

Synthese und Charakterisierung von mesostrukturierten Übergangsmetalloxiden

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Olaf Muth

aus Rotenburg in Hannover

Hamburg 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1995 bis August 2000
am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg
in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Michael Fröba angefertigt.

Gutachter:

Prof. Dr. M. Fröba

Prof. Dr. G. Klar

*Für meine
Familie*

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

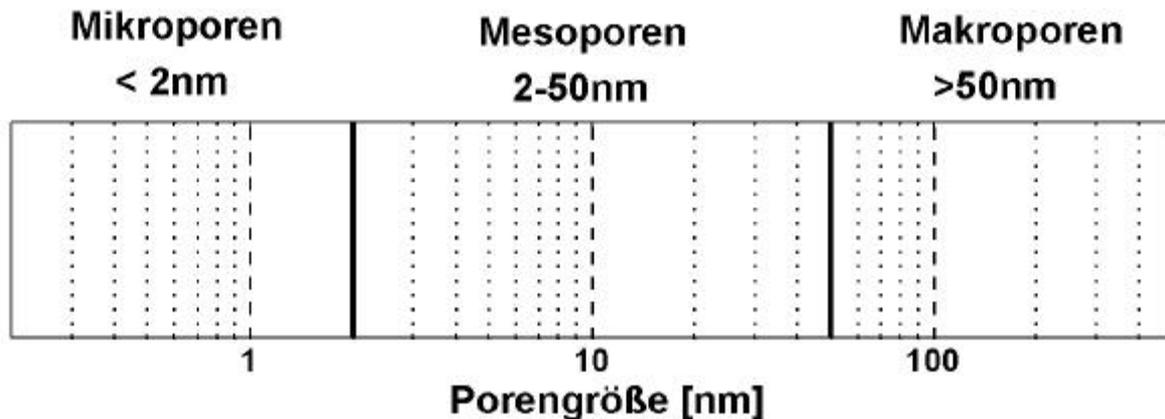
1	Einleitung.....	1
1.1	Allgemeines.....	1
1.2	Mesoporöses Siliciumdioxid.....	3
1.3	Mesostrukturierte und mesoporöse Übergangsmetalloxide.....	11
1.4	Zielsetzung.....	23
2	Theoretische Grundlagen zur Charakterisierung.....	25
2.1	Allgemeines.....	25
2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie an mesostrukturierten Verbindungen.....	26
2.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	32
2.3.1	Röntgenabsorption.....	32
2.3.2	XANES.....	35
2.3.3	EXAFS.....	39
2.3.4	Mathematische Beschreibung der EXAFS.....	41
2.3.5	Datenreduktion und -analyse.....	43
2.4	Transmissionselektronenmikroskopie an mesostrukturierten Proben.....	51
3	Experimenteller Teil.....	55
3.1	Synthesen.....	55
3.1.1	Synthese von mesostrukturiertem Titandioxid.....	55
3.1.2	Synthese von mesostrukturiertem Chrom(III)oxid.....	59
3.1.3	Synthese von mesostrukturiertem Rheniumdioxid.....	61
3.2	Geräteinformationen und Durchführung der Messungen.....	65
3.2.1	Infrarotspektroskopie (IR).....	65
3.2.2	UV-VIS-Spektroskopie.....	65
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie und Elementaranalyse (REM/EDX).....	66
3.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	66
3.2.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS).....	66
3.2.6	Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD).....	69
3.2.7	Röntgenkleinwinkelbeugung (SAXS).....	70
3.2.8	Thermoanalytische Messungen (TG/DTA/MS).....	70
3.2.9	Polarisationsmikroskopie (POM).....	71
3.2.10	Elementaranalyse (EA).....	71
3.2.11	Magnetische Messungen (SQUID).....	71
3.2.12	Leitfähigkeitsmessungen.....	72
3.2.13	Physisorptionsmessungen.....	72

4	Mesostrukturiertes Titandioxid.....	73
4.1	Allgemeines.....	73
4.2	Reaktivität von Precursorverbindungen - Sol-Gel-Chemie.....	75
4.3	Ergebnisse und Diskussion.....	83
4.3.1	Synthesen.....	83
4.3.1.1	<i>Synthesen von Vergleichsproben.....</i>	83
4.3.1.2	<i>Synthesen mit koordinierenden mehrzähligen Liganden.....</i>	87
4.3.1.3	<i>Ethanolothermale Synthesen.....</i>	91
4.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie.....	92
4.3.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	93
4.3.3.1	<i>XANES.....</i>	93
4.3.3.2	<i>EXAFS.....</i>	96
4.3.4	SAXS.....	101
4.3.5	UV-VIS-Spektroskopie.....	104
5	Mesostrukturiertes Chromoxid.....	107
5.1	Allgemeines.....	107
5.2	Hydrolyseverhalten von Chrom(III)-Verbindungen.....	108
5.3	Ergebnisse und Diskussion.....	110
5.3.1	Synthesen.....	110
5.3.1.1	<i>Synthesen mit verschiedenen Tensiden.....</i>	110
5.3.1.2	<i>Synthesen mit verschiedenen Chrom(III)-Quellen.....</i>	111
5.3.1.3	<i>Synthesen mit Dodecylphosphat und basischem Chrom(III)acetat.....</i>	113
5.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie.....	119
5.3.3	Thermoanalytische Untersuchungen.....	122
5.3.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	126
5.3.4.1	<i>XANES.....</i>	126
5.3.4.2	<i>EXAFS.....</i>	127
5.3.5	SAXS.....	133
5.3.6	Magnetismus.....	136

6	Mesostrukturiertes Rheniumdioxid.....	143
6.1	Allgemeines.....	143
6.2	Synthesestrategien.....	143
6.3	Ergebnisse und Diskussion.....	148
6.3.1	Polarisationsmikroskopie.....	148
6.3.2	Synthesen.....	151
6.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie.....	154
6.3.4	Elementaranalyse.....	156
6.3.5	Infrarotspektroskopie.....	157
6.3.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	159
	6.3.6.1 XANES.....	159
	6.3.6.2 EXAFS.....	161
6.3.7	Templatentfernung und thermoanalytische Untersuchungen.....	164
7	Zusammenfassung.....	167
7.1	Mesostrukturiertes Titandioxid.....	167
7.2	Mesostrukturiertes Chrom(III)oxid.....	168
7.3	Mesostrukturiertes Rheniumdioxid.....	170
8	Summary.....	172
8.1	Mesostructured Titanium Dioxide.....	172
8.2	Mesostructured Chromium(III) Oxide.....	173
8.3	Mesostructured Rhenium Dioxide.....	174
Anhang	I Re-Infrarotspektroskopie-Daten	
	II Tabelle der verwendeten Gefahrstoffe	
	III Entsorgungshinweise	
	IV Atoms-Eingabedateien	
	V Kurzzusammenfassung	

Vorwort

Die Porosität eines Festkörpers lässt sich im einzelnen auf Mikro-, Meso- und Makroporen zurückführen, wobei der jeweilige Größenbereich dieser Poren per definitionem 1972 von der IUPAC festgelegt wurde¹ und in der folgenden Abbildung mit logarithmischer X-Achse für die Porengröße schematisch dargestellt wird.



Spricht man jedoch von Strukturen innerhalb oder auf der Oberfläche eines Festkörpers, so gibt es keine einheitliche Regelung für den Gebrauch des Begriffes „Meso-“ bzw. „mesoskopisch“. Obwohl diese Begriffe in der Biochemie und Materialwissenschaft häufig verwendet werden, gibt es dennoch keine scharfe Abgrenzung des hiermit bezeichneten Größenbereichs. Um Unklarheiten zu vermeiden, soll innerhalb dieser Arbeit im Folgenden nur dann von Mesostrukturen die Rede sein, wenn es sich um geordnete Strukturen innerhalb eines größeren Verbundes handelt, deren Ordnung sich aus der wiederkehrenden Abfolge von Tensidmolekülschichten (planar oder gekrümmt) und einer anorganischen Matrix ergibt, deren Grundeinheit sich im selben, für Mesoporen definierten Größenbereich befindet. In allen diesen Fällen handelt es sich gleichwohl auch um nanostrukturierte System, da hiermit stets Strukturen im Nanometerbereich umfasst werden.

