Figure 6. A comparison of our calculated bond lengths (see Figure 6) with the bond lengths of literature-known compounds<sup>24</sup> ( $\text{TiCl}_4$  (bond lengths ( $\text{Ti-Cl}$ ) =  $2.17\text{--}2.18 \text{ \AA}$ ),  $\text{TiF}_4$  (bond lengths ( $\text{Ti-F}$ ) =  $1.75\text{--}1.77 \text{ \AA}$ ) and  $\text{Ti}_2\text{F}_8$  (bond lengths ( $\text{Ti-F}$ ) =  $1.73\text{--}1.76 \text{ \AA}$ , bond lengths ( $\text{Ti-F-Ti}$ ) =  $1.89\text{--}2.13 \text{ \AA}$ )) show that our calculated bond lengths are in all cases slightly larger but they are on the same order of magnitude.

The assumption that linkage of two  $\text{TiCl}_4$  units via  $\text{BF}_4^-$  is possible can be inferred from the results in the literature<sup>25</sup> as well since it is shown that for two  $\text{TiF}_4$  units the linkage via fluorine to form  $\text{Ti}_2\text{F}_8$  dimers is possible. This shows that a



**Figure 7.** (a)  $^1\text{H}$  NMR, (b)  $^{13}\text{C}$  NMR, and (c)  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim F}$  and 5%  $\text{MeOH}$ . All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-}d_6$  was used as external standard. (d) Structural formula of the IL.



**Figure 8.** (a)  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim F}$  (with 5%  $\text{MeOH}$ ) and  $\text{TiCl}_4$  in a ratio of approximately 1:0.5. (b)  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim F}$  (with 5%  $\text{MeOH}$ ),  $\text{TiCl}_4$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  in a ratio of approximately 1:0.5:6.9. For both spectra, the chemicals were mixed at room temperature and all spectra were measured with 400 MHz at 298 K. It was not possible to use a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-}d_6$  as external standard since the intensity of the  $^{19}\text{F}$  NMR signals of the solution is quite low in comparison to the peak intensity of TFA. This high intensity would mask the signals of interest.

linkage via  $\text{F}^-$ , where  $\text{F}^-$  is connected to at least one titanium atom, is possible which is in agreement with our presented results. In contrast, the connection of two single  $\text{TiCl}_4$  units into a  $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$  dimer is unfavorable, in this case only weakly interacting van der Waals dimers are formed.

The quite broad signal in the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum (see Figure 4a) between  $-130$  and  $-150$  ppm can be attributed to a mixture of different complexes, which are, based on the

theoretical calculations, complexes (1) and (4). We assume the broadness of the signal is caused by the different complexes in which different coordination environments of the fluorine are present. Interestingly, besides this broad maximum, there was an additional quite sharp signal at  $-131.3$  ppm, which can be possibly interpreted as either isolated  $\text{F}^-$  or a Ti–F bond in complex (1). To clarify which of the two possibilities applies, we performed reference measurements using  $\text{C}_4\text{mim F}$ . It

Table 1. Quantities of the Precursors in the Two Investigated Solutions Containing TTIP

solution	$n(\text{C}_4\text{mim BF}_4)$ (mmol)	$n(\text{TTIP})$ (mmol)	$n(\text{HCl})$ (mmol)	$n(\text{H}_2\text{O})$ (mmol)
IL + TTIP + $\text{HCl}_{\text{aq}}$	3.85	1.70	8.09	27.89
IL + TTIP + $\text{HCl}_{\text{aq}}$ + $\text{H}_2\text{O}$	3.85	1.70	8.09	52.89

should be noted that the pure compound  $\text{C}_4\text{mim F}$  is not stable; therefore, it was necessary to use a solution of this IL containing 5%<sub>w</sub> MeOH, the latter evidently impeding the interpretation of the NMR spectra. For comparison, NMR spectra of a solution containing  $\text{C}_4\text{mim F}$  and 5%<sub>w</sub> MeOH were recorded (Figure 7).

The peaks in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum were comparable to the spectrum of pure  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  (see Figure 1a), except that no signal originating from H4 was visible. However, the C4 peak was still observable in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (see Figure 7b). Consequently, an exchange reaction at C4 probably occurred in this solution ( $\text{C}_4\text{mim F}$  and 5%<sub>w</sub> MeOH), which is supported by the fact that two different peaks are visible in the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum (see Figure 7c). During the exchange reaction, hydride anions are released, which react with MeOH to form  $\text{H}_2$ . Since the chemical has already been delivered as a mixture of  $\text{C}_4\text{mim F}$  and MeOH, it was evidently impossible to observe the formation of  $\text{IL}_2$ , which would support this interpretation. With the help of literature-known compounds "AlkylFluor" ( $\delta(\text{C}-\text{F}) = -107.51$  ppm) and "PhenoFluor" ( $\delta(\text{C}-\text{F}) = -34.15$  ppm) (the structure of both compounds is shown in Figure S2), we were able to conclude that the imidazolium ring in this compound is still intact and that the peak at  $-108.7$  ppm is related to a C–F bond at the C4 position (see Figure 7d).<sup>25</sup> The second peak at  $-145.3$  ppm can be assigned to  $\text{HF}/\text{F}^-$ , HF being formed in the reaction of  $\text{F}^-$  with MeOH.<sup>26</sup>

After the addition of  $\text{TiCl}_4$  to the  $\text{C}_4\text{mim F}$ -in-MeOH solution (in a molar ratio of approximately 0.5:1), a change in the measured NMR spectra can be observed. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (see Figure S7) show that the overall structure of the cation is preserved. Interestingly, in this solution, the H4 atom is visible, which means that there is no C–F bond at position C4, which is also proven by the  $^{19}\text{F}$  NMR spectra (see Figure 8a) since the peak at  $-108.7$  ppm is no longer visible. Instead, the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum exhibits three peaks with a quite low intensity. The peak at  $-150.3$  ppm is attributable to the  $\text{HF}/\text{F}^-$  peak, based on a comparison with the bare  $\text{C}_4\text{mim F}$ -in-MeOH solution (see Figure 7c). For the other two peaks ( $-131.3$  and  $-79.9$  ppm), we assume titanium-fluorine compounds. Comparing them with the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of the  $\text{C}_4\text{mim BF}_4/\text{TiCl}_4$  mixture (see Figure 4a), interestingly the peak at  $-131.3$  ppm occurs in both solutions. Since  $\text{TiCl}_4$  and an  $\text{F}^-$  containing IL anion are present in both solutions, this peak originates from species containing Ti–F bonds. In turn, for the synthesis using  $\text{C}_4\text{mim F}$  a complex comparable to the complexes in Figure 5 is present, with the difference that instead of the  $\text{BF}_4^-$  ligand now  $\text{F}^-$  is bound to the Ti atom. Also, we conclude that in the case of the synthesis applying  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ , the  $\text{BF}_4^-$  unit is attached to Ti via a fluorine atom, and probably a chlorine–fluorine complex of the type  $\text{TiCl}_x\text{F}_y$  is generated. This interpretation is in agreement with the already mentioned AIMD simulations, as such an interaction between fluoride and titanium was observed in the RDFs  $\text{Ti}-\text{F}([\text{BF}_4]^-)$  in a mixture without water.<sup>19</sup>

The  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of the  $\text{C}_4\text{mim BF}_4/\text{TiCl}_4$  mixture (see Figure 4a) shows that the bridging  $\text{F}^-$  atom has a different

shift range ( $-131.3$  ppm) from the other, free-moving  $\text{F}^-$  attached to boron (broad signals between  $-130$  and  $-150$  ppm) due to its bonding with Ti. In addition, this interpretation explains the sharpness of the observed peak in comparison to the other visible peaks, since there is less movement of the bridging  $\text{F}^-$  atom possible in comparison to the other fluorine atoms. Such different shift ranges of the bridging fluorine atom have also been observed for other metal complexes with  $\text{BF}_4^-$ .<sup>27</sup>

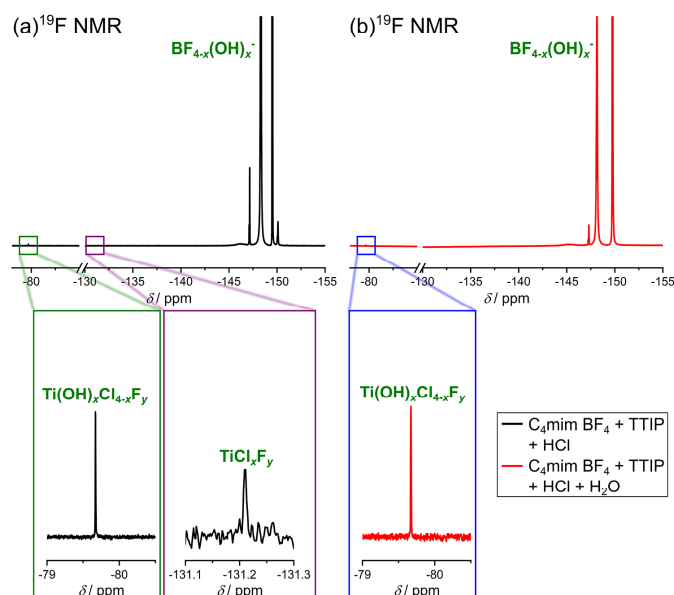
We assume that the peak at  $-79.9$  ppm (Figure 8a) observed for the mixture of  $\text{C}_4\text{mim F}$  (with 5%<sub>w</sub> MeOH) and  $\text{TiCl}_4$  can also be attributed to a Ti–F bond with the difference that in this case a substantial fraction of chlorine is replaced by methoxy groups ( $-\text{OCH}_3$ ), generated by the reaction of  $\text{TiCl}_4$  with MeOH. This is supported by the fact that gas formation (HCl) was observed after the addition of  $\text{TiCl}_4$  to the  $\text{C}_4\text{mim F}/\text{MeOH}$  solution. It is therefore reasonable to assume that the peak at  $-79.9$  ppm belongs to a  $\text{Ti}(\text{OMe})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y$  species.

Such assumption is additionally supported by the fact that after adding water in excess to the solution containing  $\text{C}_4\text{mim F}$ , MeOH, and  $\text{TiCl}_4$ , the peak at  $-131.3$  ppm (see Figure 8b) disappears, while the other two peaks are still present. In this solution, due to the high amount of water, no Cl<sup>-</sup>-containing titanium is left, explaining the absence of the  $-131.3$  ppm signal. Also, in the presence of water  $\text{TiCl}_4$  swiftly reacts with  $\text{H}_2\text{O}$ , forming Ti–OH bonds and gaseous HCl,<sup>9</sup> finally resulting in  $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y$ , in which fluorine experiences a similar environment as in  $\text{Ti}(\text{OMe})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y$  species, thereby causing the signal at  $-79.9$  ppm.

Another evidence for the  $^{19}\text{F}$  NMR signal at  $-79.9$  ppm belonging to  $\text{F}^-$  and  $\text{OH}^-$ -containing titanium complexes is its nonappearance in the  $\text{C}_4\text{mim BF}_4/\text{TiCl}_4$  solution (Figure 4a), which is understandable in the light of the absence of  $\text{H}_2\text{O}$  or MeOH. However, the peak pops up as soon as water is added, which will be discussed in detail in the Interactions Inside of the Reaction Solution section.

**Solutions of  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  with Titanium Isopropoxide ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , TTIP).** Based on the finding that different complexes containing fluorine and titanium can be detected in  $^{19}\text{F}$  NMR spectra, the proposed reactions and complexes were further studied using a different Ti precursor.  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  (TTIP) was chosen, as here Ti is bonded to alkoxy groups, thus resulting in a substantially different hydrolysis behavior compared to  $\text{TiCl}_4$ . Like  $\text{TiCl}_4$ , TTIP is not stable against hydrolysis, and  $\text{TiO}_2$  is built as soon as TTIP gets in contact with water. It is thus necessary to stabilize the compound, for example with the help of a conc. aqueous HCl solution, as already reported in the literature.<sup>28</sup> Since a solution containing just  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and TTIP was not stable either, it was thus not possible to measure NMR spectra without the addition of conc.  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ , therefore all NMR measurements with TTIP contain  $\text{H}_2\text{O}$ . Table 1 summarizes the amount of all precursors present in the two different investigated solutions with TTIP.

Figure S9 shows the  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{11}\text{B}$  NMR spectra of a solution containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4/\text{TTIP}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$  in a molar



**Figure 9.** (a)  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ , TTIP, and conc.  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  in a molar ratio of approximately 1:0.44:2.10 ( $\text{HCl}$ ):7.24 ( $\text{H}_2\text{O}$ ). (b)  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ , TTIP, conc.  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in a molar ratio of approximately 1:0.44:2.10 ( $\text{HCl}$ ):13.74 ( $\text{H}_2\text{O}$ ). All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO}-d_6$  was used as external standard.

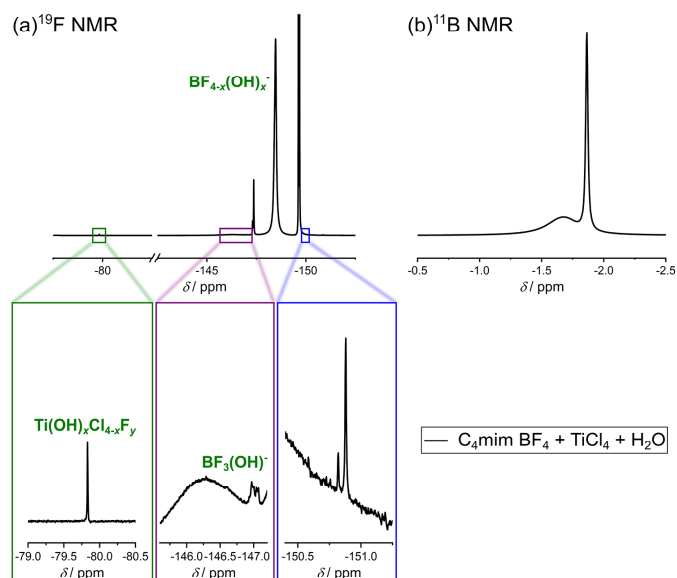
ratio of approximately 1:0.44:2.10:7.24. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra are comparable to the spectra measured for pure  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ , indicating that the IL cation is not affected in this solution. The  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum shows a signal at approximately  $-1.75$  ppm, which is comparable to the observed peak for pure  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ ; therefore, it can be concluded that B–F bonds are still present.

In the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum (see Figure 9a) of the solution, it is possible to observe multiple signals in a shift range of  $-147$  to  $-151$  ppm. It is noticeable that all peaks with quite high intensities in this range have either a nearby, less intense peak or a shoulder. This finding indicates that these peaks can be assigned to compounds containing fluorine and boron since boron has two different isotopes, which influences the spectra (this finding was already explained in the Investigation of Pure  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  section). The peaks at  $-149.46$  and  $-149.52$  ppm can, depending on their position and high intensity, be matched to  $\text{BF}_4^-$ . The integrals of these two peaks have a ratio of 1:0.24 being again in agreement with the natural occurrence of the two boron isotopes  $^{11}\text{B}$  and  $^{10}\text{B}$ .<sup>14</sup> The other observable peak can be assigned to different hydrolysis products of  $\text{BF}_4^-$  ( $\text{BF}_{4-x}\text{OH}_x^-$ ). In addition to the signals of the different B–F compounds, two other peaks are observed ( $-131.2$  and  $-79.7$  ppm). They are in agreement with the peaks observed in Figures 4a and 8, suggesting that comparable compounds ( $\text{TiCl}_x\text{F}_y$  and  $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y$ ) are present. Interestingly, these results prove that not all isopropoxide units at TTIP were replaced with  $\text{OH}^-$  units, although this would be possible by

stoichiometry due to the amount of water present within the solution. Theoretical calculations have shown that large parts of  $\text{H}_2\text{O}$  are located on the surface of the IL cation and anion in any solution containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>19</sup> Therefore, not all  $\text{H}_2\text{O}$  molecules are available for the hydrolysis of every TTIP unit, resulting in the presence of the NMR signal indicative of  $\text{TiCl}_x\text{F}_y$  ( $-131.2$  ppm). It should be noted that the intensity of the peak at  $-131.2$  ppm is quite low in comparison with the peak at  $-131.3$  ppm in Figure 8. This finding can be explained by the fact that there is more  $\text{H}_2\text{O}$  in this solution than MeOH in the  $\text{C}_4\text{mim F} + 5\%_{\text{v}}$  MeOH +  $\text{TiCl}_4$  solution. As a result, more isopropoxide units are already replaced by  $\text{H}_2\text{O}$ , which decreases the intensity of the peak at  $-131.2$  ppm. The low intensity of the peak at  $-79.7$  ppm can be explained by the lack of  $\text{F}^-$  inside of the solution since the hydrolysis of  $\text{BF}_4^-$  is inhibited due to the low amount of  $\text{H}_2\text{O}$  inside of the solution.

The presence of similar signals proves that, regardless of the used titanium precursor, similar detectable titanium complexes are built.

After the addition of water in excess, the peak at  $-131.2$  ppm can no longer be detected, while the signal at  $-79.7$  ppm is still present (see Figure 9b). This observation was already noticed after the addition of water to a solution containing  $\text{C}_4\text{mim F}$ , MeOH, and  $\text{TiCl}_4$  (see Figure 8b) which is another evidence that comparable complexes are built in both solutions. In the region from  $-145$  to  $-151$  ppm, again several peaks can be observed, but there are also a few changes



**Figure 10.** (a)  $^{19}\text{F}$  NMR and (b)  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  in a ratio of approximately 1:0.5:6.5. The chemicals were mixed at room temperature, and all spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO}-d_6$  was used as external standard. For  $^{11}\text{B}$  NMR measurements, boron trifluoride etherate was used as reference.

detectable, compared with the spectrum measured for the solution without water (see Figure 9a). This can be explained by the fact that the hydrolysis of  $\text{BF}_4^-$  can take place to a larger extent due to the larger amount of water, and thus different signals of the hydrolysis products ( $\text{BF}_{4-x}\text{OH}_x^-$ ) can occur. The cation of the IL is not affected in this solution (for  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra, see Figure S10a,b), the  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum (see Figure S10c) is comparable to the spectrum measured for  $\text{C}_4\text{mim BF}_4 + \text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (see Figure 10b).