¹ IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part1, *Pure Appl. Chem.*, **1972**, 31, 578

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die Entwicklung mesoporöser Festkörper in den letzten Jahren ist als eine Erweiterung der Errungenschaften auf dem Gebiet der mikroporösen Festkörper zu sehen, deren prominenteste Vertreter die Zeolithe sind. Die große wirtschaftliche Bedeutung, die diese Substanzklasse von Alumosilicaten besitzt, gründet sich auf ihre vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten als Molekularsiebe, Ionenaustauscher oder Katalysatoren. Im Gegensatz zu anderen anorganischen, porösen Festkörpern, wie zum Beispiel den makroporösen Gelen und Gläsern, zeichnen sich die Zeolithe besonders durch ihre scharfe Porenradienverteilung aus, welche zum einen durch ihre templatgesteuerte Synthese und zum anderen durch den kristallinen Aufbau dieser Festkörper verursacht wird. In der Regel wird in der hydrothermalen Zeolith-Synthese durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von anorganischen Vorläuferverbindungen der Festkörper direkt um einzelne Templatmoleküle oder -ionen herum aufgebaut (s. Abbildung 1.1).

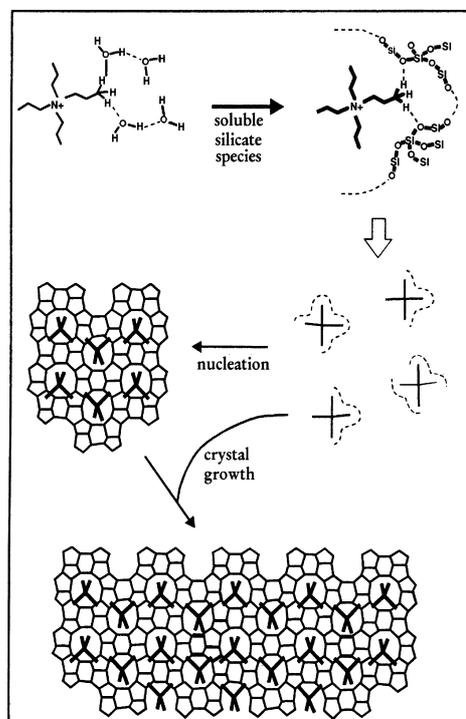


Abbildung 1.1: Templatmechanismus der Zeolithsynthese¹

¹ a) S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 4647; b) S. L. Burkett, M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 920

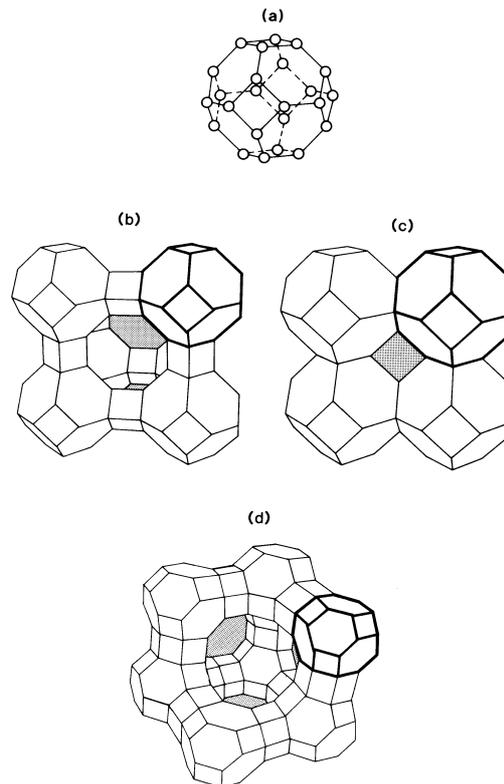


Abbildung 1.2: Zeolithstrukturen: a) β -Käfig, b) Zeolith A, c) Sodalith, d) Faujasit²

Mit Entfernung des Templats durch Calcination gelangt man zum mikroporösen Festkörper. Die so hergestellten kristallinen Verbindungen bauen sich aus AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern auf, welche streng alternierend auf benachbarten Plätzen in den Gitterstrukturen liegen. Abbildung 1.2 zeigt beispielhaft drei der bekanntesten Vertreter: Zeolith A, Sodalith und Faujasit. Jede der drei Strukturen wird in diesem Fall aus einer allen gemeinsamen Einheit, dem β -Käfig (a), durch unterschiedliche Verknüpfung aufgebaut.

Das Templatmolekül oder -ion kann bei geeigneter Wahl durch dessen strukturdirigierenden Einfluss über die Form der kristallinen Struktur bestimmen. Eine Erweiterung der Poren durch Vergrößerung des Templatmoleküls ist leider trotz erheblicher Anstrengungen zur Zeit nur eingeschränkt möglich. Meistens brechen Strukturen mit größeren Kanälen und Käfigen bei der Calcination zusammen. Die größten Poren, die durch einzelne Templatmoleküle auf diese Weise erhalten werden konnten, haben einen Radius von $1,8\text{nm}^3$. Durch Einbringen von Übergangsmetall-dotierungen in das Zeolithgitter und durch Erweiterung der Zusammensetzung auf andere Systeme, wie z.B. Phosphate (der Größenrekordhalter ist ein

² C. N. R.Rao, J. Gopalakrishnan, „New Directions in Solid State Chemistry“, Cambridge University Press, UK, 2.Aufl., 1997, S. 41

³ V. Soghomonian, Ch. Qin, R. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem, Int. Ed.*, 1993, 32, 610

solches), sind die nützlichen Eigenschaften dieser Molekularsiebe entscheidend bereichert worden. Für ausführlichere Informationen zu Zeolithen sei an dieser Stelle jedoch auf die weiterführende Literatur verwiesen.⁴

Um die Anwendungsmöglichkeiten aber besonders im Bereich der Molekularsiebe und Katalysatoren ausbauen und entscheidend verbessern zu können, war eine Vergrößerung der Poren jedoch unerlässlich. Die Notwendigkeit an dieser Stelle andere Synthesestrategien zu entwickeln, um einheitliche Porensysteme mit größeren Poren zu erhalten, wurde jedoch erkannt und von Mitarbeitern der Mobil Oil Company umgesetzt.

1.2 Mesoporöses Siliciumdioxid

Schon 1969 ist in einer Patentschrift⁵ die Synthese eines mesoporösen Siliciumdioxids niedergelegt, welches damals zwar aufgrund seiner geringen Dichte auffiel, dessen Charakterisierung über die Dichtebestimmung aber nicht weit hinausging, so dass die regelmäßige Porenstruktur dieses Materials bis zu seiner Wiederentdeckung⁶ verborgen blieb. Erst 1992 wurde dann von Beck und Kresge et al. erstmalig ein supramolekulares Aggregat aus Tensidmolekülen in wässriger Lösung wirklich gezielt als Templat für die hydrothermale Synthese von mesoporösem Siliciumdioxid eingesetzt.⁷ Aus der Chemie der verwendeten amphiphilen Tensidmoleküle ist bekannt, dass diese in polaren Lösungsmitteln oberhalb einer spezifischen Grenzkonzentration **CMC-1** (Critical Micelle Concentration) aggregieren und sphärische bzw. röhrenförmige Micellen bilden. Bei Erhöhung der Konzentration über einen zweiten Wert **CMC-2** kann es durch Zusammenlagerung solcher Micellen bzw. Umlagerung zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen kommen. Durch dieses lyotrope Verhalten entstehen in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration neben lamellaren z.B. auch hexagonale oder kubische Strukturen, wie es das Phasendiagramm von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Wasser beispielhaft zeigt (Abbildung 1.3).

⁴ a) L. Puppe, *Chem. i. u. Zeit.*, **1986**, *4*, 117-127; b) H. Chon, S. I. Woo, S.-E. Park (Hrsg.), „Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology“, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier Science B. V., NL, **1996**, Vol.102; c) H. G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), „Molecular Sieves“, Science and Technology, Springer Berlin, D, **1998**, Vol. 1-2 ff.