**Interactions inside of the Reaction Solution.** Building on the insight provided by the comparative experiments described above, we now aim at understanding the reactions and interactions in the actual reaction solution used to synthesize  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}\cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$ . Since the color of this solution, i.e.,  $\text{C}_4\text{mim BF}_4 + \text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , is different from a solution containing only  $\text{C}_4\text{mim BF}_4 + \text{TiCl}_4$  (see Scheme 1), it can be assumed that the previously formed complexes of Ti with chlorine and  $\text{BF}_4^-$  as ligands (see Figure 5) convert into other Ti complexes due to reactions with water. To peer further into the molecular structures and reactions,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , and  $^{11}\text{B}$  NMR spectra were measured. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (see Figure S11) confirm the IL cation being unaffected since the spectra are comparable to the spectra of pure  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  (see Figure 1a,b). The  $^{19}\text{F}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR spectra, on the other hand, are different from the previously measured spectra. The  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum (see Figure 10b) shows a broad and sharp signal in the range of approximately  $-1.5$  to  $-2.0$  ppm. Based on their position we attribute these signals to different B–F bonds. As discussed earlier, the chemical shift of boron bonds to chlorine is in a different

range, and therefore it can be excluded that such compounds are present in this solution. The  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum reveals several different signals (see Figure 10a). The peaks at  $-149.67$  and  $-149.61$  ppm are in conformity with  $\text{BF}_4^-$  because of the high intensity and the integral ratio (1:0.25). This finding is quite interesting, if not amazing, because one would assume the more or less complete hydrolysis of  $\text{BF}_4^-$  in such an acidic mixture. Note that these signals did not appear in a solution containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and  $\text{TiCl}_4$  (Figure 4). The only explanation for the  $\text{BF}_4^-$  related  $^{19}\text{F}$  NMR signals coming up after the addition of water again is that complexes of Ti with  $\text{BF}_4^-$  as ligand (see Figure 5) were formed and that  $\text{BF}_4^-$  is released from this kind of complexes upon addition of water. In addition, gas formation is observed after the addition of water to the reaction solution. The generated gas was  $\text{HCl}$ , which is formed in a reaction of the  $\text{TiCl}_4$  complex with water. Thus, after the addition of water,  $\text{OH}^-$  is bound to Ti. It is not possible to confirm if at this point of the reaction every  $\text{Cl}^-$  is replaced with  $\text{OH}^-$ , therefore we refer to the resulting complex as  $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y$ .

The experimental observations are in good agreement with already published theoretical works, based on domain and Voronoi analyses.<sup>19</sup> In these analyses, the molecules or ions, as well as possible functional groups, are divided into subsets. Thereby, the subsets are investigated with respect to their connectivity and their neighborhood behavior. In the already published study,<sup>19</sup> the subsets were divided into polar, nonpolar,  $\text{TiCl}_4$  and water domains. It was found that the presence of water disturbs the microheterogeneous structure of the whole system, especially the microheterogeneous structure

of the nonpolar and TiCl<sub>4</sub> domains, which is manifested by a more scattered ordering of these domains. The addition of Voronoi analysis shows the surface coverage of the respective molecular or ionic moieties. In particular, for the system with all components, it is shown that the reference surfaces of titanium tetrachloride and tetrafluoroborate are largely covered by water and possible surface coverage by the cation is prevented. This disturbs the molecular order of the ionic liquid and possible interactions between cations and anions, and therefore the complexation between TiCl<sub>4</sub> and BF<sub>4</sub><sup>-</sup> is prevented in the presence of water.

The <sup>19</sup>F NMR peaks at about -147.0 ppm (see Figure 10a) can be assigned, based on the characteristic splitting of the peak (for reference, see Figure 3a), to the compound BF<sub>3</sub>(OH)<sup>-</sup>. The appearance of peaks, which can be assigned to different hydrolysis products of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (BF<sub>4-x</sub>OH<sub>x</sub><sup>-</sup>), clearly proves that the hydrolysis must proceed via a different mechanism in the presence of TiCl<sub>4</sub>, since in this case the hydrolysis can take place quite fast at room temperature. It was not possible to detect hydrolysis products in a solution containing C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O after a comparable waiting time (see Figure 3a), therefore it can be assumed that the hydrolysis proceeds only to a small extent via a direct interaction of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> and H<sub>2</sub>O, instead it mainly occurs via interactions between BF<sub>4</sub><sup>-</sup> and OH<sup>-</sup> ligands bound to titanium. This finding is in agreement with thermodynamical calculations already published in a previous study of our working group.<sup>9</sup> Table 2 summarizes the calculated interactions between BF<sub>4-x</sub>OH<sub>x</sub><sup>-</sup> and Ti(OH)<sub>y</sub><sup>z-</sup> out of the mentioned study.

**Table 2. Thermodynamic Calculations of the Reaction Energy  $\Delta E$  and the Free Reaction Enthalpy  $\Delta G$  (in kJ/mol) of Interactions between BF<sub>4-x</sub>OH<sub>x</sub><sup>-</sup> and Ti(OH)<sub>y</sub><sup>z-</sup>, Performed at a Temperature of 370 K, Taken from the Literature<sup>9,44</sup>**

	$\Delta E$	$\Delta G$
(1) [Ti(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> + BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> → [Ti(OH) <sub>3</sub> F] + BF <sub>3</sub> (OH) <sup>-</sup>	-4.1	-2.0
(2) [Ti(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> → [Ti(OH) <sub>2</sub> F] <sup>-</sup> + BF <sub>3</sub> (OH) <sup>-</sup>	-32.2	-29.7
(3) [Ti(OH) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> + BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> → [Ti(OH) <sub>2</sub> F] <sup>-</sup> + BF <sub>3</sub> (OH) <sup>-</sup>	-26.7	-28.9
(4) [Ti(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> + BF <sub>3</sub> (OH) <sup>-</sup> → [Ti(OH) <sub>3</sub> F] + BF <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-2.5	-0.6
(5) [Ti(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + BF <sub>3</sub> (OH) <sup>-</sup> → [Ti(OH) <sub>2</sub> F] <sup>-</sup> + BF <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-30.7	-28.3
(6) [Ti(OH) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> + BF <sub>3</sub> (OH) <sup>-</sup> → [Ti(OH) <sub>2</sub> F] <sup>-</sup> + BF <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-25.1	-27.5
(7) BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sub>2</sub> O → BF <sub>3</sub> (OH) <sup>-</sup> + F <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	124.4	150.9

<sup>44</sup>Adapted with permission from Voepel, P.; et al., *Cryst. Growth Des.* 2017, 17, 5586–5601. Copyright 2017 American Chemical Society.

These calculations show that, from a thermodynamic point of view, the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> can proceed in this way since the values for  $\Delta E$  and  $\Delta G$  are negative for all of the calculated reactions. It should be noted that the calculations were performed for a temperature of 370 K, compared to the here applied temperature (298 K). However, we believe that the sign and magnitude of the values in Table 2 are not severely different to  $T = 298$  K, as the entropic contribution  $\Delta S$  is moderate. Also, the peak at -79.8 ppm observed in the <sup>19</sup>F NMR spectrum (Figure 10a), which we relate to Ti–F bonds, supports the view that peaks at this position can be assigned to

a titanium complex with OH<sup>-</sup> and F<sup>-</sup> as ligand. Hence, the theoretical thermodynamic parameters (see Table 2) and NMR data suggest that the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> does not occur just by the action of water, but requires the presence of Ti compounds in the solution. Interestingly the values of  $\Delta E$  and  $\Delta G$  for hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> with water without TiCl<sub>4</sub> at 370 K are positive (see Table 2(7)). Therefore, from a thermodynamic point of view, the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> with water is not favored. This explains the high amount of BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, which is still present after heating a solution with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O for 4 h at 95 °C (see Figure 3).

As the main outcome with respect to elucidating the overall synthesis, the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> can already take place at room temperature, mediated by the Ti compound, i.e., surprisingly the heating step is not crucial to spur the release of fluorine from BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. In addition, the presence of the peak at -79.8 ppm proves that Ti(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>F<sub>y</sub> complexes are already present at room temperature, by systematically comparing the absence and presence of this signal in all measured solutions (see Table 3).

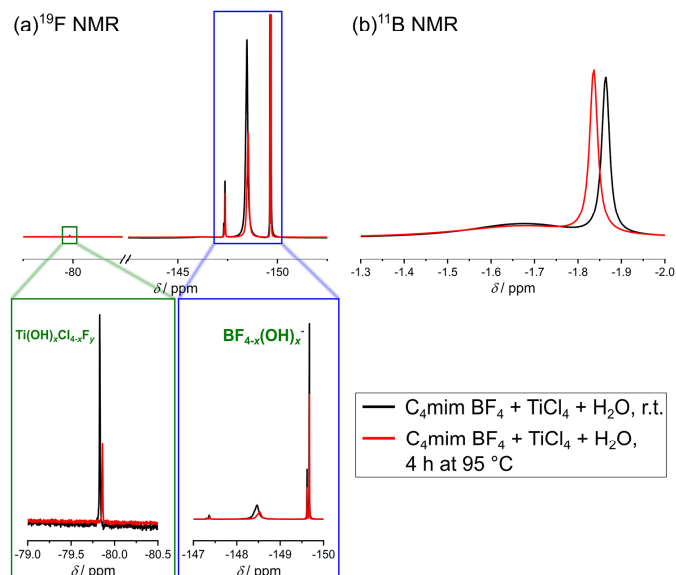
**Table 3. Summary of the Solutions in Which the Signal at Approximately -79.8 ppm (<sup>19</sup>F NMR) Was Detected and in Which It Was Absent<sup>a</sup>**

solution	peak at approx. -79.8 ppm? ( <sup>19</sup> F NMR)	does the solution contain a titanium species?	does the solution contain H <sub>2</sub> O/MeOH?
C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub>	no	no	no
C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	no	no	yes
C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> + TiCl <sub>4</sub>	no	yes	no
C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> + TiCl <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	yes (-79.83 ppm)	yes	yes
C <sub>4</sub> mim F + MeOH	no	no	yes
C <sub>4</sub> mim F + MeOH + TiCl <sub>4</sub>	yes (-79.85 ppm)	yes	yes
C <sub>4</sub> mim F + MeOH + TiCl <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	yes (-79.85 ppm)	yes	yes
C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> + TTIP + HCl	yes (-79.67 ppm)	yes	yes
C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> + TTIP + HCl + H <sub>2</sub> O	yes (-79.67 ppm)	yes	yes

<sup>a</sup>The presence/absence of this signal serves as proof for the presence of Ti(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>F<sub>y</sub> in the reaction solution (C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> + TiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) already at room temperature.

It is noticeable that the peak at approx. -79.8 ppm can be detected in solutions containing an IL (C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> or C<sub>4</sub>mim F), a titanium precursor (TiCl<sub>4</sub> or TTIP), and H<sub>2</sub>O/MeOH, which is a clear proof that the peak can be assigned to Ti(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>F<sub>y</sub> complexes (Ti(MeOH)<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>F<sub>y</sub> if only MeOH is present).

We now focus on unraveling the heating step, which is inevitable to obtain Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O. To tackle this question, the prepared reaction solution was heated up to 95 °C for 4 h (typical reaction time, see the Experimental Section) inside the NMR tube. After cooling down to room temperature, NMR spectra of the resulting solution were acquired. It should be noted that upon heating nanoparticles were formed, affecting the intensity of the NMR spectra. The



**Figure 11.** (a)  $^{19}\text{F}$  NMR and (b)  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  in a molar ratio of approximately 1:0.5:6.5. The solution was heated at  $95\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h, and after that, the solution was cooled down for the measurements. All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-}d_6$  was used as external standard. For  $^{11}\text{B}$  NMR measurements, boron trifluoride etherate was used as reference.

$^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (see Figure S12) prove that the IL cation is unaffected by the heating. Surprisingly, the  $^{19}\text{F}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR spectra (see Figure 11) were comparable to the spectra measured prior to the heating step. As already discussed above, the heating step does therefore not substantially initiate or accelerate the hydrolysis of  $\text{BF}_4^-$ . Instead, the treatment at  $95\text{ }^\circ\text{C}$  induces the formation of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}\cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$  nanoparticles out of the  $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y$  complexes, i.e., the condensation of single Ti-containing entities into the crystalline array by the release of water. As already mentioned it is not possible to confirm if there are still  $\text{Cl}^-$  units present in the Ti complex prior to the heating step. However, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TGA-MS) results of the finished product published in a previous study of our working group<sup>1f</sup> proved that no  $\text{Cl}^-$  is present within the product. Therefore, the remaining  $\text{Cl}^-$  must be released from the complex during the heating step.

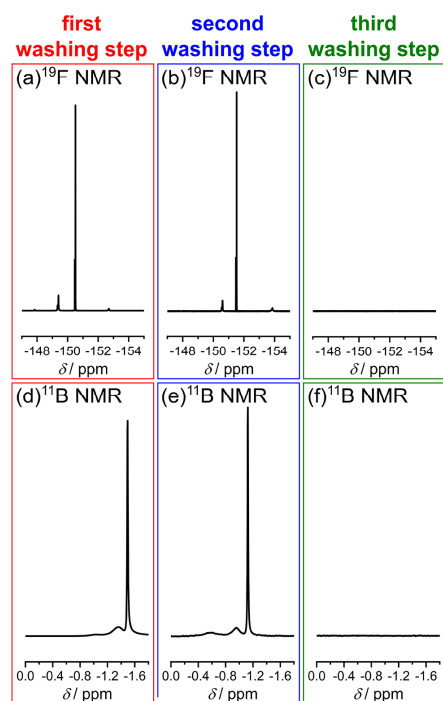
Another approach to peer into the details of the synthesis is the analysis of the hydrolysis products after the reaction, and therefore, we analyzed the solutions obtained within the washing step as part of the synthesis (see the Experimental Section). Thus, we performed three washing steps after the synthesis and measured the NMR spectra of the washing solutions. Figure 12 shows relevant parts of the  $^{19}\text{F}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR spectra, the full  $^{19}\text{F}$  NMR spectra and the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra can be found in the SI file (see Figures S13–S15). In the first and second washing steps, hydrolysis products of  $\text{BF}_4^-$  were detected, namely,  $\text{BF}_{4-x}(\text{OH})_x^-$ . It

was possible to observe the same signals in both washing steps, although in comparison the position of each signal is shifted. The shift can be explained by a different concentration of the respective species. In the third washing step, in contrast, these species were no longer detectable. Since the spectra of the first two washing steps are comparable to the measured spectra of the reaction (see Figure 11), we can conclude that the washing steps are crucial for the purification of the different products, but they do not influence the reaction itself.

## ■ SUMMARY AND CONCLUSIONS

In this work, we investigated the mechanism of an IL-based synthesis of the special fluorine-containing solid  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF}\cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$  possessing a peculiar hexagonal tungsten bronze (HTB)-type structure. The synthesis is puzzling with respect to the simplicity of the procedure generating such a distinct crystalline solid, involving simple “beaker chemistry”, just heating a solution of commonplace chemicals, namely, the simple ionic liquid  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ , and  $\text{H}_2\text{O}$ , as well as applying quite moderate temperature in the final heating step ( $95\text{ }^\circ\text{C}$ ). While previous studies had already indicated that the  $\text{BF}_4^-$  anion plays a vital role by releasing fluorine and thus generating F-containing Ti clusters, the first reaction steps and products in this solution were still a matter of discussion. In particular, it had remained unclear which reaction steps take place in the mixture already at room temperature and which reactions are spurred by heating at  $95\text{ }^\circ\text{C}$ .

Here, we peered into the birth of the first Ti complexes generated upon reaction with  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$  upon mixing



**Figure 12.** Washing steps of the produced nanoparticles. In each washing step, 2 mL of abs. EtOH was used. All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in DMSO-*d*<sub>6</sub> was used as external standard. For <sup>11</sup>B NMR measurements, boron trifluoride etherate was used as reference.

already at room temperature, by the help of <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B, and <sup>19</sup>F NMR spectroscopy measurements. For this purpose, we performed various NMR measurements of solutions with different, systematically varied compositions of the reactants. Surprisingly, in the first step of the reaction a complex containing TiCl<sub>4</sub> and BF<sub>4</sub><sup>−</sup> is formed, already upon mixing at room temperature. Advanced quantum chemical calculations showed that, for instance, a binary TiCl<sub>4</sub> complex, formed via side-linking by tetrafluoroborate and a TiCl<sub>4</sub> complex with one coordinated BF<sub>4</sub><sup>−</sup> unit are plausible and possible. <sup>19</sup>F NMR measurements performed on systematically varied solutions support these theoretical results in that the BF<sub>4</sub><sup>−</sup> ligand in such a complex is bound to titanium by a bridging fluorine atom: the bridging fluorine atom has a different shift range compared to the nonbridging fluorine atoms. This complexation is probably a crucial step for the synthesis, for instance, because it prevents the strong hydrolytic reaction between TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O, which needs to be addressed by further theoretical studies.

After the addition of H<sub>2</sub>O to the solution containing IL and TiCl<sub>4</sub>, the signal originating from isolated BF<sub>4</sub><sup>−</sup> units appeared again in the <sup>19</sup>F NMR spectrum, which shows that the complex

between TiCl<sub>4</sub> and BF<sub>4</sub><sup>−</sup> was destroyed, by forming Ti–O–bonds. In addition, a new peak at approximately −79.8 ppm (<sup>19</sup>F NMR spectrum) was detected, being attributable to a Ti(OH)<sub>*x*</sub>Cl<sub>4−*x*</sub>F<sub>*y*</sub> complex. Again, the systematic comparison of <sup>19</sup>F NMR spectra of different solutions provided ample evidence for this complex, as this peak is only detectable in solutions containing an IL, a titanium precursor, and H<sub>2</sub>O/MeOH (see Table 3). It is important to note that BF<sub>4</sub><sup>−</sup> does not undergo significant hydrolysis in H<sub>2</sub>O at room temperature. This finding is supported by positive Δ*G* values calculated for the reaction of BF<sub>4</sub><sup>−</sup> with water without TiCl<sub>4</sub> at 370 K (see Table 2). Hence, it is the presence of the Ti species that initiates the decomposition of the BF<sub>4</sub><sup>−</sup> anion already at room temperature.

The experimental proof for such single Ti(OH)<sub>*x*</sub>Cl<sub>4−*x*</sub>F<sub>*y*</sub> species being formed already at room temperature represents one of the major insights and advancements of this study, especially because it is difficult to predict the position of such signals even by advanced DFT methods. A further surprising result is thus the unexpected pronounced hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>−</sup> in the presence of Ti compounds, already at room temperature, while a mixture of C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O exhibits a comparably slow formation of fluoride ions. This faster hydrolysis at room temperature is thus due to the fact that it occurs through interactions between Ti(OH)<sub>*x*</sub> and BF<sub>4</sub><sup>−</sup> instead of interactions between H<sub>2</sub>O and BF<sub>4</sub><sup>−</sup>. Since the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>−</sup> therefore does not require the reaction temperature (95 °C), we conclude that the elevated temperature of 95 °C is only crucial for the condensation of the built Ti(OH)<sub>*x*</sub>Cl<sub>4−*x*</sub>F<sub>*y*</sub> complexes, to overcome the activation energy and thus to spur the formation of Ti–O–Ti bonds and H<sub>2</sub>O.

The crystal structure of Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O has been investigated in detail in a previous work of our working group.<sup>11</sup> With the help of XRD measurements and Rietveld refinements, it was proven that the crystal structure is built up of corner-sharing Ti(X)<sub>6</sub> octahedra (X = O, F) and that the fluorine atoms occupy the apical positions of the built octahedra. To obtain this apical occupation in the product, it is therefore necessary that the fluorine atoms are arranged in trans position in the built Ti(OH)<sub>*x*</sub>Cl<sub>4−*x*</sub>F<sub>*y*</sub> octahedra prior to the condensation step, as shown in Scheme 2. Based on these results, it is now possible to propose an adapted overall reaction mechanism for the investigated synthesis (see Scheme 2).

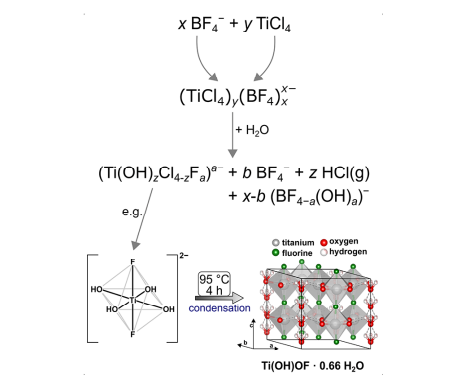
Hence, this study provides important insight into the first steps of the reaction, in particular, why the simple synthetic procedure is able to generate Ti(OH)OF·0.66H<sub>2</sub>O at moderate temperature, and to clarify the role of the IL: the IL provides fluorine in the form of the IL anion BF<sub>4</sub><sup>−</sup>, spurs the hydrolysis of BF<sub>4</sub><sup>−</sup> already at room temperature in the presence of Ti species, and, moreover, is able to provide a stable solution of the involved compounds as well as the formed Ti complexes. In the light of previous works using imidazolium-based ILs for the synthesis of metal oxides, it is therefore justified to say that there is a specific “IL effect” for this type of synthesis, which involves the hydrolysis of transition-metal compounds. Hence, our study might help to develop strategies to synthesize other transition-metal oxyfluorides under ambient conditions.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Synthesis Procedure.** All ILs used in this work were purchased from IoLiTec (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub>), purity: >99%, product code: IL-



Scheme 2. Schematic Illustration of the Investigated Reaction Mechanism



0012; 1-butyl-3-methylimidazolium fluoride methanol adduct ( $C_4\text{mim F}$ ), purity: 95% IL in methanol, product code CS-1608M), HCl,  $\text{TiCl}_4$ , and titanium isopropoxide (TTIP, purity: 97%, product code: 205273) were purchased from Merck. All chemicals were used without further purification or modification.

In a typical synthesis, 3.85 mmol of IL (870.2 mg of  $C_4\text{mim BF}_4$  or 609.2 mg of  $C_4\text{mim F}$ ) are heated up to 95 °C (80 °C for  $C_4\text{mim F}$ ) and mixed with 0.2 mL of  $\text{TiCl}_4$  (1.82 mmol). After stirring the yellow and transparent solution for at least 5 min, 0.45 mL (25 mmol) of  $\text{H}_2\text{O}$  was added dropwise (caution: heavy reaction of  $\text{TiCl}_4$  with water under the release of HCl and potentially also HF). The solution was heated for 4 h at 95 °C (24 h at 80 °C for reactions with  $C_4\text{mim F}$ ). After a few minutes, it was possible to observe an increasing opacity of the reaction solution, indicating the formation of nanoparticles inside of the solution. The built nanoparticles were washed four times with technical ethanol and dried after the reaction suspension was cooled down. To prove that the received product is composed of  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , we performed XRD measurements and Rietveld refinements of the synthesis product in the past.<sup>12</sup> The results of these measurements can be found in the SI (see Figure S1 and Table S1). The single steps of this synthesis are documented by corresponding photographic images in the Supporting Information of ref 9.

In this work, we focus mainly on the interaction of different reactants. Therefore, solutions containing mixtures of different reactants, in the same ratio used in the described typical synthesis, were produced and NMR spectra were measured of these solutions (see Scheme 1).

**Synthesis with TTIP.** In a typical synthesis, 870.2 mg of  $C_4\text{mim BF}_4$  (3.85 mmol), 0.518 mL of TTIP (purity: 97%, 1.7 mmol), and 0.67 mL of conc.  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  (37% solution, 21.87 mmol) were mixed at 95 °C. After stirring for at least 5 min, 0.45 mL of  $\text{H}_2\text{O}$  (25 mmol) was added to the solution and the solution was heated for 4 h at 95 °C. After a few minutes, we observed an increasing opacity of the reaction solution, indicating the formation of nanoparticles inside of the solution. The nanoparticles were washed four times with technical

ethanol and dried after the reaction suspension was cooled down.

**Preparation of NMR Samples.** For the NMR measurements, a solution of 0.1 M trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-}d_6$  was used as standard.<sup>25</sup> To avoid interaction of the standard with the analyte, which could possibly distort the results, the analyte was sealed into a small capillary, which was then placed inside of an NMR tube. Figure S16 shows a schematic illustration of the prepared NMR samples. For some samples, it was not possible to use the 0.1 M TFA-in- $\text{DMSO-}d_6$  solution as a standard since the peak intensity of the compounds was too low (e.g., Figure 8). In these cases, pure  $\text{DMSO-}d_6$  was used inside of the capillary and trichlorofluoromethane was used as a standard for the  $^{19}\text{F}$  NMR measurements.

**Instrumental Settings.** The NMR spectra were measured with a Bruker Avance III 400 MHz HD and a Bruker Avance II 400 MHz spectrometer. All spectra were measured with 400 MHz at 298 K. The chemical shifts  $\delta$  are reported in parts per million (ppm) relative to the solvent signal of  $\text{DMSO-}d_6$  ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR measurements) or the solvent signal of the 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-}d_6$  solution ( $^{19}\text{F}$  NMR measurements, the shift of this external standard solution was reported in the literature).<sup>25</sup> For  $^{11}\text{B}$  NMR measurements, boron trifluoride etherate was used as reference. The coupling constants  $J$  for  $^1\text{H}$  NMR measurements can be found in the SI.

#### Computational Details: Static Quantum Chemical Calculations.

The starting geometries of the structures to be investigated were initially built using the software package MOL DEN (version 5.4).<sup>29</sup> Subsequently, all quantum chemical calculations were performed using the ORCA 4.0 program.<sup>30</sup> The geometry-optimized structures were performed using the B3LYP functional<sup>31–33</sup> and the def2-TZVPP basis set.<sup>34</sup> Tight convergence criteria were applied for the SCF cycle and geometry optimization. To verify if the obtained structures were ground states, it was ensured that the Hessian did not have negative eigenvalues for minima. To take into account the solvation effects, approximations were performed with the conduction-like polarizable continuum model (CPCM), which is also possible with the ORCA program with the functional and basis sets mentioned above. A dielectric constant of 38.3 was used, which reflects well the mixture of water and  $C_4\text{mim}$ -based ionic liquids.

The experimentally obtained results are compared not only with static DFT calculations but also with the results of theoretical investigations of so-called ab initio molecular dynamic (AIMD) simulations previously published.<sup>19</sup> The more detailed description, explanation, and setup, as well as the procedure of these are explained in detail in this recent publication.<sup>19</sup> The compositions of the simulation boxes reflect the compositions of the used reaction mixtures.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c06534>.

XRD spectra, results of Rietveld refinement, scheme with all measured solutions, additional NMR spectra, list of all peaks measured in different NMR spectra, coupling constants  $J$  for  $^1\text{H}$  NMR measurements, structural formula of two reference materials, results of quantum

chemical calculations, and xyz coordinates of the optimized structures (PDI)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Bernd M. Smarsly – Institute of Physical Chemistry, Justus Liebig University, D-35392 Giessen, Germany; Center of Materials Research, Justus Liebig University, D-35392 Giessen, Germany; [orcid.org/0000-0001-8452-2663](https://orcid.org/0000-0001-8452-2663); Phone: +49 641 99 34590; Email: [Bernd.Smarsly@phys.chemie.uni-giessen.de](mailto:Bernd.Smarsly@phys.chemie.uni-giessen.de); Fax: +49 641 99 34599

### Authors

Melanie Sieland – Institute of Physical Chemistry, Justus Liebig University, D-35392 Giessen, Germany

Manuel Schenker – Institute of Physical Chemistry, Justus Liebig University, D-35392 Giessen, Germany

Lars Esser – Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, D-53115 Bonn, Germany

Barbara Kirchner – Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, D-53115 Bonn, Germany; [orcid.org/0000-0001-8843-7132](https://orcid.org/0000-0001-8843-7132)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acsomega.1c06534>

### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript. M. Sieland performed experimental chemical work (lead), data analysis (lead), interpretation (equal), and manuscript composition (equal). M. Schenker conducted experimental chemical work (support), data analysis (equal), and interpretation (equal). B. M. Smarsly contributed to project idea (equal), interpretation (equal), and manuscript composition (equal). L. Esser performed theoretical modeling/simulation (lead), interpretation (equal), and manuscript composition (equal). B. Kirchner contributed to project idea (equal), theoretical modeling/simulation (support), interpretation (support), and manuscript composition (equal).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors kindly acknowledge the DFG for funding within the priority program SPP1708 and strong support of the Center of Materials Research (ZfM/LaMa, Giessen) and the GRK 2204. Additionally, they thank the institute of organic chemistry and Dr. Heike Hausmann for the measurement of the NMR samples.

## ABBREVIATIONS

AIMD, ab initio molecular dynamic; C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub>, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; C<sub>4</sub>mim F, 1-butyl-3-methylimidazolium fluoride; C<sub>6</sub>mim Cl, 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride; CPCM, conductor-like polarizable continuum model; DEME BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate; DFT, density functional theory; DMSO-d<sub>6</sub>, dimethyl sulfoxide-d<sub>6</sub>; HTB, hexagonal tungsten bronze; IL, ionic liquid; NMR, nuclear

magnetic resonance; ppm, parts per million; RDFs, radial distribution functions; TFA, trifluoroacetic acid; TGA-MS, thermogravimetric analysis-mass spectrometry; TTIP, titanium isopropoxide; XPS, X-ray photoelectron spectroscopy; XRD, X-ray diffraction

## REFERENCES

- (1) Goharshadi, E. K.; Ding, Y.; Jorabchi, M. N.; Nancarrow, P. Ultrasound-assisted green synthesis of nanocrystalline ZnO in the ionic liquid [hmim][NTf<sub>2</sub>]. *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 120–123.
- (2) Yu, N.; Gong, L.; Song, H.; Liu, Y.; Yin, D. Ionic liquid of [Bmim]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> for the preparation of hierarchical nanostructured rutile titania. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 799–803.
- (3) Kaper, H.; Endres, F.; Djerdj, I.; Antonietti, M.; Smarsly, B. M.; Maier, J.; Hu, Y.-S. Direct Low-Temperature Synthesis of Rutile Nanostructures in Ionic Liquids. *Small* **2007**, *3*, 1753–1763.
- (4) Rodríguez-Cabo, B.; Rodil, E.; Soto, A.; Arce, A. Preparation of metal oxide nanoparticles in ionic liquid medium. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, No. 939.
- (5) de los Rios, A. P.; Irabien, A.; Hollmann, F.; Fernández, F. J. H. Ionic Liquids: Green Solvents for Chemical Processing. *J. Chem.* **2013**, *2013*, No. 402172.
- (6) Kaper, H.; Sallard, S.; Djerdj, I.; Antonietti, M.; Smarsly, B. M. Toward a Low-Temperature Sol-Gel Synthesis of TiO<sub>2</sub>(B) Using Mixtures of Surfactants and Ionic Liquids. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3502–3510.
- (7) Wessel, C.; Zhao, L.; Urban, S.; Ostermann, R.; Djerdj, I.; Smarsly, B. M.; Chen, L.; Hu, Y.-S.; Sallard, S. Ionic-Liquid Synthesis Route of TiO<sub>2</sub>(B) Nanoparticles for Functionalized Materials. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 775–779.
- (8) Marchand, R.; Brohan, L.; Tournoux, M. TiO<sub>2</sub>(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1129–1133.
- (9) Voepel, P.; Seitz, C.; Waack, J. M.; Zahn, S.; Leichtweiß, T.; Zaichenko, A.; Mollenhauer, D.; Amenitsch, H.; Voggenreiter, M.; Polarz, S.; Smarsly, B. M. Peering into the Mechanism of Low-Temperature Synthesis of Bronze-type TiO<sub>2</sub> in Ionic Liquids. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 5586–5601.
- (10) Li, B.; Gao, Z.; Wang, D.; Hao, Q.; Wang, Y.; Wang, Y.; Tang, K. One-Step Synthesis of Titanium Oxyhydroxy-Fluoride Rods and Research on the Electrochemical Performance for Lithium-ion Batteries and Sodium-ion Batteries. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, No. 409.
- (11) Voepel, P.; Sieland, M.; Yue, J.; Djerdj, I.; Smarsly, B. M. Ionic liquid-mediated low-temperature formation of hexagonal titanium-oxyhydroxyfluoride particles. *CrystEngComm* **2020**, *22*, 1568–1576.
- (12) Sieland, M.; Camus-Genot, V.; Djerdj, I.; Smarsly, B. M. Synthesis of Ti(OH)OF · 0.66 H<sub>2</sub>O in Imidazolium-based Ionic Liquids. *ChemistryOpen* **2021**, *10*, 181–188.
- (13) Butler, B. J.; Thomas, D. S.; Hook, J. M.; Harper, J. B. NMR spectroscopy to follow reaction progress in ionic liquids. *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 423–428.
- (14) Saihara, K.; Yoshimura, Y.; Fujimoto, H.; Shimizu, A. Detrimental effect of glass sample tubes on investigations of BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-based room temperature ionic liquid–water mixtures. *J. Mol. Liq.* **2016**, *219*, 493–496.
- (15) Lin, H.; de Oliveira, P. W.; Huch, V.; Veith, M. Hydroxometalates from Anion Exchange Reactions of [BE<sub>4</sub>]<sup>-</sup> based Ionic Liquids: Formation of [M(OH)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (M = Ti, Zr) and [Zr(OH)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6518–6523.
- (16) Giernoth, R.; Bröhl, A.; Brehm, M.; Lingscheid, Y. Interactions in ionic liquids probed by in situ NMR spectroscopy. *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 55–58.
- (17) Falcone, R. D.; Baruah, B.; Gaidamauskas, E.; Rithner, C. D.; Correa, N. M.; Silber, J. J.; Crans, D. C.; Levinger, N. E. Layered structure of room-temperature ionic liquids in microemulsions by multinuclear NMR spectroscopic studies. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6837–6846.

- (18) Pyykkö, P. Year-2008 nuclear quadrupole moments. *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 1965–1974.
- (19) Esser, L.; Macchieraldo, R.; Elfgén, R.; Sieland, M.; Smarsly, B. M.; Kirchner, B.  $\text{TiCl}_4$  Dissolved in Ionic Liquid Mixtures from ab Initio Molecular Dynamics Simulations. *Molecules* **2020**, *26*, No. 79.
- (20) Freire, M. G.; Neves, C. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P.; Fernandes, A. M. Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3744–3749.
- (21) Wang, T.-H.; Navarrete-López, A. M.; Li, S.; Dixon, D. A.; Gole, J. L. Hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$ : Initial Steps in the Production of  $\text{TiO}_2$ . *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7561–7570.
- (22) Balz, R.; Brändle, U.; Kämmerer, E.; Köhlein, D.; Lutz, O.; Nolle, A.  $^{11}\text{B}$  and  $^{10}\text{B}$  NMR Investigations in Aqueous Solutions. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1986**, *41*, 737–742.
- (23) Nöth, H.; Wrackmeyer, B. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*; NMR Basic Principles and Progress; Springer: Berlin, 1978; Vol. 14.
- (24) Webb, S. P.; Gordon, M. S. Intermolecular Self-Interactions of the Titanium Tetrahalides  $\text{TiX}_4$  (X = F, Cl, Br). *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2552–2560.
- (25) Rosenau, C. P.; Jelier, B. J.; Gossert, A. D.; Togni, A. Exposing the Origins of Irreproducibility in Fluorine NMR Spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9528–9533.
- (26) Assaf, E.; Schoemaeker, C.; Vereecken, L.; Fittschen, C. The reaction of fluorine atoms with methanol: yield of  $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$  and rate constant of the reactions  $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 10660–10670.
- (27) Appel, M.; Beck, W. Metallorganische Lewis-Säuren - Nachweis des dynamischen Verhaltens des koordinierten Tetrafluoroborat-Liganden in  $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R},\text{P})\text{MoFBF}_3$  mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, C1–C4.
- (28) Cop, P.; Kitano, S.; Niinuma, K.; Smarsly, B. M.; Kozuka, H. In-plane stress development in mesoporous thin films. *Nanoscale* **2018**, *10*, 7002–7015.
- (29) Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123–134.
- (30) Neese, F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- (31) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (32) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (33) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (34) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

## Recommended by ACS

### In Situ XAFS Study of a Modified TS-1 Framework for Carbonyl Formation

Luke Harvey, Michael Stockenhuber, et al.

III.Y.23.30D1  
THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C

READ 

### Olefin Epoxidation Catalyzed by Titanium–Salalen Complexes: Synergistic $\text{H}_2\text{O}_2$ Activation by Dinuclear Ti Sites, Ligand II-Bonding, and $\pi$ -Acidity

Hauke Engler, Albrecht Berkessel, et al.

FEBRUARY 25, 2021  
ACS CATALYSIS

READ 

### Oxide-Supported Titanium Catalysts: Structure–Activity Relationship in Heterogeneous Catalysis, with the Choice of Support as a Key Step

Cherif Larabi, Aimery De Mallmann, et al.

DECEMBER 10, 2020  
ORGANOMETALLICS

READ 

### Modeling the Structural Heterogeneity of Vicinal Silanols and Its Effects on $\text{TiCl}_4$ Grafting onto Amorphous Silica

Salman A. Khan, Baron Peters, et al.

APRIL 24, 2022  
CHEMISTRY OF MATERIALS

READ 

Get More Suggestions >

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weite Teile des Reaktionsmechanismus einer IL-basierten Synthese von  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$  aufgeklärt. Abbildung 14 fasst die im Rahmen dieser Dissertation erhaltenen Ergebnisse zusammen.

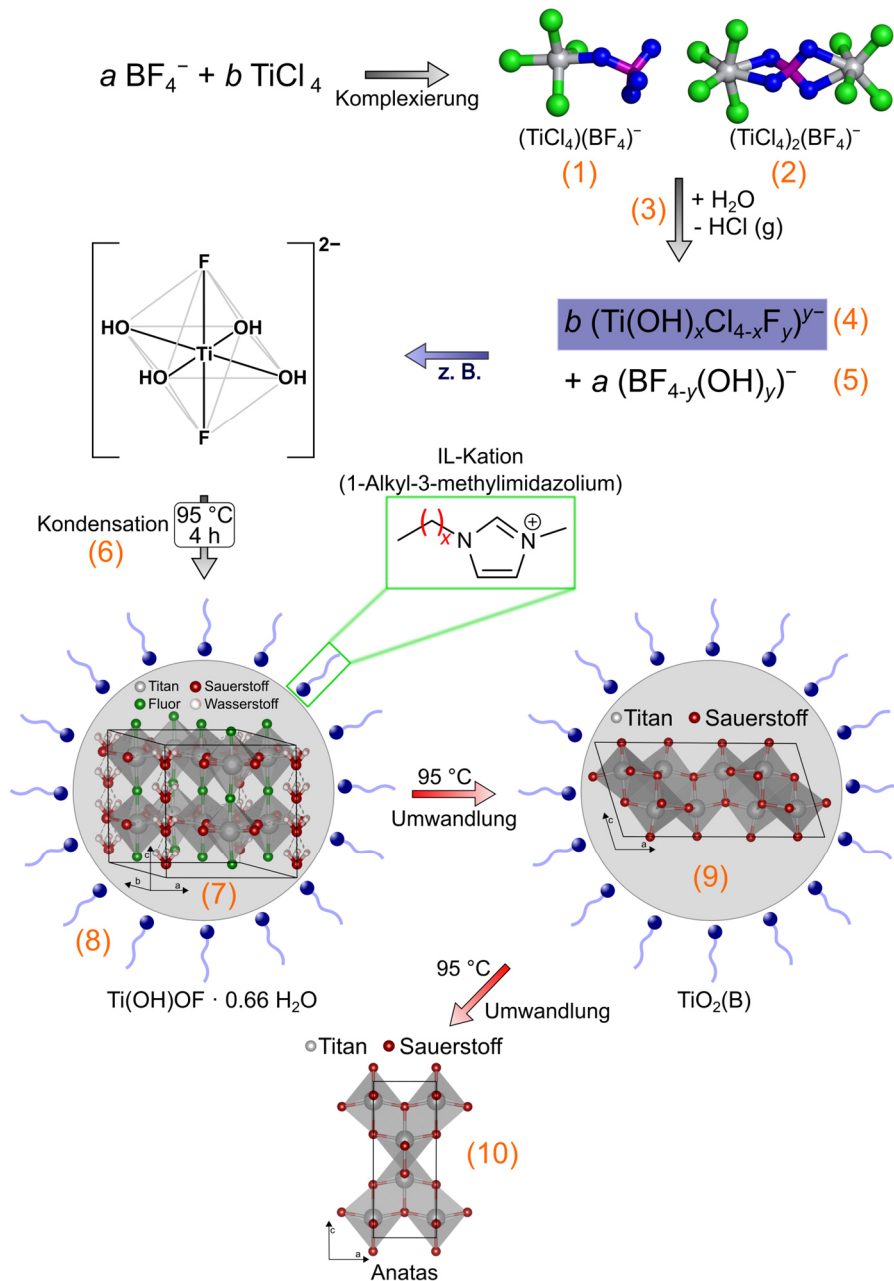


Abbildung 14. Reaktionsmechanismus der IL-basierten Synthese von  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$ .