⁵ V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, US Patent 3 556 725, **1971** (eingereicht 1969)

⁶ F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Microporous. Mater.*, **1997**, *10*, 283-286

⁷ a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710-712; b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834-10843

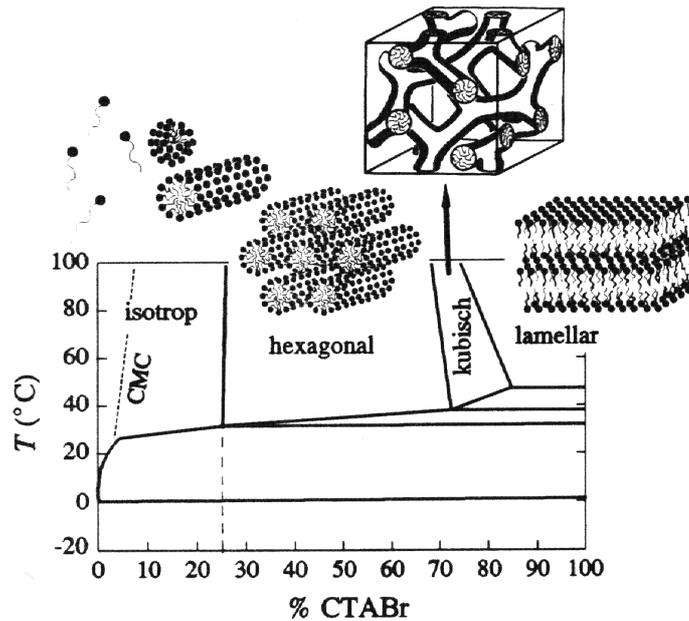


Abbildung 1.3: Phasendiagramm von Cetyltrimethylammoniumbromid in Wasser⁸

Bei der Synthese der mesoporösen M41S-Silicaphasen macht man sich gerade diese Tatsache zunutze, indem um das gebildete supramolekulare Aggregat herum, ähnlich den Templatmolekülen in der Zeolithsynthese, der anorganische Festkörper aufgebaut wird. Die Porengröße lässt sich dabei gut über die Länge der Alkylketten steuern. Einige Beobachtungen zeigen jedoch bei näherer Betrachtung, dass der Mechanismus zur Bildung der mesostrukturierten Phasen um einiges komplexer ist:

- selbst bei sehr geringen Tensidkonzentrationen unterhalb der CMC-2 werden hexagonale Silicaphasen erhalten⁹
- allein durch Änderung der Konzentration der anorganischen Komponente (nicht des Tensids) lassen sich lamellare, hexagonale und auch kubische Phasen erhalten
- auch bei Temperaturen oberhalb des Stabilitätsbereichs von stäbchenförmigen Micellen werden hexagonale oder kubische Phasen erhalten¹⁰

⁸ a) X. Auvray, C. Peptipas, R. Anthore, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 73, 7458-7464; b) T. Wärnheim, A. Jönsson, *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, 125, 627-633

⁹ Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1176-1191

¹⁰ J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1816-1821

Dies alles deutet auf einen kooperativen Templateffekt hin, wie er von Stucky und Schüth postuliert wird, bei dem das Gleichgewicht des Tensids im Lösungsmittel stark von der Anorganik beeinflusst wird.¹¹ Im Falle der Silica-Synthese mit quartären Ammoniumsalzen gehen sie davon aus, dass sich bei Zugabe der Silicaquelle durch Ionenaustausch zunächst Ionenpaare aus Silicatanionen und Tensidkationen gebildet werden, die dann zur weiteren Strukturierung durch einen Selbstordnungsprozess einschließlich Aggregation und Kondensation dienen (Abbildung 1.4).

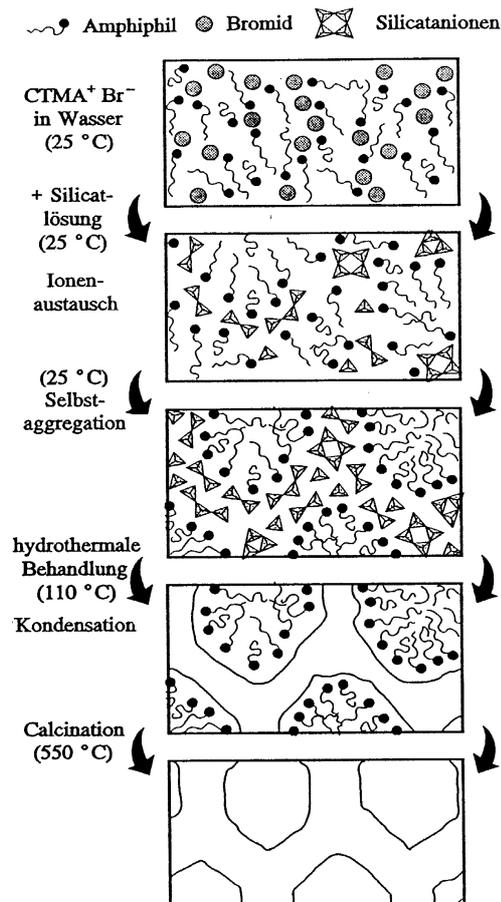


Abbildung 1.4: Schematischer Bildungsmechanismus einer MCM-41 Silica-Phase²

Hierbei handelt es sich um einen höchst dynamischen Prozess, der sich durch eine ganze Reihe von Parametern leicht beeinflussen lässt. Ergänzend beschreiben Attard et al. für Ansätze mit höheren Tensidkonzentration einen Prozess, in welchem die aus reinem Lösungsmittel und Tensid bereits vorgebildeten, flüssigkristallinen Strukturen durch ihre direkte Wirkung als

¹¹ a) A. Firouzi, A. Monnier, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science*, **1995**, 267, 1138-1143; b) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, **1993**, 261, 1299-1303

Schablone einfach im mesostrukturierten Produkt erhalten bleiben.¹³ Man spricht in diesem Fall vom „wahren“ lyotropen Ansatz. Ähnlich den Zeolithen wird auch hier durch Calcination (bzw. Extraktion) ein poröses, partiell kristallines Produkt mit scharfer Porenradialverteilung erhalten, sofern es sich zuvor um hexagonale, kubische oder vergleichbare nichtlamellare Mesostrukturen gehandelt hat. Die Wände in diesen Strukturen weisen jedoch keine Fernordnung bzw. Kristallinität auf atomarer Ebene auf. Im Gegensatz aber zu völlig amorphen Materialien, die nur in der ersten Koordinationssphäre eine strenge Ordnung aufweisen, zeigen die mesostrukturierten Silicaphasen eine gewisse mittelreichweitige Ordnung an, die mittels XANES-Untersuchungen nachgewiesen werden kann.¹⁴ Mittlerweile sind eine ganze Reihe von unterschiedlichen Silica-Phasen auf diesem Wege hergestellt worden. Sie unterscheiden sich außer in ihrer Struktur zum Teil deutlich in ihren Synthesebedingungen. Eine Übersicht der meistens mit speziellen Abkürzungen bezeichneten Materialien gibt Tabelle 1.1.

Name	Tenside	WW*	Struktur
MCM ¹⁵ Mobilis Composition of Matter	Alkyltrimethylammoniumbromide	ionisch	MCM-50, lamellar MCM-41, hexagonal MCM-48, kubisch (Ia3d)
SBA ¹⁶ Santa Barbara University	bis-(Dialkyl-dimethylammonium)alkyldibromide	ionisch	SBA-1, kubisch (Pm3n) SBA-2, 3-dim., hexagonal mit Käfigen (P6 ₃ /mmc)
HMS ¹⁷ Hexagonal Mesoporous Silica	Primäre Alkylamine	Dipol-Dipol	HMS-1, gestört hexagonal / Wurmartig
MSU ¹⁸ Michigan State University	Polyethylenoxid-Tenside	Dipol-Dipol	MSU-1, gestört hexagonal / Wurmartig
LMU ¹⁹ Ludwig Maximilian University	Alkyltrimethylammoniumbromide	ionisch	LMU-1, 3dim., schwammartig
KIT ²⁰ Korea Adv. Inst. of Sci. and Tech.	Alkyltrimethylammoniumchloride + Na ₄ EDTA	ionisch	KIT-1, 3dim., schwammartig