Mit der Hilfe von NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich im ersten Schritt der Synthese bei Raumtemperatur Komplexe zwischen  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{BF}_4^-$  ausbilden. Quantenchemische Berechnungen haben dabei gezeigt, dass zwei unterschiedliche Komplexe ausgebildet werden können, ein  $\text{TiCl}_4$ -Komplex mit einer angebondenen  $\text{BF}_4^-$ -Einheit (1) (die Nummerierung in diesem Absatz bezieht sich auf die Nummerierung in Abbildung 14) und ein binärer Komplex, bei dem zwei  $\text{TiCl}_4$  Einheiten über  $\text{BF}_4^-$  verknüpft sind (2). Die gebildeten Komplexe sind entscheidend für eine erfolgreiche Synthese, da durch sie unter anderem die Reaktivität von  $\text{TiCl}_4$  verändert wird. Bei  $\text{TiCl}_4$  handelt es sich um eine sehr reaktive Verbindung, die bei Kontakt mit Wasser sofort stark exotherm, unter Bildung von  $\text{TiO}_2$ , hydrolysiert.<sup>76</sup> Folglich müsste bei der Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung (3) sofort  $\text{TiO}_2$  ausfallen. Dies ist allerdings nicht der Fall, da durch die vorhandenen Komplexe die Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  unterdrückt wird, stattdessen bildet sich ein  $(\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y)^{y-}$ -Komplex (4) aus. Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass in diesem Schritt  $\text{BF}_4^-$  wieder freigesetzt wird. Ein entscheidender Schritt der vorliegenden Synthese ist die Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$ , da dadurch das zur Bildung der Produkte benötigte  $\text{F}^-$  freigesetzt wird. Quantenchemische Berechnungen haben gezeigt, dass die Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei 370 K thermodynamisch ungünstig ist ( $\Delta E, \Delta G > 0$ )<sup>3</sup>, was erklärt, warum die Hydrolyse bei Raumtemperatur nicht und bei 95 °C (368,15 K) nur sehr langsam abläuft. Interessanterweise war es allerdings möglich, nach der Zugabe von Wasser zu der IL/ $\text{TiCl}_4$ -Lösung (3) Hydrolyseprodukte von  $\text{BF}_4^-$  (5) schon bei Raumtemperatur nachzuweisen. Dies zeigt, dass durch die vorhandenen Interaktionen innerhalb der Lösung nicht nur die Reaktivität von  $\text{TiCl}_4$ , sondern auch gleichzeitig die Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$  beeinflusst wird, wodurch diese schon bei Raumtemperatur ablaufen kann. Folglich wird die Reaktionstemperatur von 95 °C nur für die Kondensation (6) der gebildeten  $(\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y)^{y-}$ -Komplexe benötigt und nicht wie ursprünglich angenommen für die Hydrolyse von  $\text{BF}_4^-$ . Nach der Kondensation des Komplexes wird beispielsweise die HTB-Verbindung  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$  (7) erhalten. Welche Verbindung in dem Kondensationsschritt entsteht, wird einerseits durch den  $\text{F}^-$  Gehalt der Lösung<sup>3</sup> (und folglich der Anzahl an gebundenen  $\text{F}^-$  Einheiten in  $(\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}\text{F}_y)^{y-}$ -Komplexen) und andererseits durch die verwendeten IL-Kationen bestimmt. XRD-Messungen, welche mit Rietveld-Verfeinerungen ausgewertet wurden, haben gezeigt, dass während der Reaktion bei 95 °C eine Umwandlung von  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$  (7) zu  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (9) und nach längerer Reaktionszeit zur thermodynamisch stabilsten  $\text{TiO}_2$ -Modifikation Anatas (10)

stattfindet. Die vorhandene Umwandlung ist dabei langsamer, wenn IL-Kationen mit längeren Alkyl-Seitenketten verwendet werden. Der Grund hierfür ist, dass sich die polaren Imidazolium-Gruppen der IL an der Oberfläche der gebildeten Nanopartikel anordnen (8), wodurch diese abgeschirmt und als Folge daraus stabilisiert werden. Je größer die Alkyl-Seitenkette der IL-Kationen, desto stärker ausgeprägt ist diese Abschirmung, was letztendlich zu einer langsameren Umwandlung führt. Die IL agiert somit als eine grenzflächenaktive Substanz, die dazu in der Lage ist das gewünschte Produkt zu stabilisieren.

Es war bisher nicht möglich, mit der vorgestellten Standardsynthese (mit  $C_4mim\ BF_4$ ,  $TiCl_4$  und  $H_2O$  als Edukten) phasenreines  $Ti(OH)OF \cdot 0,66\ H_2O$  herzustellen. Dies wäre allerdings wichtig für zukünftige Anwendungen, beispielsweise als Elektrodenmaterial in Batterien. Aus diesem Grund sollte die Synthese in Zukunft hinsichtlich der Phasenreinheit weiter optimiert werden. Dabei können verschiedene Ansätze verfolgt werden:

- Die Ergebnisse aus Kapitel 3.2 haben gezeigt, dass während der Synthese eine Umwandlung von  $Ti(OH)OF \cdot 0,66\ H_2O$  zu  $TiO_2(B)$  stattfindet. Diese Umwandlung ist der Grund, warum es bisher nicht möglich war ein phasenreines Produkt zu erhalten. Der Mechanismus der Umwandlung wurde zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht aufgeklärt und sollte deshalb in Zukunft, zum Beispiel mit weiterführenden theoretischen Berechnungen, weiter untersucht werden. Durch ein besseres Verständnis der Umwandlung sollte es möglich sein, die Synthesebedingungen so zu adaptieren, dass die Umwandlung verlangsamt oder im Idealfall komplett unterdrückt wird, wodurch ein phasenreines Produkt erhalten werden kann.
- Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist die Verwendung eines anderen  $TiO_2$ -Präkursors, ein möglicher Kandidat ist Tetraisopropyltitanat (TIPT). Im Rahmen der dritten Publikation (Kapitel 3.3) wurde diese Verbindung bereits erfolgreich verwendet und es wurde durch NMR-Messungen gezeigt, dass sich während der Reaktion ähnliche Komplexe wie bei der Reaktion mit  $TiCl_4$  ausbilden. Die Reaktion läuft folglich trotz eines anderen Präkursors nach dem gleichen Reaktionsmechanismus ab. Das Diffraktogramm des Produktes, welches nach 4 h Reaktionszeit gemessen wurde, zeigte, dass  $Ti(OH)OF \cdot 0,66\ H_2O$  hergestellt wurde und gleichzeitig nur geringe Mengen an  $TiO_2(B)$  entstanden sind (siehe

Abbildung S3 in Kapitel 6.6). Da im Vergleich zur Standardsynthese weniger  $\text{TiO}_2(\text{B})$  nach gleicher Reaktionszeit vorhanden war, kann davon ausgegangen werden, dass durch den anderen Präkursor die Synthese entweder allgemein langsamer abläuft, oder eine zusätzliche Stabilisierung der gebildeten NP durch TIPT vorhanden ist. Welche Theorie zutrifft, wurde bisher noch nicht geklärt und sollte deshalb in Zukunft weiter untersucht werden. Um die Geschwindigkeit der Reaktion zu untersuchen, könnten zum Beispiel zeitabhängige XRD-Messungen mit anschließenden Rietveld-Verfeinerungen, *in situ* SAXS-Messungen und *in situ* NMR-Messungen angefertigt werden. Die räumliche Anordnung der Edukte in der Reaktionslösung kann mit weiterführenden quantenchemischen Berechnungen, zum Beispiel AIMD-Simulationen, simuliert werden. Durch Kenntnis der räumlichen Anordnung lässt sich darauf schließen, ob sich Teile von TIPT während der Reaktion an der Oberfläche der gebildeten NP anordnen und diese eventuell dadurch stabilisiert werden. Durch die Kombination der unterschiedlichen Analysemethoden sollte es somit möglich sein zu beantworten, welche der vorhandenen Theorien zutrifft (bzw. ob eine Kombination der beiden Theorien vorliegt) und letztendlich die Synthesebedingungen so anzupassen, dass phasenreines  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$  hergestellt werden kann.

Neben der Herstellung von phasenreinem Produkt könnte die Verwendung anderer  $\text{TiO}_2$ -Präkursoren das Verständnis der Synthese weiter vertiefen und sollte deshalb in Zukunft weiter verfolgt werden. Ein möglicher Präkursor ist dabei  $[\text{NH}_4][\text{TiF}_6]$ , mit dessen Hilfe gezeigt werden könnte, wie die Synthese beeinflusst wird, wenn während der Reaktion schon zu Beginn Ti-Komplexe mit  $\text{F}^-$  vorhanden sind. Dazu sollten neben XRD-Messungen auch NMR-Messungen zu verschiedenen Syntheszeitpunkten angefertigt werden.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde gezeigt, dass sich während der Reaktion unterschiedliche Komplexe zwischen IL-Anion und  $\text{TiO}_2$ -Präkursor ausbilden. Diese Art von Komplexen ist bisher relativ unbekannt und sollte deshalb in Zukunft weiter untersucht werden. Es könnte beispielsweise interessant sein, mit NMR-Messungen zu überprüfen, ob sich diese Komplexe auch zwischen anderen typischen Metalloxidpräkursoren (z.B. Zirkonium(IV)-propoxid) und IL-Anionen ausbilden. Falls dies der Fall ist könnte dadurch die Möglichkeit eröffnet werden, die vorgestellte Synthese in Zukunft für andere Metalloxide zu adaptieren.

## 5. Literaturverzeichnis

- (1) M. Zhang; T. Chen; Y. Wang. *RSC Adv.* **2017**, 7 (83), 52755–52761. DOI: 10.1039/c7ra11515f.
- (2) T. P. Feist; P. K. Davies. *J. Solid State Chem.* **1992**, 101 (2), 275–295. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90184-W.
- (3) P. Voepel; C. Seitz; J. M. Waack; S. Zahn; T. Leichtweiß; A. Zaichenko; D. Mollenhauer; H. Amenitsch; M. Voggenreiter; S. Polarz; B. M. Smarsly. *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17 (10), 5586–5601. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01231.
- (4) Z. Liu; Y. G. Andreev; A. Robert Armstrong; S. Brutti; Y. Ren; P. G. Bruce. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **2013**, 23 (3), 235–244. DOI: 10.1016/j.pnsc.2013.05.001.
- (5) B. Li; Z. Gao; D. Wang; Q. Hao; Y. Wang; Y. Wang; K. Tang. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, 10 (1), 409. DOI: 10.1186/s11671-015-1120-z.
- (6) A. Demourgues; N. Penin; D. Dambournet; R. Clarenc; A. Tressaud; E. Durand. *J. Fluorine Chem.* **2012**, 134, 35–43. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.02.006.
- (7) P. Hultén; J. Höjer; U. Ludwigs; A. Janson. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* **2004**, 42 (4), 355–361. DOI: 10.1081/CLT-120039541.
- (8) J. Łuczak; M. Paszkiewicz; A. Krukowska; A. Malankowska; A. Zaleska-Medynska. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, 230, 13–28. DOI: 10.1016/j.cis.2015.08.006.
- (9) Z. Tshemese; S. C. Masikane; S. Mlowe; N. Revaprasadu. Progress in Green Solvents for the Stabilisation of Nanomaterials: Imidazolium Based Ionic Liquids. In *Recent Advances in Ionic Liquids*; M. M. Rahman, Ed.; InTech, **2018**. DOI: 10.5772/intechopen.80062.
- (10) K.N. Marsh; J.A. Boxall; R. Lichtenthaler. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 219 (1), 93–98. DOI: 10.1016/j.fluid.2004.02.003.
- (11) P. Walden. *Bull. Russ. Acad. Sci.* **1914**, 405–422.
- (12) F. H. Hurley; T. P. Wier. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98 (5), 203. DOI: 10.1149/1.2778132.



- (13) T. Welton. *Biophys. Rev.* **2018**, *10* (3), 691–706. DOI: 10.1007/s12551-018-0419-2.
- (14) E. Jónsson. *Energy Storage Mater.* **2020**, *25*, 827–835. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.08.030.
- (15) N. L. Mai; K. Ahn; Y.-M. Koo. *Process Biochem.* **2014**, *49* (5), 872–881. DOI: 10.1016/j.procbio.2014.01.016.
- (16) T. L. Greaves; C. J. Drummond. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (1), 206–237. DOI: 10.1021/cr068040u.
- (17) J. P. Hallett; T. Welton. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (5), 3508–3576. DOI: 10.1021/cr1003248.
- (18) T. Vogl; P. Goodrich; J. Jacquemin; S. Passerini; A. Balducci. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (16), 8525–8533. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01945.
- (19) J. Flieger; M. Flieger. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21* (17), 6267. DOI: 10.3390/ijms21176267.
- (20) A. R. P. Gonçalves; X. Paredes; A. F. Cristino; F. J. V. Santos; C. S. G. P. Queirós. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22* (11), 5612. DOI: 10.3390/ijms22115612.
- (21) S. T. Handy; M. Okello. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (5), 1915–1918. DOI: 10.1021/jo0480850.
- (22) R. D. Rogers; K. R. Seddon. *Science* **2003**, *302* (5646), 792–793. DOI: 10.1126/science.1090313.
- (23) Sigma-Aldrich. *ChemFiles* **2005**, *5* (6),  
[https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/marketing/global/documents/227/670/al\\_chemfile\\_v5\\_n6.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/marketing/global/documents/227/670/al_chemfile_v5_n6.pdf) (letzter Zugriff: 08.09.21, 14:39 Uhr).
- (24) S. Zhang; N. Sun; X. He; X. Lu; X. Zhang. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35* (4), 1475–1517. DOI: 10.1063/1.2204959.
- (25) P. Wasserscheid; T. Welton. *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd, completely rev. and enl. ed.; Wiley, **2007**. DOI: 10.1002/9783527621194.
- (26) P. Wasserscheid; W. Keim. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (21), 3772–3789. DOI: 10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772:aid-anie3772>3.0.co;2-5.

- (27) K. N. Marsh; A. Deev; A. C.-T. Wu; E. Tran; A. Klamt. *Korean J. Chem. Eng.* **2002**, *19* (3), 357–362. DOI: 10.1007/BF02697140.
- (28) S. Aparicio; M. Atilhan; F. Karadas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (20), 9580–9595. DOI: 10.1021/ie101441s.
- (29) Z. He; P. Alexandridis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (28), 18238–18261. DOI: 10.1039/C5CP01620G.
- (30) L. M. Diamante; T. Lan. *J. Food Process.* **2014**, *2014*, 1–6. DOI: 10.1155/2014/234583.
- (31) F. Endres; S. Zein El Abedin. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (18), 2101–2116. DOI: 10.1039/B600519P.
- (32) J. Fuller; R. T. Carlin; R. A. Osteryoung. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (11), 3881–3886. DOI: 10.1149/1.1838106.
- (33) K. R. Seddon; A. Stark; M.-J. Torres. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72* (12), 2275–2287. DOI: 10.1351/pac200072122275.
- (34) B. Bakthavatchalam; K. Habib; R. Saidur; K. Irshad; O. A. Hussein. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2020**, *863*, 12026. DOI: 10.1088/1757-899X/863/1/012026.
- (35) J. Dupont; J. D. Scholten. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1780–1804. DOI: 10.1039/B822551F.
- (36) J. Dupont. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15* (3), 341–350. DOI: 10.1590/S0103-50532004000300002.
- (37) A. García-Saiz; I. de Pedro; O. Vallcorba; P. Migowski; I. Hernández; L. Fernández Barquin; I. Abrahams; M. Motevalli; J. Dupont; J. A. Gonzalez; J. R. Fernández. *RSC Adv.* **2015**, *5* (75), 60835–60848. DOI: 10.1039/C5RA05723J.
- (38) A. A. Fannin; L. A. King; J. A. Levisky; J. S. Wilkes. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (12), 2609–2614. DOI: 10.1021/j150656a037.
- (39) J. S. Wilkes; J. S. Frye; G. F. Reynolds. *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (26), 3870–3872. DOI: 10.1021/ic00168a011.

- (40) S. Hayashi; R. Ozawa; H.-o. Hamaguchi. *Chem. Lett.* **2003**, 32 (6), 498–499. DOI: 10.1246/cl.2003.498.
- (41) A.'a. Abdul-Sada; A. Elaiwi; A. Greenway; K. Seddon. *Eur. J. Mass Spectrom.* **1997**, 3 (1), 245–247. DOI: 10.1255/ejms.18.
- (42) C. S. Consorti; P. A. Z. Suarez; R. F. de Souza; R. A. Burrow; D. H. Farrar; A. J. Lough; W. Loh; L. H. M. Da Silva; J. Dupont. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (10), 4341–4349. DOI: 10.1021/jp0452709.
- (43) T. Welton. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (8), 2071–2084. DOI: 10.1021/cr980032t.
- (44) E. R. Cooper; C. D. Andrews; P. S. Wheatley; P. B. Webb; P. Wormald; R. E. Morris. *Nature* **2004**, 430 (7003), 1012–1016. DOI: 10.1038/nature02860.
- (45) B. Rodríguez-Cabo; E. Rodil; A. Soto; A. Arce. *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14 (7), 1–10. DOI: 10.1007/s11051-012-0939-9.
- (46) M. Voggenreiter; P. Vöpel; B. Smarsly; S. Polarz. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643 (1), 93–100. DOI: 10.1002/zaac.201600341.
- (47) T. Nakashima; N. Kimizuka. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (21), 6386–6387. DOI: 10.1021/ja034954b.
- (48) P. Voepel; B. M. Smarsly. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643 (1), 3–13. DOI: 10.1002/zaac.201600394.
- (49) Y. Zhou; M. Antonietti. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (49), 14960–14961. DOI: 10.1021/ja0380998.
- (50) H. Kaper; F. Endres; I. Djerdj; M. Antonietti; B. M. Smarsly; J. Maier; Y.-S. Hu. *Small* **2007**, 3 (10), 1753–1763. DOI: 10.1002/smll.200700138.
- (51) H. Kaper; S. Sallard; I. Djerdj; M. Antonietti; B. M. Smarsly. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (11), 3502–3510. DOI: 10.1021/cm100627g.
- (52) C. Wessel; L. Zhao; S. Urban; R. Ostermann; I. Djerdj; B. M. Smarsly; L. Chen; Y.-S. Hu; S. Sallard. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 (3), 775–779. DOI: 10.1002/chem.201002791.
- (53) B. J. Butler; D. S. Thomas; J. M. Hook; J. B. Harper. *Magn. Reson. Chem.* **2016**, 54 (6), 423–428. DOI: 10.1002/mrc.4161.