* Wechselwirkung an der Grenzfläche von Organik und Anorganik

Tabelle 1.1: Übersicht über bekannte mesoporöse Silica-Phasen

¹² M. Fröba, P. Behrens, J. Wong, G. Engelhardt, Ch. Hagenmüller, G. van de Goor, M. Rowen, T. Tanaka, W. Schwieger, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, 371, 99-101

¹³ G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature*, **1995**, 378, 366-368

¹⁴ M. Fröba, P. Behrens, J. Wong, G. Engelhardt, Ch. Hagenmüller, G. van de Goor, M. Rowen, T. Tanaka, W. Schwieger, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, 371, 99

¹⁵ s. 7)

¹⁶ Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *Science*, **1995**, 268, 1324-1327

¹⁷ a) P. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 267, 865-867; b) W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2491-2498

¹⁸ a) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 269, 1242-1244; b) E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 533-536

¹⁹ P. Behrens, A. Glaue, C. Hagenmüller, G. Schechner, *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 255-261

²⁰ R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 17718-17721

Der dynamische Selbstordnungsprozess während der Synthese wird in erster Linie durch die Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Komponenten bestimmt (Abbildung 1.5). Zum einen treten schwache, kurzreichweitige van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Tensidmoleküle (A) und etwas stärkere Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen auf (B), zum anderen gibt es starke, langreichweitige, elektrostatische Kräfte, die zwischen den Kopfgruppen der Tenside und den anorganischen Precursoreinheiten wirken, sofern diese ionisch vorliegen (C), (D), (E). Nicht zu vergessen sind die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Organik (F) bzw. Anorganik (G). Im Falle neutraler Kopfgruppen und Precursoreinheiten treten zwischen diesen allerdings auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf.

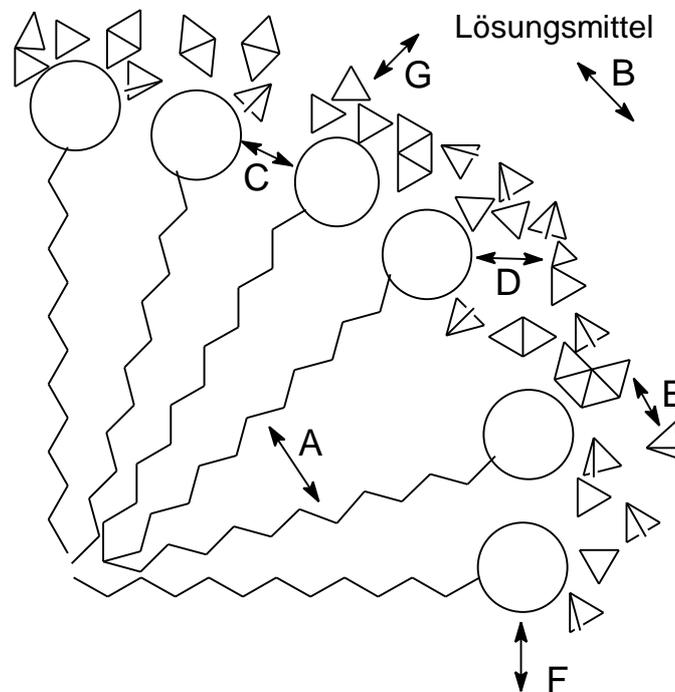


Abbildung 1.5: Wechselwirkungen während des Strukturierungsprozesses

Durch die vorhandene Vielfalt an Amphiphilen mit unterschiedlichen Kopfgruppen konnten eine ganze Reihe von unterschiedlichen Wechselwirkungen an der Tensid \leftrightarrow Anorganik Grenzfläche zur Synthese mesoporöser Silica-Phasen ausgenutzt werden (Abbildung 1.6). Man unterscheidet zwischen Ordnungsprozessen, die durch elektrostatische Kräfte bestimmt werden S^+I , S^-I^+ , $S^+X^-I^+$, $S^-X^+I^-$ und den neutralen, durch Wasserstoffbrückenbindungen bestimmten Prozessen S^0I^0 , wobei mit S das jeweilige Tensid (surfactant) und mit I die anorganische Komponente (inorganic) bezeichnet wird. In den elektrostatischen Ansätzen mit

gleichgeladenem Tensid und Anorganik kommen zudem Vermittlerionen zum Einsatz, die mit X bezeichnet werden.

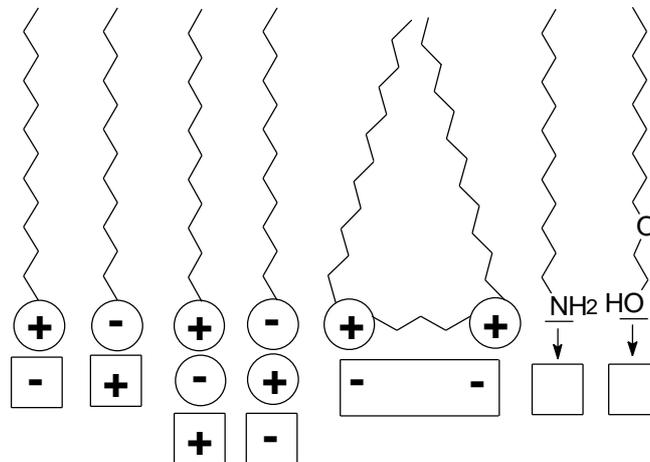


Abbildung 1.6: Wechselwirkungen an der Grenzfläche von Organik und Anorganik

Die Triebkraft des Ordnungsprozesses ist dabei stets in einer Energieminimierung des gesamten Systems zu sehen. Während beim „electrostatic templating“ durch einen Abgleich der Ladungen (charge matching) an der Phasengrenze von Organik und Anorganik der Ordnungsprozess recht schnell beendet ist, benötigt dieser Vorgang beim „neutral templating“ aufgrund der geringeren Energieunterschiede wesentlich länger. Pinnavaia et al.²¹ haben hierzu in vergleichenden Untersuchungen gezeigt, dass bei ionisch vermittelten Strukturierungen ein Trend zu wohlgeordneten Phasen mit relativ dünnen Wänden zu verzeichnen ist, wohingegen neutrale Ansätze vornehmlich schlechter geordnete Produkte mit dickeren und stärker vernetzten Wänden ergeben. Dies ist vor dem Hintergrund der unterschiedlichen Reichweiten und Stärken der jeweiligen auftretenden Wechselwirkungen besonders einsichtig. Die Bildung von vermeintlich schlechter geordneten wurm- oder schwammartigen Phasen ist aber nicht nur auf nichtionische Ansätze beschränkt.²² Thermisch induzierte Phasenumwandlungen von lamellaren Strukturen hin zu hexagonalen und von hexagonalen hin zu kubischen Strukturen, wie sie von Klinowski²³ und Landry²⁴ festgestellt wurden, zeigen nochmals deutlich, dass Ordnungsphänomene hier nicht allein von der Zusammensetzung bestimmt werden, sondern auch von vielen anderen Parametern. Für weitere mechanistisch ausgerichtete Untersuchungen

²¹ P. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2068-2079

²² vgl. Tabelle 1.1, HMS/MSU/LMU-Phasen und die Bildung einer sogenannten L₃-Phase: A. Aksay, S. M. Gruner, *Science*, **1997**, 277, 552-557

²³ Z. Luan, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, 94, 979-983

wurden unter anderem auch besondere in situ Methoden wie Small Angle Neutron Scattering (SANS)²⁵ oder FT-IR²⁶ genutzt.