- (54) C. P. Gordon; L. Lätsch; C. Copéret. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (8), 2072–2085. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c03520.
- (55) M. V. Gomez; A. de La Hoz. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13* (1), 285–300. DOI: 10.3762/bjoc.13.31.
- (56) R. Mashlach; H. Weissman; L. Avram; L. Houben; O. Brontvein; A. Lavie; V. Arunachalam; M. Leskes; B. Rybtchinski; A. Bar-Shir. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 229. DOI: 10.1038/s41467-020-20512-6.
- (57) R. Giernoth; A. Bröhl; M. Brehm; Y. Lingscheid. *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 55–58. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.07.010.
- (58) E. A. Khokhlova; V. V. Kachala; V. P. Ananikov. *ChemSusChem* **2012**, *5* (4), 783–789. DOI: 10.1002/cssc.201100670.
- (59) M. Hesse; H. Meier; B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 114 Tabellen*, 8., überarb. und erw. Aufl.; Georg Thieme Verlag, **2012**. DOI: 10.1055/b-002-46984.
- (60) S. T. Keaveney; K. S. Schaffarczyk McHale; R. S. Haines; J. B. Harper. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (36), 7092–7099. DOI: 10.1039/C4OB01070A.
- (61) H. M. Yau; S. T. Keaveney; B. J. Butler; E. E. L. Tanner; M. S. Guerry; S. R. D. George; M. H. Dunn; A. K. Croft; J. B. Harper. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (10), 1979–1990. DOI: 10.1351/PAC-CON-12-10-22.
- (62) N. Bloembergen; E. M. Purcell; R. V. Pound. *Phys. Rev.* **1948**, *73* (7), 679–712. DOI: 10.1103/PhysRev.73.679.
- (63) J.-P. Korb; N. Vorapalawut; B. Nicot; R. G. Bryant. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (43), 24439–24446. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07510.
- (64) H. Lin; P. W. de Oliveira; V. Huch; M. Veith. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (24), 6518–6523. DOI: 10.1021/cm101490w.
- (65) R. D. Falcone; B. Baruah; E. Gaidamauskas; C. D. Rithner; N. M. Correa; J. J. Silber; D. C. Crans; N. E. Levinger. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (24), 6837–6846. DOI: 10.1002/chem.201002182.

- (66) I. P. Gerothanassis; A. Troganis; V. Exarchou; K. Barbarossou. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2002**, 3 (2), 229–252. DOI: 10.1039/B2RP90018A.
- (67) C. P. Rosenau; B. J. Jelier; A. D. Gossert; A. Togni. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (30), 9528–9533. DOI: 10.1002/anie.201802620.
- (68) M. G. Freire; C. M. S. S. Neves; I. M. Marrucho; J. A. P. Coutinho; A. M. Fernandes. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114 (11), 3744–3749. DOI: 10.1021/jp903292n.
- (69) K. Saihara; Y. Yoshimura; H. Fujimoto; A. Shimizu. *J. Mol. Liq.* **2016**, 219, 493–496. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.03.036.
- (70) M. Appel; W. Beck. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 319 (1), C1-C4. DOI: 10.1016/0022-328X(87)80356-X.
- (71) H. Nöth; B. Wrackmeyer. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*; NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14; Springer Berlin Heidelberg, **1978**.
- (72) P. Pyykkö. *Mol. Phys.* **2018**, 116 (10), 1328–1338. DOI: 10.1080/00268976.2018.1426131.
- (73) P. Voepel; M. Sieland; J. Yue; I. Djerdj; B. M. Smarsly. *CrystEngComm* **2020**, 22 (9), 1568–1576. DOI: 10.1039/c9ce01536a.
- (74) M. Sieland; V. Camus-Genot; I. Djerdj; B. M. Smarsly. *ChemistryOpen* **2021**, 10 (2), 181–188. DOI: 10.1002/open.202000256.
- (75) L. Esser; R. Macchieraldo; R. Elfgén; M. Sieland; B. M. Smarsly; B. Kirchner. *Molecules* **2020**, 26 (1). DOI: 10.3390/molecules26010079.
- (76) T.-H. Wang; A. M. Navarrete-López; S. Li; D. A. Dixon; J. L. Gole. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114 (28), 7561–7570. DOI: 10.1021/jp102020h.

## 6. Anhang

### 6.1 Abkürzungsverzeichnis

AIMD	<i>Ab initio</i> Molecular Dynamics, <i>ab initio</i> Molekulardynamik
At.-%	Atomprozent
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Tetrafluoroborat
C <sub>2</sub> mim NTf <sub>2</sub>	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid
C <sub>4</sub> mim <sup>+</sup>	1-Butyl-3-methylimidazolium
C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub>	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
C <sub>4</sub> mim Cl	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
C <sub>4</sub> Mpyrr NTf <sub>2</sub>	1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid
C <sub>16</sub> mim BF <sub>4</sub>	1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
C <sub>16</sub> mim Cl	1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumchlorid
CTAC	Certriammoniumchlorid
C <sub>x</sub> mim <sup>+</sup>	1-Alkyl-3-methylimidazolium
C <sub>x</sub> MPip <sup>+</sup>	1-Alkyl-1-methylpiperidinium
C <sub>x</sub> Mpyrr <sup>+</sup>	1-Alkyl-1-methylpyrrolidinium
C <sub>x</sub> Pyr <sup>+</sup>	1-Alkylpyridinium
DCA <sup>-</sup>	Dicyanamid
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DMSO-d <sub>6</sub>	Deuteriertes Dimethylsulfoxid
EAN	Ethylammoniumnitrat
EtOH	Ethanol
Gew.-%	Gewichtsprozent
HF	Fluorwasserstoff

HTB	Hexagonal tungsten bronze, hexagonale Wolframbronze
ILs	Ionische Flüssigkeiten
<i>i</i> -PrOH	Isopropanol
Mol-%	Molprozent
NMR	Nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
NP	Nanopartikel
NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> R <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Tetraalkylammonium
NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
OAc <sup>-</sup>	Acetat
OTf <sup>-</sup>	Trifluoromethansulfonat
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Hexafluorophosphat
PR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> R <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Tetraalkylphosphonium
P666(14) NTf <sub>2</sub>	Trihexyltetradecylphosphoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid
RTIL	Room temperature ionic liquids, ionische Flüssigkeiten die bei Raumtemperatur (20 °C) flüssig sind
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TFA	Trifluoressigsäure
TiCl <sub>4</sub>	Titan(IV)-chlorid
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
TiO <sub>2</sub> (B)	Titandioxid Bronze-Phase
Ti(OH)OF	Titanoxyhydroxyfluorid
TIPT	Tetraisopropyltitanat
XPS	X-Ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-Ray diffraction, Röntgendiffraktion

## 6.2 Publikationen

1. G. Beck, M. Sieland, J. F. Beleites, R. Marschall, B. M. Smarsly, Independent Tailoring of Macropore and Mesopore Space in TiO<sub>2</sub> Monoliths, *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (4), 2599-2609. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03203.
2. P. Voepel, M. Sieland, J. Yue, I. Djerdj, B. M. Smarsly, Ionic Liquid-Mediated Low-Temperature Formation of Hexagonal Titanium-Oxyhydroxyfluoride Particles, *CrystEngComm*, **2020**, 22 (9), 1568-1576. DOI: 10.1039/c9ce01536a.
3. L. Esser, R. Macchieraldo, R. Elfgén, M. Sieland, B. M. Smarsly, B. Kirchner, TiCl<sub>4</sub> Dissolved in Ionic Liquid Mixtures from ab Initio Molecular Dynamics Simulations, *Molecules* **2020**, 26 (1). DOI: 10.3390/molecules26010079.
4. M. Sieland, V. Camus-Genot, I. Djerdj, B. M. Smarsly, Synthesis of Ti(OH)OF · 0.66 H<sub>2</sub>O in Imidazolium-based Ionic Liquids, *ChemistryOpen* **2021**, 10 (2), 181–188. DOI: 10.1002/open.202000256.
5. M. Sieland, M. Schenker, L. Esser, B. Kirchner, B. M. Smarsly, Ionic Liquid-based Low-temperature Synthesis of Crystalline Ti(OH)OF · 0.66 H<sub>2</sub>O: Elucidating the Molecular Reaction Steps by NMR Spectroscopy and Theoretical Studies, *ACS Omega*, accepted. DOI: 10.1021/acsomega.1c06534.



### 6.3 Konferenzbeiträge

1. M. Sieland, G. Beck, P. Cop, B. M. Smarsly, Novel synthesis method for  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$  mixed oxide monoliths with adjustable pore structure, 6. International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, **2019**, Sitges (Spanien)

*Vortragspräsentation*

2. M. Sieland, P. Voepel, B. Kirchner, B. M. Smarsly, Understanding of low-temperature crystallization of  $TiO_2(B)$  and  $Ti(OH)OF$  in a mixture of ionic liquids with the help of SAXS measurements, 5. International Conference on Ionic Liquid-Based Materials, **2019**, Paris (Frankreich)

*Vortragspräsentation und Posterpräsentation, gewonnener Posterpreis*

## 6.4 ESI: Ionic liquid-mediated low-temperature formation of hexagonal titanium-oxyhydroxyfluoride particles

Electronic Supplementary Material (ESI) for CrystEngComm.  
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

### Electronic Supplementary Information (ESI) Ionic Liquid-Mediated Low-Temperature Formation of Hexagonal Titanium- Oxyhydroxyfluoride Particles

Pascal Voepel,<sup>a</sup> Melanie Sieland,<sup>a</sup> Junpei Yue,<sup>a,b</sup> Igor Djerdjic<sup>c</sup> and Bernd M. Smarsly<sup>\*a,d</sup>

<sup>a</sup>Institute of Physical Chemistry, Justus Liebig University, Heinrich-Buff-Ring 17, D-35392 Giessen, Germany

<sup>b</sup>Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences (ICCAS)  
No.2,1st North Street, Zhongguancun  
Beijing 100190, P. R. China

<sup>c</sup>Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry, Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Croatia

<sup>d</sup>Center of Materials Research, Justus Liebig University, Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen, Germany

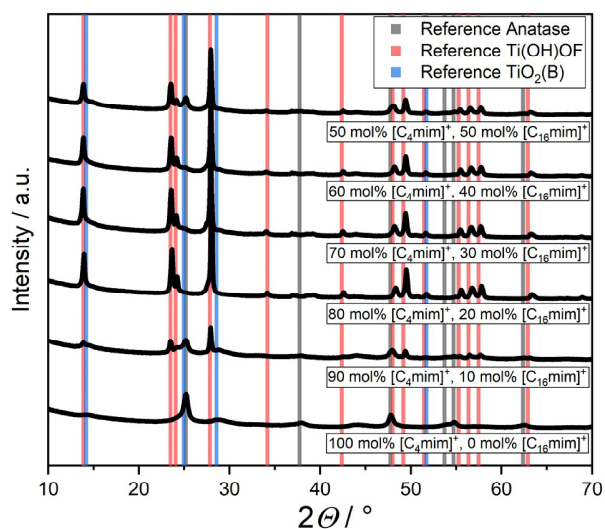


Figure S1 PXRD patterns of the resulting products after the synthesis with different mixtures of ionic liquids.

**Table S 1** Crystallographic data and refinement parameters.

	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Space group	<i>P6<sub>3</sub>cm</i> (185)	<i>C2/m</i> (12)
Molecular weight (g/mol)	111.76	79.87
<i>Z</i>	6	8
Crystal system	Hexagonal	Monoclinic
Lattice parameters (Å)	<i>a</i> = 7.3866(5), <i>c</i> = 7.5697(5)	<i>a</i> = 12.670(4), <i>b</i> = 3.7711(11), <i>c</i> = 6.141(2), $\beta$ = 106.36(4)
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	357.68(4)	281.54(2)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.088	3.769
Data collection range	10° - 75°	
No. of parameters refined	85	
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	26.0(8)	8.9(1)
Phase composition (wt%)	72.7(2.0)	27.3(2.3)
<i>R</i> <sub>B</sub> (%)	8.04	8.23
Conventional <i>R</i> <sub>p</sub> , <i>R</i> <sub>wpr</sub> , <i>R</i> <sub>e</sub> (%)	20.8, 21.2, 4.85	
GoF	4.3	

**Table S 2** Selected interatomic distances for Ti(OH)OF · 0.66 H<sub>2</sub>O.

	Bond length (Å)
<b>Ti1-F1</b>	
x1	1.860(9)
x1	1.929(9)
<b>Ti1-O1</b>	
x2	1.938(7)
x2	1.976(6)

**Table S 3** Distortion of coordination polyhedral ( $\delta$ ) and valences ( $\sum S_{ij}$ ) of the atoms in Ti(OH)OF · 0.66 H<sub>2</sub>O.

Atom	$\delta$ (x10 <sup>-4</sup> )	$\sum S_{ij}$
Ti1	4.042	4.12(3)
O1	174.081	1.64(1)
F1	3.375	1.39(2)

**Table S 4** Structural parameters for Ti(OH)OF · 0.66 H<sub>2</sub>O. The refined occupancies are expressed in terms of the ratio m/M: site multiplicity/multiplicity of a general position.

Atom	Wyckoff position	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Occupancy
Ti1	6c	0	0.5111(7)	0.8551(9)	0.20(2)	0.50000
O1	12d	0.1910(5)	0.4049(6)	0.883(1)	0.39(3)	1.00000
F1	6c	0	0.505(1)	1.1007(7)	1.82(4)	0.50000
O2	2a	0	0	0.8510(9)	0.39(3)	0.16667
O3	2a	0	0	1.1002(9)	0.39(3)	0.16667

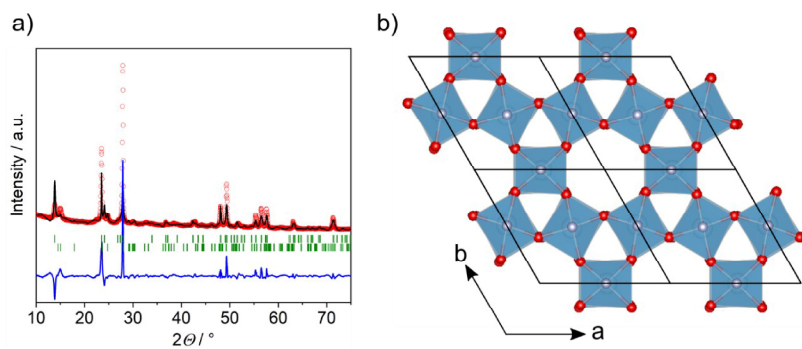


Figure S2 a) Rietveld refinement of structure b) without crystalline water inside of the channels.

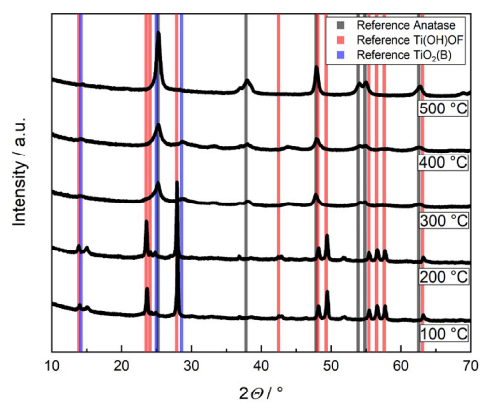


Figure S3 PXRD patterns of the product which was heated up to different temperatures.

**6.5 ESI: Synthesis of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  in Imidazolium-based Ionic Liquids**

# ChemistryOpen

Supporting Information

**Synthesis of  $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$  in Imidazolium-based Ionic Liquids**

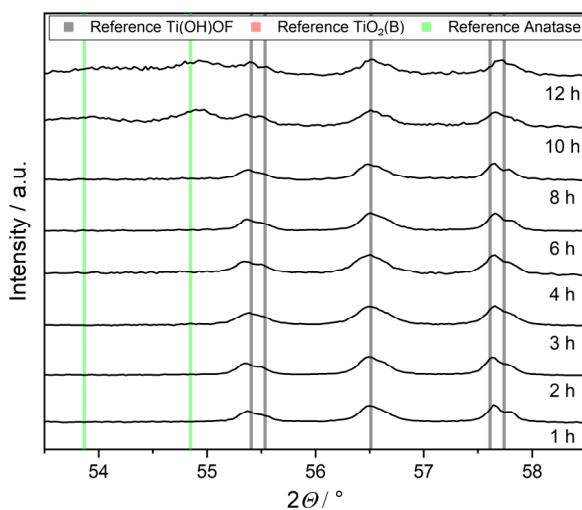
Melanie Sieland, Valentine Camus-Genot, Igor Djerdj, and Bernd M. Smarsly\*

**Supporting Information:**

**Influence of the size of ionic liquids on the received products in an ionic-liquid mediated low-temperature synthesis of HTB-TiO<sub>2</sub> particles**

Melanie Sieland,<sup>[a]</sup> Valentine Camus-Genot,<sup>[a][b]</sup> Igor Djerdj<sup>[c]</sup> and Bernd M. Smarsly<sup>\*[a][c]</sup>

- [a] Melanie Sieland, Valentine Camus-Genot, Bernd M. Smarsly  
Institute of Physical Chemistry  
Justus Liebig University  
Heinrich-Buff-Ring 17, D-35392-Giessen, Germany  
E mail: [Bernd.Smarsly@phys.chemie.uni.giessen.de](mailto:Bernd.Smarsly@phys.chemie.uni.giessen.de)
- [b] Valentine Camus-Genot  
Institut des Molécules et des Matériaux du Mans  
UMR CNRS 6283, Le Mans Université  
Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans, Cedex 9 (France)
- [c] Igor Djerdj  
Department of Chemistry  
Josip Juraj Strossmayer University of Osijek  
Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Croatia
- [c] Bernd M. Smarsly  
Center of Materials Research  
Justus Liebig University  
Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen, Germany



**Figure S1** Magnification of the ex-situ XRD-study performed with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub>.

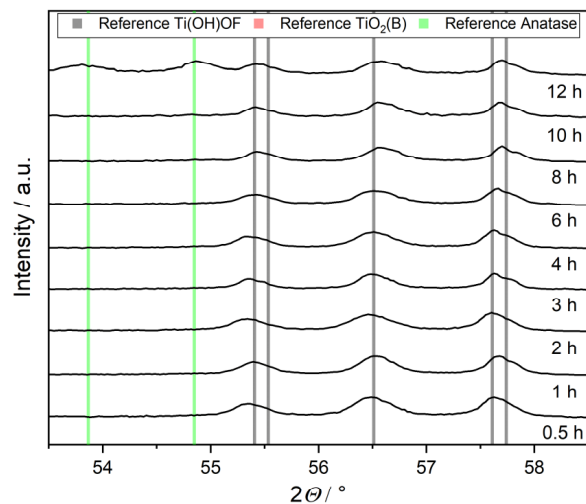


Figure S2 Magnification of the ex-situ XRD-study performed with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub>.

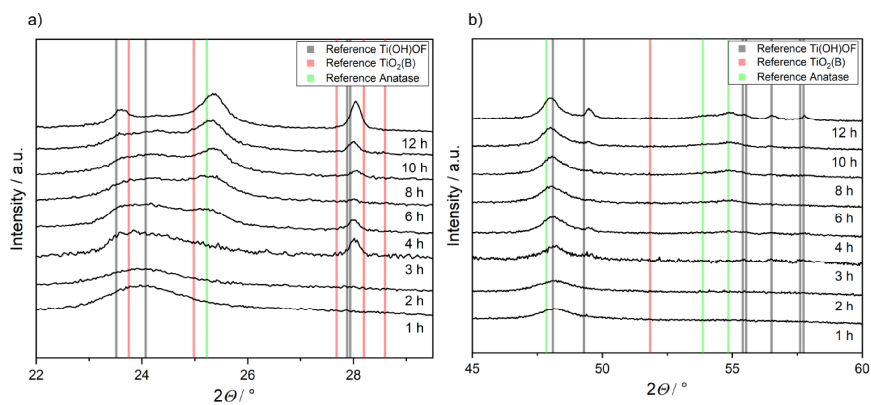


Figure S3 Different magnification of the ex-situ XRD-study performed with C<sub>2</sub>mim BF<sub>4</sub>.

Table S1 General information about the refinements performed during this work.

	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)	Anatase
Space group	<i>P6<sub>3</sub>cm</i> (185)	<i>C2/m</i> (12)	<i>I4<sub>1/amd</sub></i> (141)
Molecular weight (g/mol)	111.76	79.87	79.87
Z	6	8	4
Crystal system	Hexagonal	Monoclinic	Tetragonal
Data collection range	10° - 75°		

**Table S2** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 1 h.

ex-situ study with C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> , 1 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3947(3), c = 7.5825(3)	a = 12.725(4), b = 3.785(1), c = 6.027(3), β = 104.68(5)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	359.08(3)	280.8(2)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.077	3.778
No. of parameters refined	87	
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	31.9(11.0)	7.0
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	74.19(3.26)	25.81(3.70)
R <sub>B</sub> (%)	7.13	5.98
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	19.8, 19.3, 5.98	
GoF	3.2	

**Table S3** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 2 h.

ex-situ study with C <sub>4</sub> mimBF <sub>4</sub> , 2 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3919(3), c = 7.5783(4)	a = 12.713(5), b = 3.783(1), c = 6.043(2), β = 104.85(4)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	358.60(3)	280.9(2)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.080	3.774
No. of parameters refined	85	
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	30.1(10.6)	5.6
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	65.67( 3.38)	34.33( 4.65)
R <sub>B</sub> (%)	6.52	4.58
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	17.1, 17.8, 5.07	
GoF	3.5	



**Table S4** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 3 h.

<b>ex-situ study with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub>, 3 h</b>	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3929(3), c = 7.5803(4)	a = 12.721(4), b = 3.783(1), c = 6.042(2), β = 104.80 (4)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	358.80(3)	281.1(2)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.079	3.774
No. of parameters refined	69	
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	29.0(9.6)	5.7
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	66.66( 3.13)	33.34( 4.07)
R <sub>B</sub> (%)	6.60	4.19
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	17.2, 17.4, 5.68	
GoF	3.0	

**Table S5** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 4 h.

<b>ex-situ study with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub>, 4 h</b>	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3936(4), c = 7.5810(4)	a = 12.661(5), b = 3.780(1), c = 6.102(3), β = 106.65(6)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	358.90(3)	279.8(2)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.078	3.792
No. of parameters refined	86	
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	27.5(9.3)	5.3
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	67.53( 3.53)	32.47( 4.65)
R <sub>B</sub> (%)	6.57	4.09
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	17.1, 17.1, 6.42	
GoF	2.6	

**Table S6** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 6 h.

ex-situ study with C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> , 6 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3906(4), c = 7.5768(4)	a = 12.668(5), b = 3.778 (1), c = 6.095(3), β = 106.44(6)
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	358.41(2)	279.8(2)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.082	3.791
No. of parameters refined	57	
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	27.6(11.5)	5.3
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	63.31( 3.55)	36.69( 4.96)
R <sub>B</sub> (%)	7.47	3.89
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	18.2, 18.3, 6.57	
GoF	2.8	

**Table S7** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 8 h.

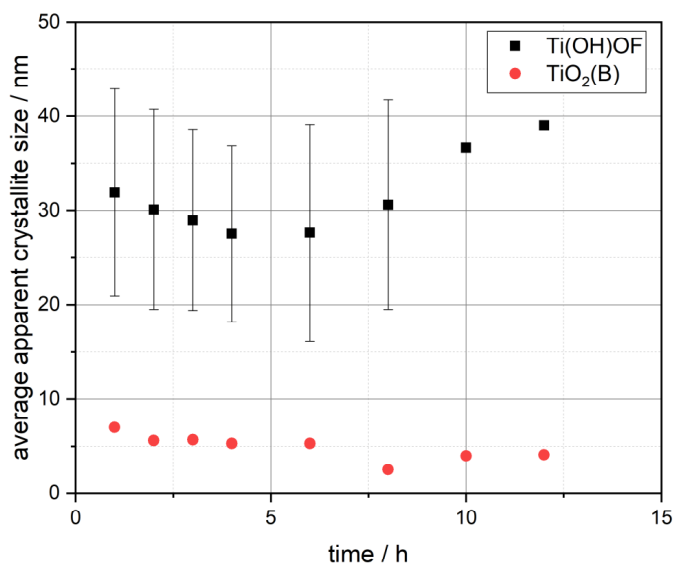
ex-situ study with C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> , 8 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3900(2), c = 7.5774(2)	a = 12.786(3), b = 3.7996(9), c = 6.051(2), β = 106.18(3)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	358.38(2)	282.3(1)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.082	3.758
No. of parameters refined	83	
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	30.6(11.1)	2.5
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	26.11( 0.47)	73.89( 0.77)
R <sub>B</sub> (%)	6.07	0.988
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	9.71, 11.6, 5.43	
GoF	2.1	

**Table S8** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 10 h.

ex-situ study with C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> , 10 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)	Anatase
Lattice parameters (Å)	a = 7.3849(3), c = 7.5759(3)	a = 13.118(5), b = 3.789(1), c = 5.836(2), β = 102.99(3)°	a = 3.8000(2), c = 9.5327(7)
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	357.82(3)	282.7(1)	137.65(2)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.087	3.753	3.854
No. of parameters refined	91		
No. of bond lengths restrained	20	18	0
No. of bond angles restrained	0	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	36.6	4.0	15.9
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	22.43(0.99)	54.68( 3.49)	22.89(1.07)
R <sub>B</sub> (%)	4.82	0.891	2.45
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	11.5, 11.9, 6.77		
GoF	1.7		

**Table S9** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 12 h.

ex-situ study with C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> , 12 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)	Anatase
Lattice parameters (Å)	a = 7.3872(4), c = 7.5817(4)	a = 13.117(4), b = 3.788(1), c = 5.841(2), β = 102.88(3)°	a = 3.8008(4), c = 9.499(1)
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	358.31(3)	283.0(1)	137.22(2)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.083	3.749	3.866
No. of parameters refined	91		
No. of bond lengths restrained	20	18	0
No. of bond angles restrained	0	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	39.0	4.1	14.6
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	19.01(0.86)	60.29(3.64)	20.70(1.04)
R <sub>B</sub> (%)	4.54	1.22	2.34
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	11.4, 11.7, 7.50		
GoF	1.5		



**Figure S4** Average apparent crystallite size of the products in the ex-situ study with C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> calculated with Rietveld refinement.

**Table S10** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 1 h.

ex-situ study with C <sub>10</sub> mim BF <sub>4</sub> , 1 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3907(4), c = 7.5781(4)	a = 12.6717(0), b = 3.7767(0), c = 6.1220(0), β = 106.23(5)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	358.4777 (34)	281.2954 (0)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.082	3.772
No. of parameters refined	66	66
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	22.8(6.7)	7.6(6)
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	75.33 (2.48)	24.67 (0.49)
R <sub>B</sub> (%)	5.44	6.31
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	17.5, 16.7, 6.30	
GoF	2.6	

**Table S11** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 2 h.

ex-situ study with C <sub>10</sub> mim BF <sub>4</sub> , 2 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3856(4), c = 7.5727(4)	a = 12.713(4), b = 3.7809(9), c = 6.031 (2), β = 104.79(4)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	357.73(4)	280.26(15)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.088	3.786
No. of parameters refined	85	85
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	19.5(6.6)	5.1(4)
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	60.91(2.91)	39.09(3.89)
R <sub>B</sub> (%)	3.78	2.15
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	12.4, 12.9, 5.36	
GoF	2.4	

**Table S12** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 3 h.

ex-situ study with C <sub>10</sub> mim BF <sub>4</sub> , 3 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3856(4), c = 7.5724(4)	a = 12.667(4), b = 3.775(1), c = 6.136(2), β = 106.48(4)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	357.71(4)	281.42(16)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.088	3.770
No. of parameters refined	85	85
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	26.9(9.1)	7.6(1)
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	73.08(3.77)	26.92(2.86)
R <sub>B</sub> (%)	6.94	7.25
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	20.0, 18.4, 7.06	
GoF	2.6	

**Table S13** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 4 h.

ex-situ study with C <sub>10</sub> mim BF <sub>4</sub> , 4 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3847(4), c = 7.5704(4)	a = 12.667(4), b = 3.771(1), c = 6.119(2), β = 106.26(4)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	357.53(4)	280.65(16)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.090	3.781
No. of parameters refined	85	85
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	23.0(8.1)	7.4(1)
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	74.47(2.95)	25.53(2.67)
R <sub>B</sub> (%)	4.01	3.42
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	17.6, 17.0, 6.20	
GoF	2.7	

**Table S14** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 6 h.

ex-situ study with C <sub>10</sub> mim BF <sub>4</sub> , 6 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3875(5), c = 7.5732(4)	a = 12.715(5), b = 3.780(1), c = 6.061(2), β = 105.19(4)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	357.94(4)	281.16(17)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.086	3.777
No. of parameters refined	85	85
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	22.8(6.8)	5.0(1)
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	58.95(3.35)	41.05(4.54)
R <sub>B</sub> (%)	5.22	3.05
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	14.6, 14.8, 5.90	
GoF	2.5	

**Table S15** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 8 h.

<b>ex-situ study with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub>, 8 h</b>	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3839(5), c = 7.5688(5)	a = 12.656(4), b = 3.771(1), c = 6.131(3), β = 106.70(5)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	357.38(4)	280.28(18)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.091	3.785
No. of parameters refined	85	86
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	25.9(8.6)	6.3(4)
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	63.46(4.30)	36.54(4.38)
R <sub>B</sub> (%)	6.49	4.45
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	19.3, 18.7, 7.60	
GoF	2.4	

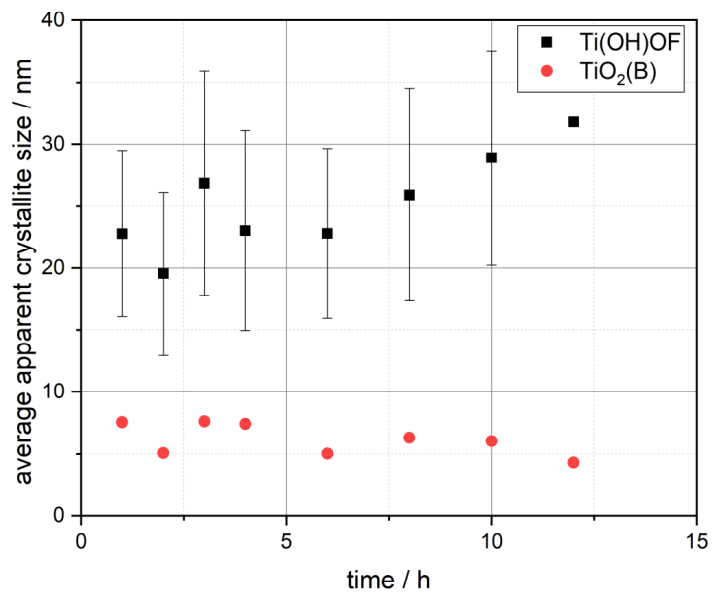
**Table S16** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 10 h.

<b>ex-situ study with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub>, 10 h</b>	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3864(6), c = 7.5681(6)	a = 12.659(5), b = 3.777(1), c = 6.145(4), β = 107.10(8)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	357.59(5)	280.8(2)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.089	3.778
No. of parameters refined	85	85
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	28.9(8.7)	6.1(4)
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	59.46(4.13)	40.54(5.30)
R <sub>B</sub> (%)	7.69	4.74
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	21.7, 19.9, 10.4	
GoF	1.9	

**Table S17** Crystallographic data and refinement parameters for the synthesis with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub> and a reaction time of 12 h.

<b>ex-situ study with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub>, 12 h</b>	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)	Anatase
Lattice parameters (Å)	a = 7.3813(3), c = 7.5685(3)	a = 13.163(8), b = 3.781(2), c = 5.841(3), β = 102.31(5)°	a = 3.8030(2), c = 9.5383(6)
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	357.11(3)	284.0(3)	137.952(15)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.093	3.735	3.846
No. of parameters refined	91	91	91
No. of bond lengths restrained	20	18	0
No. of bond angles restrained	0	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	31.8(4)	4.3(4)	22.6(1)
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	37.55( 1.81)	38.57( 3.70)	23.87( 1.21)
R <sub>B</sub> (%)	4.36	1.44	2.87
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	14.7, 14.9, 7.30		
GoF	2.0		





**Figure S5** Average apparent crystallite size of the products in the ex-situ study with C<sub>10</sub>mim BF<sub>4</sub> calculated with Rietveld refinement.

## 6.6 ESI: Ionic Liquid-Based Low-Temperature Synthesis of Crystalline $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ : Elucidating the Molecular Reaction Steps by NMR Spectroscopy and Theoretical Studies

### Supporting Information:

#### Ionic Liquid-based Low-temperature Synthesis of Crystalline $\text{Ti}(\text{OH})\text{OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ : Elucidating the Molecular Reaction Steps by NMR Spectroscopy and Theoretical Studies

Melanie Sieland<sup>1</sup>, Manuel Schenker<sup>1</sup>, Lars Esser<sup>2</sup>, Barbara Kirchner<sup>2</sup>, Bernd M. Smarsly<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physical Chemistry, Justus Liebig University, Heinrich-Buff-Ring 17, D-35392 Giessen, Germany

<sup>2</sup>Mulliken Center for Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstrasse 4+6, D-53115 Bonn, Germany

<sup>3</sup>Center of Materials Research, Justus Liebig University, Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen, Germany

#### NMR spectroscopy

Multiplicities are written as: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quint = quintet, sext = sextet, m = multiplet

All spectra were measured at 298 K.

#### 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat ( $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ )

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):  
 $\delta = 7.98$  (s, 1H), 6.90 (m, 1H), 6.84 (m, 1H), 3.53 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 1.14 (quint,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 0.58 (sext,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 0.15 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):  
 $\delta = 135.45, 122.32, 121.00, 47.94, 34.34, 30.45, 17.80, 11.58$

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

S1

$\delta = -74.95$  (TFA),  $-150.16$ ,  $-150.21$

$^{11}\text{B}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = -1.62$

#### **C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = 8.01$  (s, 1H), 6.87 (m, 1H), 6.83 (m, 1H), 3.72 (s, H<sub>2</sub>O), 3.56 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 3.28 (s, 3H), 1.19 (m, 2H), 0.66 (sext,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 0.23 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz, external reference:  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 134.93$ , 122.45, 121.12, 48.15, 34.48, 30.38, 17.79, 11.03

$^{19}\text{F}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = -74.95$  (TFA),  $-150.21$ ,  $-150.27$

$^{11}\text{B}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = -1.80$

#### **C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, heated for 4 h at 95 °C**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = 8.01$  (m, 1H), 6.87 (m, 1H), 6.83 (m, 1H), 3.55 (m, 2H, H<sub>2</sub>O), 3.27 (s, 3H), 1.17 (m, 2H), 0.63 (m, 2H), 0.21 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz, external reference:  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 134.95$ , 122.45, 121.11, 48.13, 34.48, 30.38, 17.79, 11.60

$^{19}\text{F}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = -74.95$  (TFA),  $-128.00$ ,  $-143.66$  (m),  $-150.25$

$^{11}\text{B}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = -0.26$  (q),  $-1.77$

#### **C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> + TiCl<sub>4</sub>**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = 8.16$  (s, 1H), 7.06 (m, 1H), 7.01 (m, 1H), 3.78 (m, 2H), 3.52 (s, 3H), 1.42 (m, 2H), 0.87 (m, 2H), 0.42 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = 135.09$ , 122.78, 121.52, 48.72, 35.13, 30.95, 18.36, 12.18

$^{19}\text{F}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = -74.95$  (TFA),  $-131.34$ ,  $135.48$  to  $-150.12$

<sup>11</sup>B NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = -1.03

**C<sub>4</sub>mim F + MeOH**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = 8.16 (m, 1H), 7.99 (m, 1H), 6.28 (MeOH), 3.87 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.67 (m), 3.60 (s, 3H),  
2.65 (MeOH), 1.31 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H), 0.68 (sext, *J* = 7.2 Hz, 2H), 0.26 (t, *J* = 7.3 Hz,  
3H)

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = 138.82, 123.34, 122.38, 47.63, 47.35, 34.24, 31.23, 18.19, 11.96

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = -74.95 (TFA), -108.66, -145.33

**C<sub>4</sub>mim F + MeOH + TiCl<sub>4</sub>**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, external reference: DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 8.85 (s, 1H), 8.05 (MeOH), 7.40 (s,  
1H), 7.31 (s, 1H), 3.85 (m, 2H), 3.57 (s, 3H), 3.06 (MeOH), 1.33 (m, 2H), 0.74 (m, 2H), 0.29  
(t, *J* = 7.3 Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, external reference: DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 135.88, 122.79, 122.62, 48.31,  
35.39, 31.18, 26.18, 25.68, 18.28, 12.34

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, external reference: DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = -79.85, -131.28, -150.30

**C<sub>4</sub>mim F + MeOH + TiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, external reference: DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 8.31 (s, 1H), 7.04 (m, 1H), 6.99 (m,  
1H), 5.92 (H<sub>2</sub>O), 3.68 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.40 (s, 3H), 2.86 (MeOH), 1.27 (m, 2H), 0.72 (m,  
2H), 0.31 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, external reference: DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 134.84, 122.77, 121.49, 48.49,  
35.31, 30.61, 18.07, 12.19