Im Laufe der weitergehenden Forschung orientierten sich sehr viele Arbeiten an der Optimierung der Produkte und des Syntheseprozesses, teilweise auch im Hinblick auf die industrielle Anwendung. Zu diesem Zweck wurden besondere Heizmethoden wie z.B. Mikrowellenfelder²⁷ oder Rohrreaktoren²⁸, andere nichtwässrige Lösungsmittel wie z.B. Alkohole, Formamid, etc.²⁹, außergewöhnliche Tensidmischungen³⁰ bzw. Tenside wie z.B. Blockcopolymer³¹ oder besondere Methoden zur Templatenfernung wie z.B. die Extraktion mit überkritischem CO₂³² oder die Behandlung mit Ozon³³ eingesetzt. Einerseits sollte die Fernordnung der Materialien³⁴ bis hin zur Synthese von Einkristallen³⁵, andererseits aber auch die hydrothermale Stabilität stetig verbessert werden.³⁶ Besondere Formen wurden hergestellt, so z.B. dünne Filme³⁷, Membranen³⁸, Fasern³⁹, Kugeln verschiedener Größe und Stabilität⁴⁰,

²⁴ K. W. Gallis, C. C. Landry, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2035-2038

²⁵ C. J. Glinka, J. M. Nicol, G. D. Stucky, E. Ramli, D. Margolese, Q. Huo, J. B. Higgins, M. E. Leonowicz, *J. of Porous Mater.*, **1996**, *3*, 93-98

²⁶ V. L. Zholobenko, S. M. Holmes, C. S. Cundy, J. Dwyer, *Microp. Mater.*, **1997**, *11*, 83-86

²⁷ a) C.-G. Wu, T. Bein, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1996**, 925-926; b) S.-E. Park, D. S. Kim, J.-S. Chang, W. Y. Kim, *Catalysis Today*, **1998**, *44*, 301-308; c) P. Yang, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2033-2036

²⁸ M. Linden, S. A. Schunk, F. Schüth, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 871-873

²⁹ a) A. Y. Kim, J. Liu, J. W. Virden, B. C. Bunker, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, *371*, 105-110; b) M. T. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, P. P. Newcomer, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 311-321; c) s. 27 a); d) s. 8

³⁰ F. Chen, L. Huang, Q. Li, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2685-2686

³¹ a) C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 431-436; b) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, *279*, 548-552; c) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024-6036; d) C. C. Göltner, S. Henke, M. C. Weißenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 633-636; e) E. Krämer, S. Förster, C. G. Göltner, M. Antonietti, *Langmuir*, **1998**, *14*, 2027-2031

³² S. Kawi, M. W. Lai, *Chem. Commun.*, **1998**, 1407-1408

³³ M. T. J. Keene, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, *Chem. Commun.*, **1998**, 2203-2204

³⁴ a) K. J. Edler, J. W. White, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1226-1233; b) R. Mokaya, W. Zhou, W. Jones, *Chem. Commun.*, **1999**, 51-52; c) J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 3690-3698; d) P. Van der Voort, M. Mathieu, F. Mees, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8847-8851; e) J. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 487-491

³⁵ a) J. M. Kim, S. K. Kim, R. Ryoo, *Chem. Commun.*, **1998**, 259-260; b) V. Alfredsson, M. W. Anderson, T. Oshuna, O. Terasaki, M. Jacob, M. Bojrup, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2066-2070

³⁶ a) R. Ryoo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 317-320; b) S. S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1998**, *282*, 1302-1305; c) D. Das, C.-M. Tsai, S. Cheng, *Chem. Commun.*, **1999**, 473-474

³⁷ a) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G. A. Ozin, *Nature*, **1996**, *379*, 703-705; b) H. W. Hillhouse, T. Okubo, J. W. van Egmond, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1505-1507; c) M. Ogawa, H. Ishikawa, T. Kikuchi, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1783-1786; d) C. H. Ko, J. M. Kim, R. Ryoo, *Microp. Mesop. Mater.*, **1998**, *21*, 235-243

³⁸ D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1505-1507

³⁹ a) Q. Huo, D. Zhao, P. Feng, K. Weston, S. K. Burano, G. D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 974-978; b) P. J. Bruinsma, A. Y. Kim, J. Liu, S. Baskaran, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2507-2511

⁴⁰ a) Q. Huo, J. Feng, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 14-17; b) M. Grün, I. Lauer, K. K. Unger, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 254-256; c) L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1623-1626

Stäbe⁴¹ und Röhren⁴². Selbst Vergleiche zur Biomineralisation wurden aufgrund einzigartiger, schalenähnlicher Morphologien gezogen⁴³ und hierarchische Strukturen bis in den Mikrometerbereich hinein erzeugt.⁴⁴ Die Vergrößerung der Poren wurde durch den Einsatz von Blockcopolymeren entscheidend vorangetrieben, so dass einheitliche Poren mit bis zu 30nm nunmehr hergestellt werden können (s.o.). Besonders interessant ist auch, vom mechanistischen Standpunkt aus betrachtet, die Vergrößerung der Poren bis zu einem Durchmesser von 7nm durch eine einfache Veränderung der thermischen Reaktionsführung, ohne das Tensid und seine Kettenlänge zu wechseln.⁴⁵

Da Silica-Phasen an sich keine katalytische Aktivität aufweisen, sind große Anstrengungen unternommen worden, um das Gerüst mit anderen Metallionen zu dotieren. Dabei blieben die Dotierungsgrade außer bei dreiwertigen Ionen (Al, etc.) jedoch stets im unteren Prozentbereich. Ebenso wurde eine große Bandbreite an Möglichkeiten erschlossen, Chemie innerhalb der Poren zu betreiben, sei es durch einfache Einlagerung verschiedenster Verbindungen oder durch Verankerung an den Wänden mit entsprechenden nachfolgenden Reaktionen.⁴⁶ Für weitere Übersichten zur allgemeinen Entwicklung mesoporöser Festkörper und ihren katalytischen Anwendungen sei jedoch auf die einschlägige Literatur verwiesen.⁴⁷

Auf die Charakterisierungsmöglichkeiten mesostrukturierter und mesoporöser Phasen wird später in Kapitel 2 eingegangen. An dieser Stelle soll aber schon auf die Schwierigkeiten hingewiesen werden, die eine fehlende kristalline Ordnung auf atomarer Ebene in diesen Materialien mit sich bringt.

⁴¹ S. Shio, A. Kimura, M. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1998**, 2461-2462; b) L.-Z. Wang, J.-L. Shi, F.-Q. Tang, J. Yu, M.-L. Ruan, D.-S. Yan, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 643-645

⁴² H.-P. Lin, S. Cheng, C.-Y. Mou, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 581-589

⁴³ a) S. Schacht, Q. Huo, G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, F. Schüth, *Science*, **1996**, *273*, 768-771; b) H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1997**, *386*, 692-695; c) G. A. Ozin, H. Yang, I. Sokolov, N. Coombs, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 662-667; d) H. Yang, G. A. Ozin, C. T. Kresge, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 883-887; e) S. M. Yang, H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, C. T. Kresge, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 52-55

⁴⁴ a) P. T. Tanev, Y. Liang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8616-8624; b) H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 811-817; P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, *282*, 2244-2246

⁴⁵ a) D. Khushalani, A. Kuperman, G. A. Ozin, K. Tanaka, J. Garcés, M. M. Olken, N. Coombs, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 842-846; b) A. Sayari, P. Liu, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2499-2506; c) M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Microp. Mesop. Mater.*, **1999**, *27*, 217-229

⁴⁶ K. Möller, T. Bein, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2950-2963

⁴⁷ a) s. 4 b); b) X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, *35*, 2075-2090; c) F. Schüth, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 1306-1315; d) A. Sayari, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1840-1852; e) A. Corma, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2373-2419; f) U. Ciesla, F. Schüth, *Microp. Mesop. Mater.*, **1999**, *27*, 131-149; g) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.*, **1999**, *38*, 58-82

1.3 Mesostrukturierte und mesoporöse Übergangsmetalloxide

Die Erforschung mesostrukturierter Übergangsmetalloxide ist aus vielerlei Hinsicht besonders interessant. Im Gegensatz zu Siliciumdioxid, welches für sich allein keine besonderen physikalischen Eigenschaften aufweist, zeigen insbesondere die Übergangsmetalloxide ein vielfältiges Spektrum derselben. So sind vor allem optische, magnetische und elektrische Eigenschaften, sowie deren Kombinationen hier mit eingeschlossen. Eine Strukturierung im Nanometerbereich lässt zudem die Möglichkeit zur Steuerung dieser Eigenschaften durch größeninduzierte Effekte erwarten, was den Anwendungsbereich solcher Substanzen als Materialienungemein vergrößert.⁴⁸ Im Falle von mesoporösen Materialien ist neben diesen durch physikalische Materialeigenschaften begründeten Anwendungen sowohl deren katalytische Verwendung als auch ihre Anwendung als Molekularsieb von großer Bedeutung. Trotz der erhöhten Anforderungen, die eine Synthese mesostrukturierter Übergangsmetalloxide stellt, ist es nicht verwunderlich, dass kurz nach der Entdeckung der templatgesteuerten Synthese von mesoporösem Siliciumdioxid im Jahre 1992 (s. Kap.1.1) die Entwicklung mesostrukturierter und auch mesoporöser Übergangsmetalloxide einen schwunghaften Anstieg nahm. Zu Beginn dieser Arbeit im Jahre 1995 ist in der Literatur nur sehr wenig zu finden gewesen, während heute mittlerweile eine ganze Anzahl an Veröffentlichungen mit Beiträgen zu den unterschiedlichsten Systemen (Abbildung 1.7) erschienen sind.