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, external reference: DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = -79.85, -150.18

**C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> + TTIP + conc. HCl**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = 8.22 (s, 1H), 7.03 to 6.96 (m, 2H + H<sub>2</sub>O), 3.69 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.42 (s, 3H), 1.31 (m, 2H), 0.78 (m, 2H), 0.69 (d, *J* = 6.2 Hz, R-iOPr), 0.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = 134.91, 122.78, 121.44, 48.50, 35.16, 30.73, 22.78, 18.10, 12.11

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = -74.95 (TFA), 79.67, -131.21, -147.09, -147.14, -148.31, -149.46, -149.52, -150.02, -150.08

<sup>11</sup>B NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = -1.59, -1.72

**C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> + TTIP + conc. HCl + H<sub>2</sub>O**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = 8.20 (s, 1H), 6.99 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 5.86 (H<sub>2</sub>O), 3.67 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.54 (m, R-iOPr), 3.40 (s, 3H), 1.29 (m, 2H), 0.76 (m, 2H), 0.64 (d, *J* = 6.1 Hz, R-iOPr), 0.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = 134.82, 122.77, 121.41, 64.34, 48.46, 35.06, 30.63, 23.02, 18.04, 12.04

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = -74.95 (TFA), -79.67, -147.24, -147.29, -148.08, -148.14, -149.72, -149.77

<sup>11</sup>B NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = -1.55, -1.78

**C<sub>4</sub>mim BF<sub>4</sub> + TiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = 8.00 (s, 1H), 6.90 to 6.82 (H<sub>2</sub>O + 2H), 3.56 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.29 (s, 3H), 1.18 (quint, *J* = 7.3 Hz, 2H), 0.63 (sext, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.21 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = 134.64, 122.59, 121.24, 48.35, 35.00, 30.45, 17.89, 11.87

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
δ = -74.95 (TFA), -79.83, -146.26, -147.02, -147.30, -147.36, -148.46, -149.61, -149.67, -150.82, -150.88

<sup>11</sup>B NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta = -1.67, -1.86$

**Camim BF<sub>4</sub> + TiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, heated for 4 h at 95 °C**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
 $\delta = 8.19$  (s, 1H), 7.05 to 7.00 (m, 2H), 6.86 (H<sub>2</sub>O), 3.73 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.47 (s, 3H), 1.35 (m, 2H), 0.80 (m, 2H), 0.38 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
 $\delta = 134.70, 122.58, 121.23, 48.32, 34.97, 30.46, 17.89, 11.84$

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
 $\delta = -74.95$  (TFA), -79.86, -147.31, -147.37, -148.46, -148.52, -149.62, -149.67

<sup>11</sup>B NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
 $\delta = -1.67, -1.84$

**Washing step 1**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
 $\delta = 8.53$  (s, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.19 (m, 1H), 6.41 (H<sub>2</sub>O), 5.64 (EtOH), 3.86 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.57 (s, 3H), 3.26 (q, 7.0 Hz, 2H, EtOH), 1.47 (quint,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 0.95 (sext,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 0.78 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H, EtOH), 0.53 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
 $\delta = 135.40, 122.83, 121.56, 56.70, 48.50, 34.97, 30.95, 18.23, 16.40, 12.05$

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
 $\delta = -74.95$  (TFA), -79.98, -147.78, -147.84, -149.33, -149.39, -150.46, -150.51, -152.63, -152.69

<sup>11</sup>B NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
 $\delta = -1.01, -1.36, -1.49$

**Washing step 2**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
 $\delta = 9.06$  (s, 1H), 7.69 (m, 1H), 7.62 (m, 1H), 5.43 (EtOH), 4.24 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.59 (q, 7.0 Hz, 2H, EtOH), 1.86 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.15 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H, EtOH), 0.95 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):  
 $\delta = 136.02, 116.59, 113.72, 56.44, 56.05, 48.82, 35.12, 31.44, 18.56, 16.96, 12.27$

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta = -74.95$  (TFA),  $-150.54$ ,  $-150.60$ ,  $-151.47$ ,  $-151.52$ ,  $-153.85$

$^{11}\text{B}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = -0.58$ ,  $-0.95$ ,  $-1.12$

### Washing step 3

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = 5.36$  (s, 1H),  $5.19$ ,  $3.63$  (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H),  $1.19$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

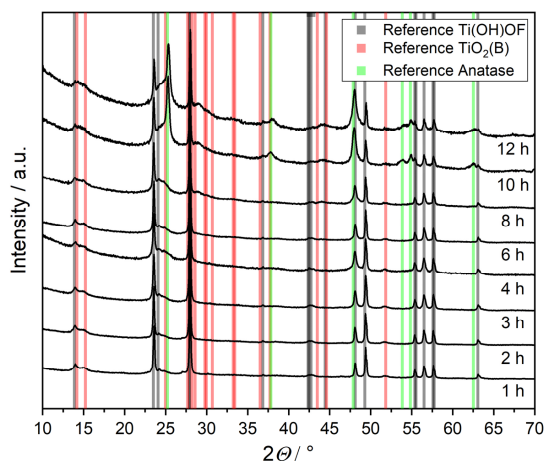
$\delta = 56.39$ ,  $16.99$

$^{19}\text{F}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = -74.95$  (TFA)

$^{11}\text{B}$  NMR (400 MHz, external reference: 0.1 M Trifluoroacetic acid (TFA) in  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta =$  no peaks



**Figure S1.** Time dependent XRD study of a synthesis leading to the formation of  $\text{Ti(OH)OF} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ . In this work the synthesis was stopped after 4 h synthesis time. Reprinted with permission from M. Sieland, V. Camus-Genot, I. Djerdj, B. M. Smarsly, *ChemistryOpen* **2021**, *10* (2), 181–188. (DOI: <https://doi.org/10.1002/open.202000256>) Copyright © 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH.

**Table S1.** Results of the Rietveld refinement performed for the synthesis which was used in the recent study as well.

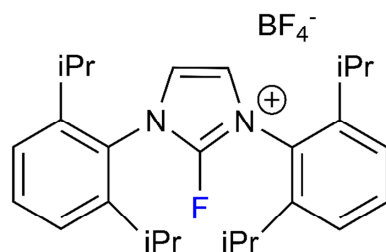
Reprinted with permission from M. Sieland, V. Camus-Genot, I. Djerdj, B. M. Smarsly, *ChemistryOpen* **2021**, *10* (2), 181–188. (DOI: <https://doi.org/10.1002/open.202000256>)

Copyright © 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH.

ex-situ study with C <sub>4</sub> mim BF <sub>4</sub> , 4 h	Ti(OH)OF · 0.66 H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (B)
Lattice parameters (Å)	a = 7.3936(4), c = 7.5810(4)	a = 12.661(5), b = 3.780(1), c = 6.102(3), β = 106.65(6)°
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	358.90(3)	279.8(2)
Calculated density (g cm <sup>-3</sup> )	3.078	3.792
No. of parameters refined	86	
No. of bond lengths restrained	20	18
No. of bond angles restrained	0	0
Average apparent crystallite size (nm)	27.5(9.3)	5.3
Average apparent microstrain (x 10 <sup>-4</sup> )	Not extracted	Not extracted
Phase composition (wt%)	67.53( 3.53)	32.47( 4.65)
R <sub>B</sub> (%)	6.57	4.09
Conventional R <sub>p</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>e</sub> (%)	17.1, 17.1, 6.42	
GoF	2.6	

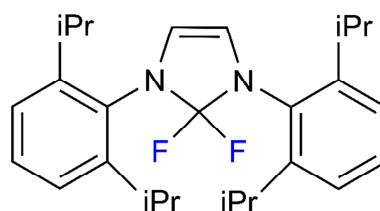


a) AlkylFluor



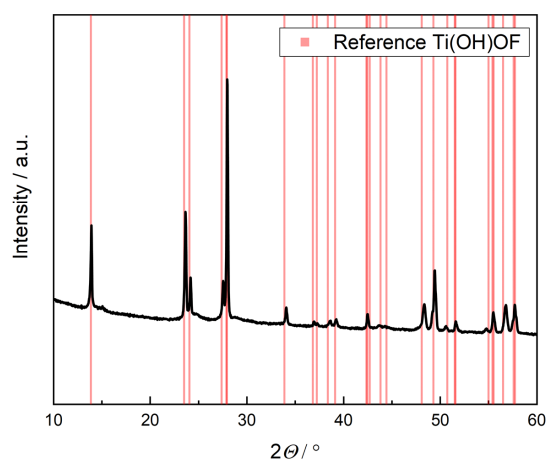
$\delta(\text{C-F}) = -107.51 \text{ ppm}$

b) PhenoFluor



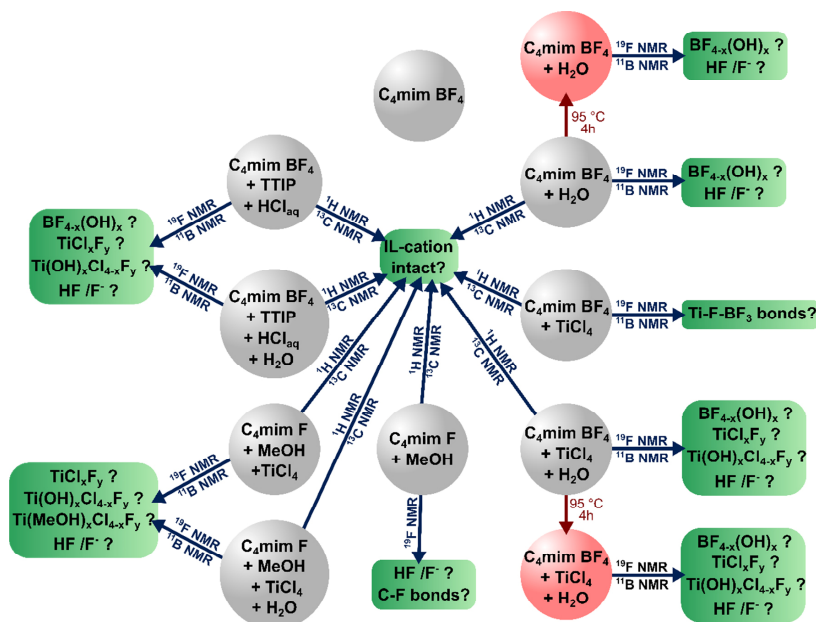
$\delta(\text{C-F}) = -34.15 \text{ ppm}$

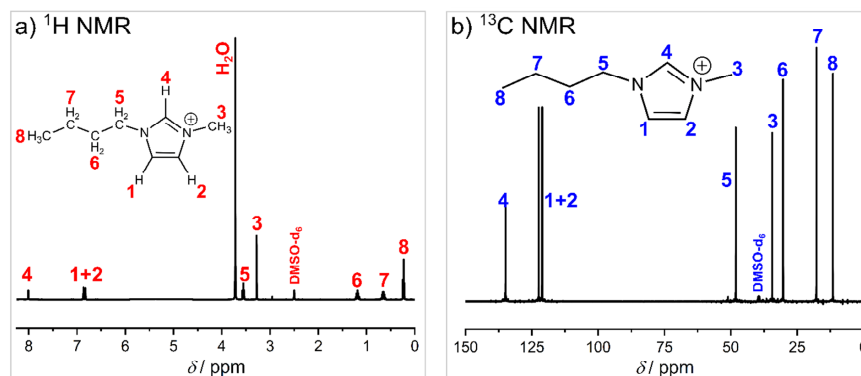
**Figure S2.** Structural formula of (a) AlkylFluor and (b) PhenoFluor and the chemical shift of the C-F bonds for  $^{19}\text{F}$  NMR measurements. The chemical shifts are based on C. P. Rosenau et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9528-9533.



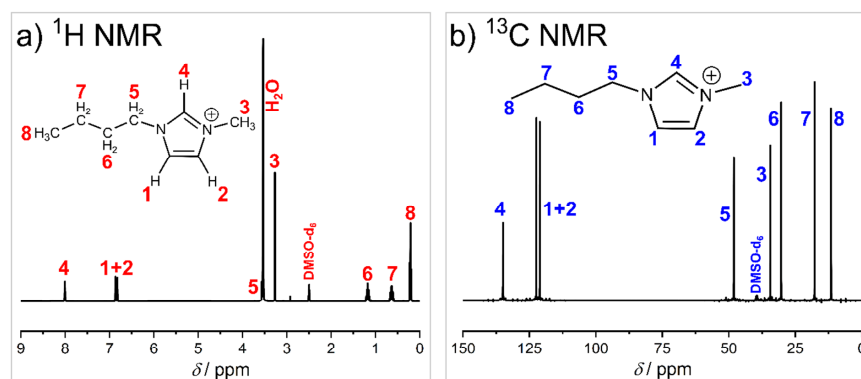
**Figure S3.** Powder XRD patterns and reference pattern (solid bars) of the product received after 4 h in a synthesis with TTIP. The reference pattern is based on B. Li et al., *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 1-7.

**Scheme S1.** All measured solutions and questions we tried to answer with different NMR measurements.

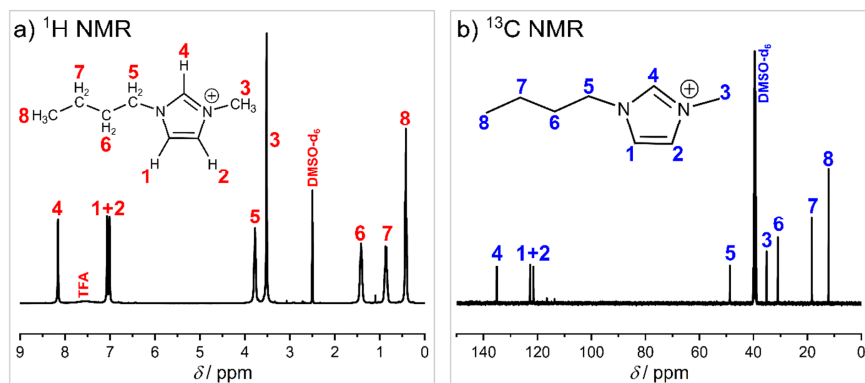




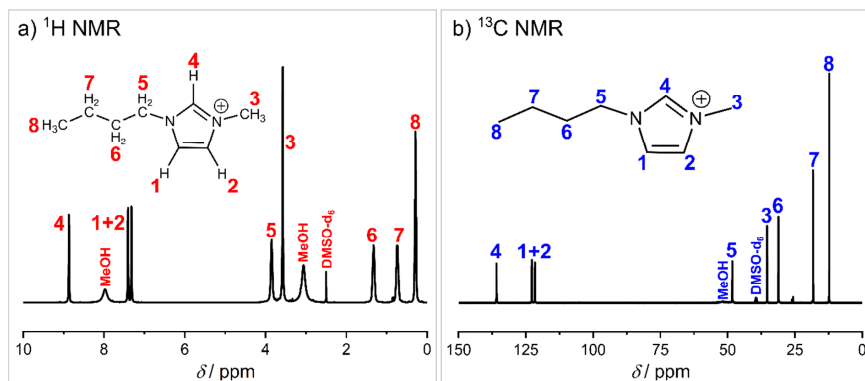
**Figure S4.** (a)  $^1\text{H}$  NMR and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  with a molar ratio of 1:6.5. The chemicals were mixed at room temperature, all spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-d}_6$  was used as external standard.



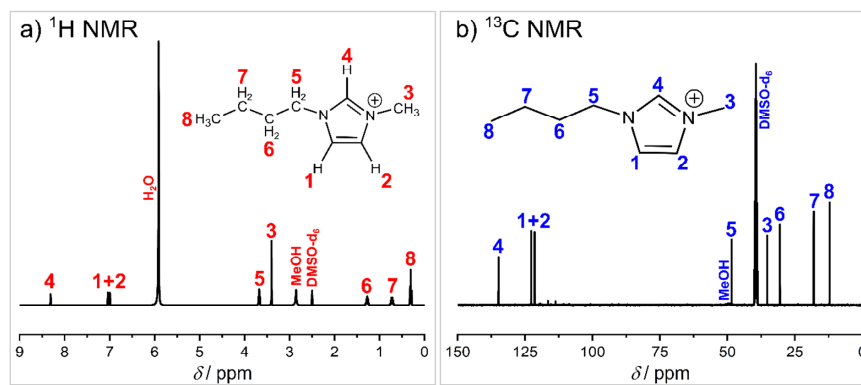
**Figure S5.** (a)  $^1\text{H}$  NMR and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  with a molar ratio of 1:6.5 which was heated to 95 °C for 4 h. All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-d}_6$  was used as external standard.



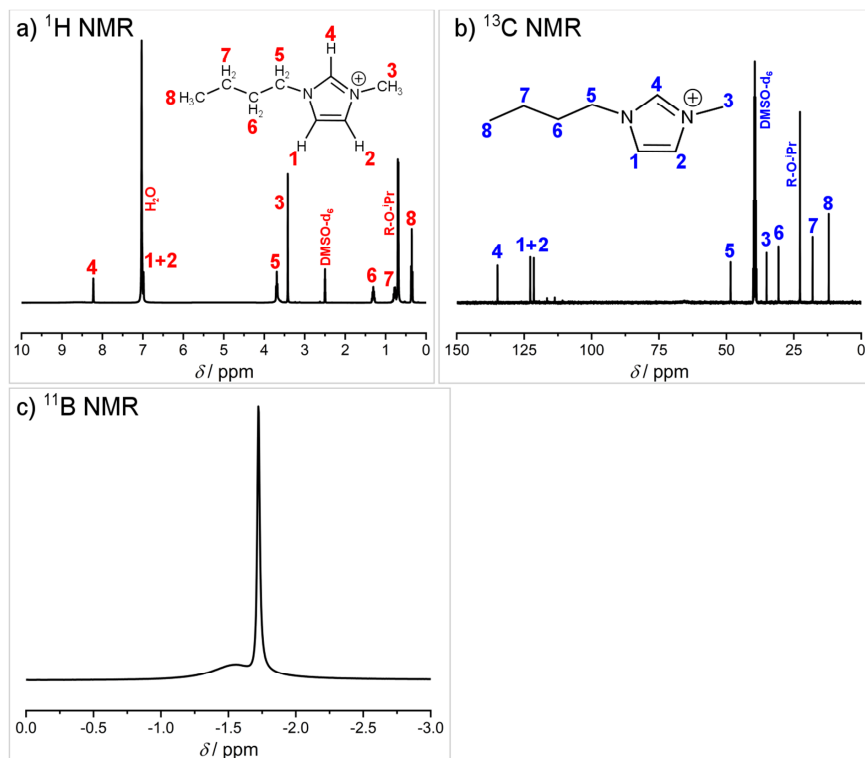
**Figure S6.** (a)  $^1\text{H}$  NMR and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$  and  $\text{TiCl}_4$  in a ratio of 1:0.5. The chemicals were mixed at room temperature, all spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-d}_6$  was used as external standard.