Die ersten systematischen Untersuchungen zur Strukturierung von Übergangsmetalloxiden mit Hilfe von strukturdirigierenden, supramolekularen Aggregaten von Tensidmolekülen stammen von Stucky et al. aus dem Jahre 1994.⁴⁹ Sie setzten für die Synthese einer großen Anzahl von Übergangsmetalloxidsystemen (Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Mo, W) neben langkettigen, kationischen, quartären Ammoniumsalzen auch langkettige, anionische Sulfate und Phosphate als Tenside ein (Abbildung 1.8). Neben diesen Systemen beschäftigten sie sich ebenfalls mit anderen nichtsilikatischen Oxiden der Hauptgruppenmetalle (Sb, Pb, Ga, Al, Mg) und mit Zinkphosphat bzw. Zinnsulfid.

⁴⁸ G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **1992**, *10*, 612-649

⁴⁹ a) Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature*, **1994**, *368*, 317-321; b) Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1176-1191; c) U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G.D. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1994**, 1387-1388

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104														
Fr	Ra	Ac**	Ku														

HM=Hauptgruppenmetalle ÜM=Übergangsmetalle

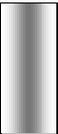
						
Chalko- genide	HM teilweise nicht oxidisch	binäre ÜM Oxide	Phosphate	ternäre ÜM Oxide	Metalle	poröse Systeme

Abbildung 1.7: Übersicht über bereits veröffentlichte mesostrukturierte und mesoporöse Systeme

Den Synthesen wurde dabei je nach Reaktionsbedingungen entweder ein S^+T^- , ein ST^+ - oder ein $S^+X^+T^-$ -Mechanismus zugrunde gelegt, wobei nach ihren Vorstellungen die Strukturierung im Wesentlichen an der Grenzfläche zwischen Anorganik und Organik durch die Ladungsdichte der anorganischen Precursorverbindungen und die Ladungsdichte und Packungsparameter der Tensidmoleküle bestimmt wird. Im überwiegenden Teil der Fälle wurden hier jeweils nur ein oder mehrere lamellare Phasen erhalten. Jedoch bei Pb, W, und Sb war diese Gruppe in der Lage, eine Phase mit hexagonaler und bei Antimon auch kubischer Symmetrie herzustellen. Auf eine Charakterisierung der anorganischen Spezies innerhalb der Mesostrukturen wurde leider verzichtet. Die Entfernung des Templats durch Calcinierung oder Lösungsmittelextraktion gelang in allen Fällen nicht ohne die Zerstörung der Mesostruktur.

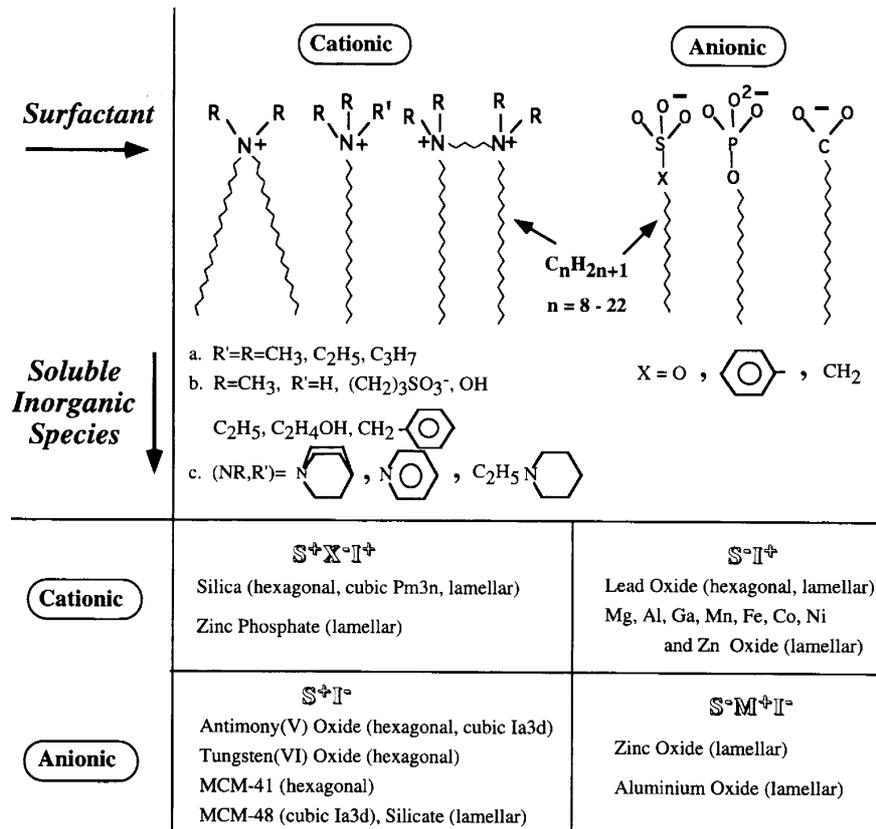


Abbildung 1.8: Verschiedene Synthesewege durch unterschiedliche Kombination von löslichen anorganischen Spezies mit unterschiedlichen Tensiden^{49b)}

Eine zweite Gruppe um Stein, Fendorf und Mallouk beschrieb 1995 die Synthese von porösen Wolframaten und Niobwolframaten über einen Salz-Gel-Prozess.⁵⁰ Ausgehend von löslichem Natrium-*meta*-wolframat und Kaliumniobat $K_8Nb_6O_{19}$ wurden mit Cetyltrimethylammoniumhydroxid Produkte erhalten, die sowohl lamellare als auch hexagonale Strukturen aufwiesen. Bei näherer Untersuchung stellte sich jedoch heraus, dass diese nicht durch ausgedehnte Netzwerke von Metalloxiden aufgebaut sind, sondern nur aus einer geordneten Anordnung von einzelnen für sich isolierten Polyoxometallatclustern (POM), sogenannten Keggin-Ionen (Abbildung 1.9), bestehen, welche in den Edukten bereits teilweise vorgeformt sind.

⁵⁰ a) A. Stein, M. Fendorf, T.P. Jarvie, K.T. Mueller, M.E. Garcia, T.E. Mallouk, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, 371, 69-70; b) A. Stein, M. Fendorf, T.P. Jarvie, K.T. Mueller, A.J. Benesi, T.E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 304-313

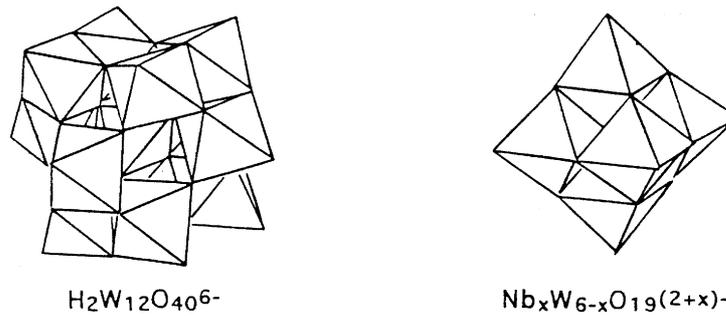


Abbildung 1.9: Koordinationspolyeder von Wolframat- und Niobwolframat Keggin-Ionen^{30b)}

Eine weitere Kondensation dieser sehr stabilen Cluster konnte aufgrund ihrer geringen Reaktivität nicht erreicht werden, so dass eine Entfernung des Templats auch hier nur zu kondensierten Phasen führte. Poröse Materialien konnten nur durch eine nachträgliche Behandlung der bereits gebildeten, salzartigen Tensidkomposite mit Tetraethylorthosilikat zugänglich gemacht werden, da hierdurch die POM-Cluster über Silikat-Bindungen verbrückt wurden und somit vernetzt genug waren um bei einer Calcination eine poröse Netzwerkstruktur zu konservieren.

Neben der Gruppe um Stein wurde die hydrothermale Synthese von polyoxometallatbildenden Systemen ebenfalls sehr intensiv von Whittingham et al. untersucht. Ausgehend von ihren Versuchen zur strukturdirigierenden Wirkung des Tetramethylammoniumions als Templat in der Synthese von neuen Vanadiumoxiden⁵¹ beschäftigten sie sich in Erweiterung dessen, angeregt durch die Arbeiten von Beck und Kresge, auf dem Gebiet der mesoporösen Silikate auch mit größeren Templaten. Insbesondere wurden diese aus langkettigen Trimethylalkylammoniumhalogenid-tensiden aufgebaut.⁵² In Übereinstimmung mit Stein et al. erhielten sie im Falle von Wolfram immer Verbindungen, die neben jedem Keggin Ion der Art $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ jeweils sechs einfach positiv geladene Tensidmoleküle enthielten und lamellare Strukturen aufwiesen. Für Molybdän und Vanadium wurden ähnliche Phasen erhalten, deren genauer Aufbau und Zusammensetzung jedoch mittels IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Pulver-XRD nicht zufriedenstellend geklärt werden konnte. In einer neueren Untersuchung dieser Gruppe konnten allerdings Einkristalle einer Vanadiumverbindung unter nicht hydrothermalen Bedingungen erhalten werden, die ein Vorliegen einzelner $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ -Decavanadatcluster bestätigte, welche über Wasserstoff-

⁵¹ a) M.S. Whittingham, J.-D. Guo, R. Chen, T. Chirayil, G. Janauer, P. Zavalij, *Solid State Ionics*, **1995**, 75, 257; b) M.S. Whittingham, E. Boylan, R. Chen, T. Chirayil, F. Zhang, P. Zavalij, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1997**, 453, 115; c) M.S. Whittingham, E. Boylan, R. Chen, T. Chirayil, F. Zhang, P. Zavalij, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1997**, 453, 115

brückenbindungen untereinander verbunden sind.⁵³ Weitere Untersuchungen zu Keggin-Ionen stammen von Iwamoto et al.⁵⁴ und Mingotaud et al..⁵⁵ Während sich Erstere der Strukturierung von Phosphorwolframatn mit quartären Ammoniumsalzen widmeten und zu vergleichbaren Ergebnissen wie die Gruppe um A. Stein (s.o.) kamen, beschäftigten sich Letztere mit der Strukturierung auf grundsätzlich anderem Wege. Um geordnete Anordnungen von Polyoxometallatclustern zu erhalten, nutzten diese die Langmuir-Blodgett-Technik zur Abscheidung von dünnen Filmen.

Generell kristallisiert sich bei allen Untersuchungen zu den Polyoxometallaten des Wolframs und Molybdäns das Problem heraus, neben einzelnen isolierten Clustern auch zu ausgedehnten Netzwerken der binären Oxide zu gelangen, da die Stabilität dieser Cluster zu groß und ihre Reaktivität zu gering zu sein scheint, um noch weiter kondensieren zu können.

Mit mesostrukturierten Vanadiumoxiden beschäftigten sich neben Whittingham im Jahre 1995 sowohl die Gruppe von Iwamoto⁵⁶ als auch die von Luca⁵⁷. In beiden Fällen wurden quartäre Ammoniumsalze zur Templatbildung eingesetzt. Iwamoto erhielt mit G₂-C₁₄-Tensiden mesostrukturierte Phasen mit hexagonaler Symmetrie. Durch den Einsatz von Phosphorsäure während der Synthese handelte es sich nach vergleichenden IR-Untersuchungen bei den strukturierten Produkten um eine Mischung aus amorphem Vanadium- und Phosphoroxid mit einem V/P Verhältnis von 2/1. Die Rohprodukte enthielten mit 15% vergleichsweise geringe Mengen an Tensid, welche aber bei der Calcinierung bis zur Zerstörung der Mesostruktur bei 500°C nicht vollständig entfernt werden konnten. Ergebnisse bezüglich der Größe und Oberfläche eventueller Poren wurden leider nicht vorgestellt. Luca et al. stellten zunächst aus CTAC und Ammoniumvanadat in wässriger Lösung das entsprechende Tensid-Vanadat-Salz her, welches einen lamellaren Aufbau zeigte. Daraufhin wurde in ethanolischer Lösung mit HCl bis zu einem pH-Wert von 2.2 titriert, worauf ein mesostrukturiertes Produkt erhalten wurde, das ca. ein Tensidmolekül auf 3 Vanadiumatome enthielt. Im P-XRD zeigte dieses Rohprodukt nur wenig breite Reflexe, die bei „Calcination“ innerhalb von 2h bei 200°C schärfer und zahlreicher wurden, so dass sie mit einem hexagonalen Gitter indiziert werden konnten. Bei Erhöhung der Temperatur auf 330°C brach

⁵² G.G. Janauer, A. Doble, J. Guo, P. Zavalij, M.S. Whittingham, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2096-2101

⁵³ G.G. Janauer, A.D. Doble, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 647-649

⁵⁴ A. Taguchi, T. Abe, M. Iwamoto, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 667-669

⁵⁵ a) M. Clemente-León, B. Agricole, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaes, *Langmuir*, **1997**, 13, 2340-2347; b) M. Clemente-León, C. Mingotaud, B. Agricole, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaes, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1143-1145

⁵⁶ T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1429-1430

die Struktur allerdings fast ganz zusammen, obwohl auch dann noch ein erheblicher Anteil des Tensids enthalten blieb. Bei 250 °C calcinierte Proben zeigten keine nennenswerten Oberfläche in Physisorptionmessungen. Mit ^{51}V -NMR konnte gezeigt werden, dass sich in wässriger Lösung (zur CTA-Vanadat Synthese) stets stärker kondensierte Vanadiumspezies (Tetramere und Pentamere) gebildet haben, während in ethanolischer Lösung bei pH 7 vornehmlich monomere Formen vorliegen. UV-VIS-Spektren belegen in den jeweiligen Produkten aus diesen Lösungen den entgegengesetzten Trend. Im mesostrukturierten Produkt aus ethanolischer Lösung finden sich stärker kondensierte Spezies, während das CTA-Vanadat aus wässriger Lösung aus Monomeren Einheiten besteht. Eine ausführlichere Darstellung der Ergebnisse der ^{51}V -NMR-, UV-VIS-, IR- und auch EXAFS-Untersuchungen findet sich in einer neueren Veröffentlichung⁵⁸, in der nochmals bestätigt wird, dass die Bildung der mesostrukturierten Produkte ausschließlich aus der monomeren Form heraus stattfindet. Während der Erniedrigung des pH-Werts gebildete oligomere Einheiten enthalten zunehmend mehr V=O Gruppen, welche die weitere Kondensation verhindern und somit nur zu einem sehr lockeren und thermisch instabilen Verband innerhalb der Mesostruktur führen.