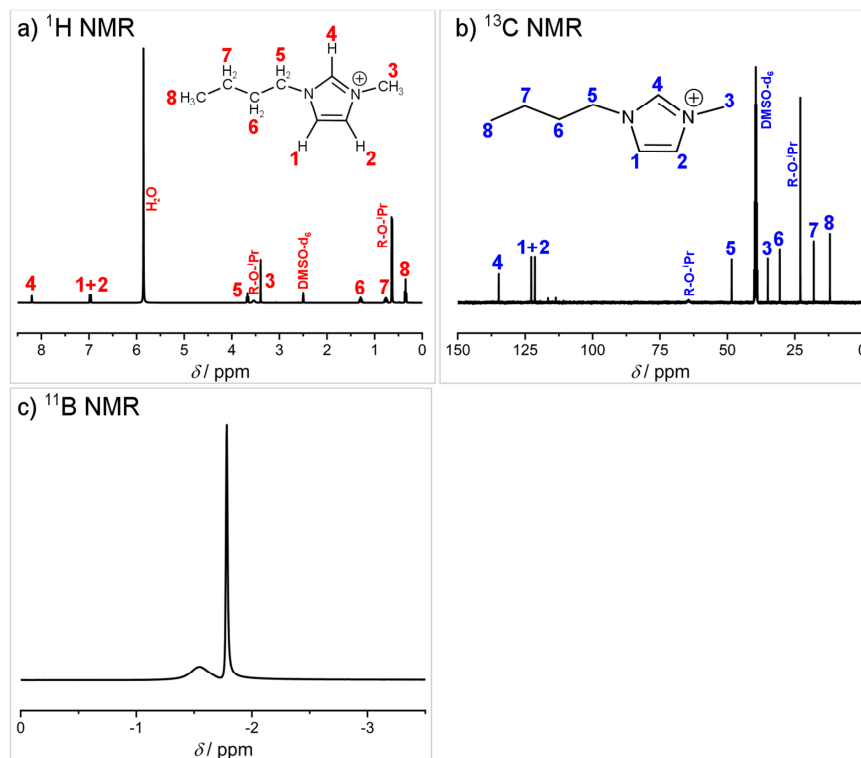
**Figure S7.** (a)  $^1\text{H}$  NMR and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim F}$  (with 5% MeOH) and  $\text{TiCl}_4$  in a ratio of approximately 1:0.5. The chemicals were mixed at room temperature, all spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-d}_6$  was used as external standard.



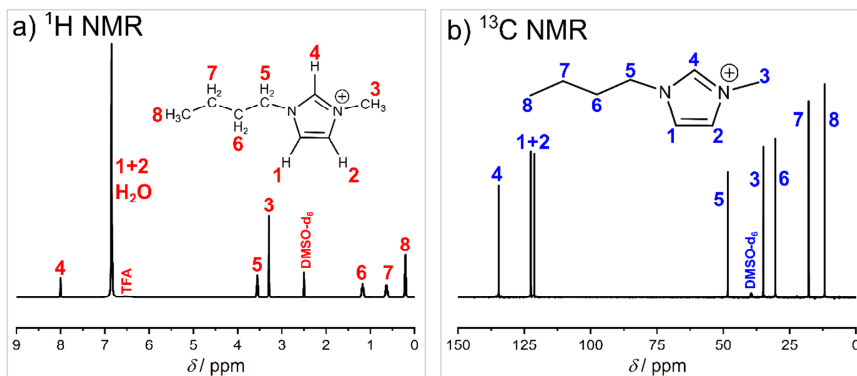
**Figure S8.** (a) <sup>1</sup>H NMR and (b) <sup>13</sup>C NMR spectrum of a mixture containing C<sub>4</sub>mim F (with 5 %<sub>w</sub> MeOH), TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O in a ratio of approximately 1:0.5:6.9. The chemicals were mixed at room temperature, all spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in DMSO-d<sub>6</sub> was used as external standard.



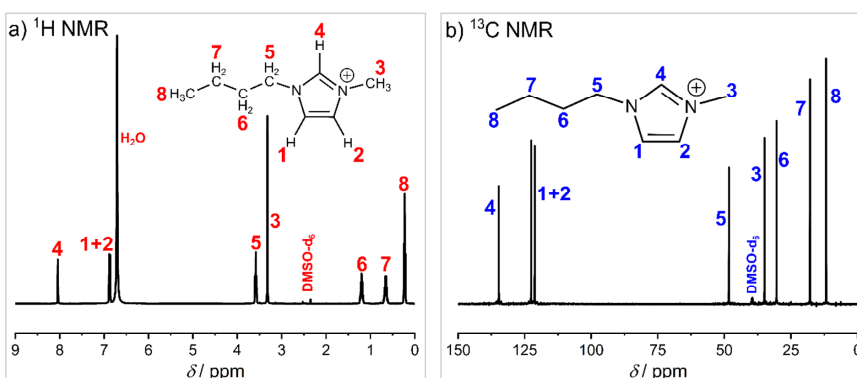
**Figure S9.** (a)  $^1\text{H}$  NMR, (b)  $^{13}\text{C}$  NMR and (c)  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ , TTIP and conc.  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  in a molar ratio of approximately 1:0.44:2.10 (HCl):7.24 ( $\text{H}_2\text{O}$ ). The chemicals were mixed at room temperature, all spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-}d_6$  was used as external standard



**Figure S10.** (a)  $^1\text{H}$  NMR, (b)  $^{13}\text{C}$  NMR and (c)  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_{4\text{mim}}\text{BF}_4$ , TTIP, conc.  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in a molar ratio of approximately 1:0.44:2.10 ( $\text{HCl}$ ):13.74 ( $\text{H}_2\text{O}$ ). The chemicals were mixed at room temperature, all spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-}d_6$  was used as external standard

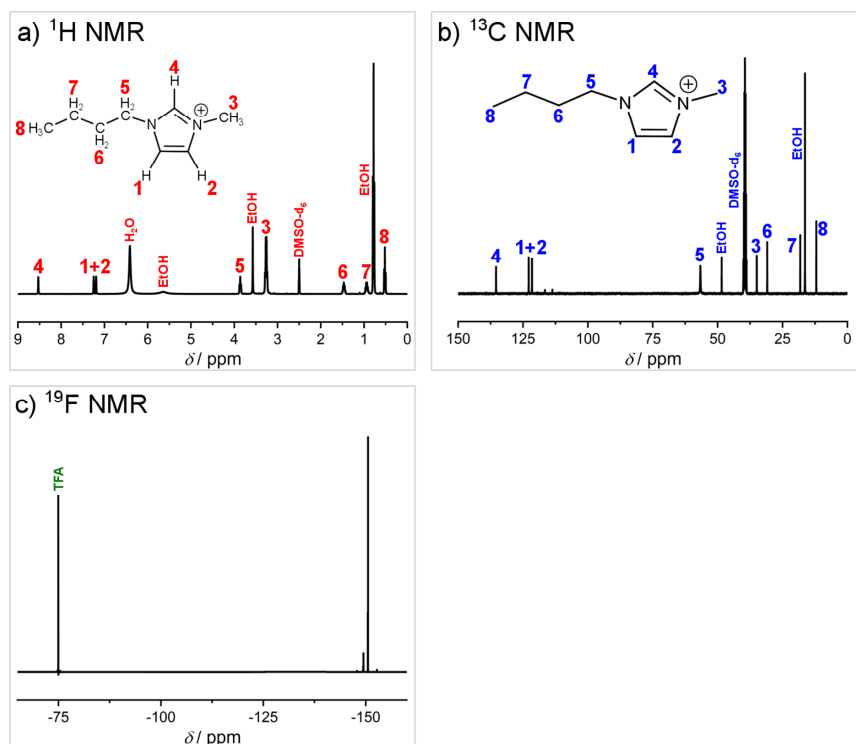


**Figure S11.** (a)  $^1\text{H}$  NMR and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in a ratio of approximately 1:0.5:6.5. The chemicals were mixed at room temperature, all spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-d}_6$  was used as external standard.

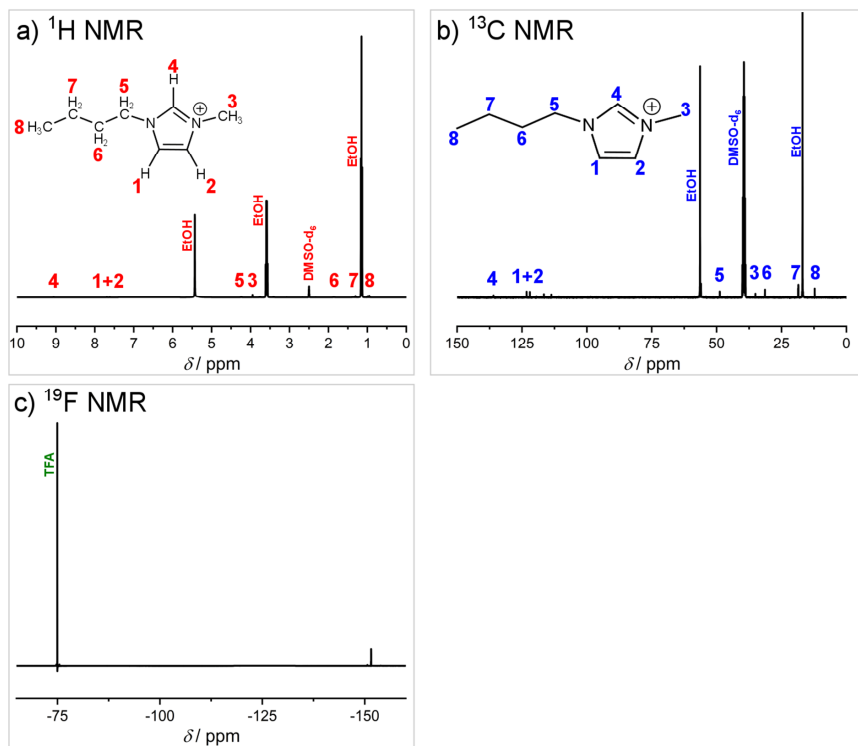


**Figure S12.** (a)  $^1\text{H}$  NMR and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of a mixture containing  $\text{C}_4\text{mim BF}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in a ratio of approximately 1:0.5:6.5. The solution was heated at  $95\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h and after that, the solution was cooled down for the measurements. All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in  $\text{DMSO-d}_6$  was used as external standard.

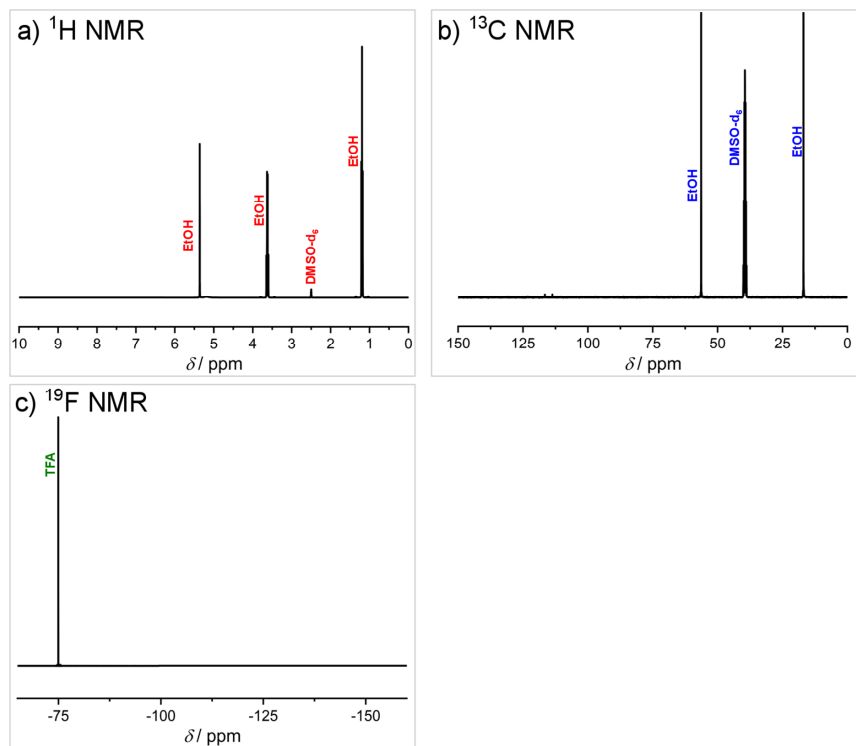




**Figure S13.** (a) <sup>1</sup>H NMR, (b) <sup>13</sup>C NMR and (c) <sup>19</sup>F NMR spectrum of the solution of the first washing step. All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in DMSO-d<sub>6</sub> was used as external standard.



**Figure S14.** (a) <sup>1</sup>H NMR, (b) <sup>13</sup>C NMR and (c) <sup>19</sup>F NMR spectrum of the solution of the second washing step. All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in DMSO-d<sub>6</sub> was used as external standard.



**Figure S15.** (a)  $^1\text{H}$  NMR, (b)  $^{13}\text{C}$  NMR and (c)  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of the solution of the third washing step. All spectra were measured with 400 MHz at 298 K, and a solution containing 0.1 M TFA in DMSO- $d_6$  was used as external standard.

**Table S2.** Results of quantum chemical calculations.

Reaction	Without CPCM kJ/mol				With CPCM kJ/mol			
	Electronic energy	Gibbs free enthalpy	Total thermal energy	Total enthalpy	Electronic energy	Gibbs free enthalpy	Total thermal energy	Total enthalpy
$[\text{TiCl}_4] + \text{BF}_4^- \rightarrow [\text{TiCl}_4(\text{BF}_4)]^-$ (1)	-104,8	-53,3	-98,1	-100,5	-129,3	-77,8	-122,6	-125,0
$[\text{TiCl}_4] + 2 \text{BF}_4^- \rightarrow [\text{TiCl}_4(\text{BF}_4)_2]^{2-}$ -cis (2)	75,4	178,2	88,7	83,7	32,3	135,1	45,6	40,6
$[\text{TiCl}_4] + 2 \text{BF}_4^- \rightarrow [\text{TiCl}_4(\text{BF}_4)_2]^{2-}$ -trans (3)	89,7	193,0	100,3	95,4	71,8	175,1	82,4	77,5
$2 [\text{TiCl}_4] + \text{BF}_4^- \rightarrow [(\text{TiCl}_4)_2(\text{BF}_4)]^-$ (4)	-127,0	-12,2	-112,6	-117,6	-131,5	-16,7	117,1	-122,1

**xyz coordinates of the optimized structures****Titantetrachlorid  $[\text{TiCl}_4]$** 

Ti	0.00014422457810	-0.00000000603459	-0.00017229777365
Cl	-0.00026572632064	0.00000001157206	2.17715078601122
Cl	2.05293052170329	0.00000000637895	-0.72587148724473
Cl	-1.02639900308504	1.77786237607950	-0.72555399258934
Cl	-1.02639901687571	-1.77786238799592	-0.72555400840349

**Tetrafluoroborate  $\text{BF}_4^-$** 

B	-0.00304780058553	0.00532335714883	-0.00219652732509
F	-0.00308958858814	0.00532115683351	1.40941813339574
F	1.32777029056695	0.00534567817772	-0.47271781014204
F	-0.66847901040832	-1.14721665730003	-0.47268663011369
F	-0.66851489098497	1.15784446513997	-0.47268216581492

**[TiCl<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> (1)**

Ti	-0.64561424970272	-0.78709237134729	0.35520233021648
Cl	0.47352991323288	-0.67217020135451	2.28731362468206
Cl	-1.45571195719346	1.08038841371913	-0.54444015306453
F	1.11617485551081	-0.29735529021588	-0.49542892317473
B	1.90136283866269	-0.06366159140105	-1.82480575778160
F	0.97074117917147	-0.17568999080609	-2.82604038393934
Cl	-2.60507207857881	-1.33126913919143	1.36018337746862
Cl	-0.56305155442813	-2.66169590194129	-0.83814600652660
F	2.42497699766237	1.19831842983840	-1.69745962992342
F	2.85271305566291	-1.05231035730000	-1.84297447795694

**[TiCl<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-cis (2)**

Ti	-0.99687976876223	-0.57256940252203	0.20284293741091
Cl	-1.03037464130221	-2.32694233254776	1.69710751186257
F	-0.36912254161119	0.56771881469755	1.83074503621729
Cl	-1.92779283739863	-1.76460789214360	-1.48697757733029
F	-2.88705156195221	-0.12507593041888	0.96171382224922
Cl	-1.17743180121290	1.44942942039359	-0.88988730844693
Cl	1.15672451611359	-0.91369508945307	-0.42019441081106
B	-4.38431181615730	-0.21877577368596	0.94302533015726
F	-4.71792949406110	-1.56054052630124	0.99790374987472
F	-4.82481116259704	0.46777401494860	2.06566396967801
F	-4.82137112206147	0.37741388813471	-0.22711835501325
B	0.69162926684732	1.18810994602033	2.69194969140695
F	1.38116667181129	2.09706198681589	1.90875770723915
F	0.02154640287448	1.81136951359998	3.73509752245327
F	1.50924288946958	0.16737636246189	3.14433537305219

**[TiCl<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-trans (3)**

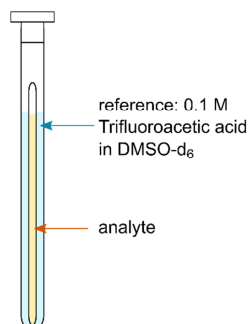
Ti	-0.97259209620226	-0.39194004808979	-0.24339137717700
Cl	1.02216563471011	0.22403031755203	-1.24152020764779
Cl	0.19348477276444	-1.30950794847844	1.54032518954974

S20

F	-1.03867486364187	1.35771894017702	0.71435204261415
B	-1.11839528479266	2.83254478526430	1.09731817730782
F	-2.42715092056392	3.06009900104979	1.47060458790865
F	-0.91349388338736	-2.14416760427878	-1.19491457600395
Cl	-2.97617843885832	-1.00886605598800	0.76188504174529
Cl	-2.15398958009251	0.51916083995402	-2.01798864335114
F	-0.23854191074548	2.99022915272313	2.15095918709679
F	-0.74841721529883	3.55517695396678	-0.01325314840149
B	-0.58488441107960	-3.53008654390224	-1.74234571588503
F	-1.02737508723008	-3.52645388175239	-3.05117411574527
F	0.77945106434798	-3.68294038343815	-1.64655559414472
F	-1.27874277992965	-4.42702352475928	-0.95736384786604

**[(TiCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> (4)**

Ti	-0.79063535688971	-0.63197769917738	0.03603523648309
Cl	-0.83099661711233	1.12490700714127	1.37189479533634
F	-2.70869479646192	-1.67325537680077	0.81167175013780
Cl	0.14629558634080	-2.07782259253886	1.50636698510804
Cl	1.01471005546527	-0.34450692461824	-1.20739921944598
Cl	-2.27310627469703	0.14392356877778	-1.48996157530320
F	-1.57381247111642	-2.66608817321183	-0.83902029432114
B	-2.71058263830513	-2.80887152485321	-0.02391195095272
F	-3.89373409208140	-2.89190344695489	-0.78230072109222
F	-2.67098135916065	-4.00189769239361	0.72415642563630
Ti	-4.65079846925339	-4.96498181488944	-0.02257869584949
Cl	-5.47941366375708	-3.63452750931242	1.61248646634409
Cl	-6.52090503848701	-5.12315826450747	-1.18937923574521
Cl	-4.57593823830957	-6.82493153602869	1.16639972905949
Cl	-3.25892358617439	-5.64806440063222	-1.67452073539519



**Figure S16.** Schematic illustration of the NMR capillary setup.