Liu et al. setzten 1997 für die Strukturierung von Vanadiumoxiden das entsprechende Triisopropylat als Vanadiumquelle und langkettige Amine als Templatbildner ein.⁵⁹ Nur in einem Fall konnte bei Raumtemperatur eine Mesophase mit hexagonaler Symmetrie in Verbindung mit einer lamellaren Phase erhalten werden. Das Altern der Reaktionsansätze bei 373K, die Änderung des V/Tensid- oder des Wasser/Ethanol-Verhältnisses führte zu lamellaren Phasen. Calcinations- und auch Extraktionansätze endeten stets mit dem Zusammenbruch der Struktur. Mittels IR- und ^{51}V -NMR-Methoden konnte gezeigt werden, dass die Art der Vanadiumspezies innerhalb der Mesostruktur hauptsächlich von der Reaktionstemperatur abhängt, wobei vornehmlich eine verzerrte tetraedrische Koordination mit eckenverknüpften VO_4 -Einheiten angenommen wird, wie sie in Metavanadaten zu finden ist. Auf sehr ähnlichem Wege wurden erst kürzlich Vanadiumoxid Nanoröhren hergestellt.⁶⁰ Spahr et al. stellten zunächst aus denselben Edukten mit einem leicht höheren Vanadium/Tensid-Verhältnis ein lamellares Rohprodukt her, welches nach mehrtägiger hydrothormaler Behandlung bei vergleichsweise hohen 453K an den Enden offene Nanoröhren

⁵⁷ V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2220-2223

⁵⁸ V. Luca, J. M. Hook, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2731-2744

⁵⁹ P. Liu, I. L. Moudrakovski, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2513-2520

⁶⁰ a) M. E. Spahr, P. Bitterli, R. Nesper, M. Müller, F. Krumeich, H.-U. Nissen, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1339-1342; b) F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8324-8331

mit Durchmessern von 25-35nm und Längen bis zu 2000nm bildete. Die Wände dieser Röhren bestehen letztlich aus mehreren Schichten, vergleichbar den bekannten „Carbon Nanotubes“. Diese weisen wiederum den üblichen Schichtabstand untereinander auf, der für Mesostrukturen, die mit diesem Tensid hergestellt wurden, typisch ist.

Neben den beschriebenen mesostrukturierten Vanadiumoxiden sind Vanadylphosphate⁶¹, -hydrogenphosphate⁶² und auch -organophosphonate⁶³ mit lamellarer Struktur schon seit längerem durch Intercalation von aliphatischen Aminen oder Alkoholen zugänglich. Über Mesostrukturen mit hexagonaler Symmetrie ist für diese Verbindungen hingegen erst von zwei Gruppen berichtet worden, wobei es sich jedoch stets um thermisch instabile Phasen handelte.⁶⁴

Außer Vanadium-, Molybdän- und Wolframoxid wurden von den Übergangsmetalloxiden vor allem die Oxide der frühen Nebengruppen untersucht, wenn einmal von den bereits erwähnten Studien von Stucky et al.⁶⁵ und zwei weiteren Arbeiten über lamellar mesostrukturierte Eisenoxide⁶⁶ abgesehen wird. Aus der ersten Übergangsmetallperiode sind neben V bereits Cr, Mn und Ti behandelt worden. Mesostrukturiertes Chromoxid ist dabei nur einmal in der Literatur zu finden.⁶⁷ Rao et al. berichteten 1996 über eine lamellare Phase, welche aus CrO₃ und CTAB hergestellt wurde. Synthesevarianten mit zugesetzter Phosphorsäure führten gleichwohl nur zu lamellar strukturierten Produkten, welche allerdings auch Phosphatgruppen in sich trugen.

Mangan(IV)oxid wurde neben Stucky et al. (s.o.) auch von Suib et al. bearbeitet.⁶⁸ Diese Gruppe hat es geschafft, ein hexagonal und ein kubisch strukturiertes, poröses Manganoxid herzustellen. Aus Mangan(II)chlorid und NaOH stellten sie zunächst eine Mn(OH)₂-Phase mit Schichtstruktur her, welche im Nachhinein mit einer CTAB-Lösung zum hexagonalen bzw. kubischen Produkt umgesetzt wurde. Dabei wird das Mangan(II) langsam an Luft oxidiert. Calcinierung führte letztendlich zu halbleitenden, gemischtvalenten, porösen

⁶¹ a) L. Beneš, B. Hyklová, J. Kalousová, J. Votinský, *Inorganica Chimica Acta*, **1990**, 177, 71-74; b) L. Beneš, K. Melánová, V. Zima, J. Kalousová, J. Votinský, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2850-2854

⁶² V. V. Gulians, J. B. Benziger, S. Sundaresan, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 353-356

⁶³ P. Genraud, M. E. de Roy, J. P. Besse, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6108-6112

⁶⁴ a) T. Doi, T. Miyake, *Chem. Commun.*, **1996**, 1635-1636; b) M. Roca, J. El Haskouri, S. Cabrera, A. Beltrán-Porter, J. Alamo, D. Beltrán-Porter, M. D. Marcos, P. Amorós, *Chem. Commun.*, **1998**, 1883-1884

⁶⁵ vgl. ⁴⁹⁾ hier auch Fe, Co, Ni, Zn

⁶⁶ a) S. H. Tolbert, P. Sieger, G. D. Stucky, S. M. J. Aubin, C.-C. Wu, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8652-8661; b) G. Wirnsberger, K. Gatterer, P. Behrens, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1509-1510

⁶⁷ S. Ayyappan, N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1737-1738

⁶⁸ a) J. Luo, S. L. Suib, *Chem. Commun.*, **1997**, 1031-1032; b) Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krihnan, S. L. Suib, *Science*, **1997**, 276, 926-929

Materialien mit dicken Wänden (1.7nm) und großen Oberflächen (hexagonal: 886m²/g, kubisch: 250m²/g).

Bereits 1995 wurde von Antonelli und Ying über mesoporöses Titandioxid Ti-TMS berichtet⁶⁹, wobei die Ergebnisse dieser Studie später kontrovers diskutiert worden sind. Abschließend wurde von ihnen behauptet, dass ausgehend von einem modifizierten Titanalkoxid mit einem Alkylphosphattensid ein hexagonal mesostrukturiertes Titandioxid erhalten wurde, welches sich unter milden Calcinationsbedingungen (623K/4h) in ein mesoporöses Material mit Oberflächen von 200m²/g überführen ließ. Die gezeigten Röntgenpulverdiagramme ließen keine eindeutige Indizierung eines hexagonalen Musters bei höchstens zwei breiten Reflexen zu. Auch die gezeigten TEM-Aufnahmen mit hexagonalen Mustern schienen nicht repräsentativ für die erhaltenen Proben zu sein. Zwei Jahre später, 1997, zweifelten Navrotsky et al. die Bildung einer hexagonalen Phase in größeren Mengen in den von Ying et al. beschriebenen Ansätzen offen an.⁷⁰ Ebenso wie in der vorliegenden Arbeit konnte von dieser Gruppe keine hexagonale Phase nach den von Ying beschriebenen, oder nach abgewandelten aber ähnlichen Synthesemethoden hergestellt werden. Stone und Davis hingegen haben auf analogem Weg wie Ying et al. mesoporöses Titandioxid und Nioboxid synthetisiert und deren photokatalytische Aktivität untersucht.⁷¹ Dieses ist eine der wenigen Veröffentlichungen, in denen bereits die Anwendung mesostrukturierter bzw. mesoporöser Übergangsmetalloxide untersucht wird. Ohtaki et al. beschäftigten sich ebenfalls mit der photokatalytischen Aktivität mesostrukturierter, in diesem Fall allerdings lamellarer Titanoxide.⁷² Eine ungewöhnliche Photolumineszenz bei Raumtemperatur wurde von Lin et al. an lamellaren Titandioxidphasen festgestellt. Dies verdeutlicht nicht nur ein zunehmendes Interesse auch an lamellaren Phasen, sondern es zeigt zudem, dass erste anwendungsorientierte Arbeiten zu mesostrukturierten Übergangsmetalloxiden auf dem Weg sind. In einer weiteren frühen Arbeit von Rao et al. wurden in diesem Fall mit langkettigen Aminen mesostrukturierte TiO₂-Phasen erhalten, die sich jedoch als thermisch instabil erwiesen.⁷³ Elder et al. stellten dagegen ein mesoporöses Material mit einem quartären Ammoniumtensid her.⁷⁴ Als Titanquelle diente ein hydrolysierbarer Komplex. Das Besondere an der hier vorgestellten

⁶⁹ D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **107** (1995) 2202-2206

⁷⁰ R.L. Putnam, N. Nakagawa, K. M. McGrath, N. Yao, I. A. Aksay, S. M. Gruner, A. Navrotsky, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2690-2693

⁷¹ V. F. Stone, R. J. Davis, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1468-1474

⁷² H. Fujji, M. Ohtaki, K. Eguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6832-6833

⁷³ N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* (1996) 1685-1686

⁷⁴ S. H. Elder, Y. Gao, X. Li, J. Liu, D. E. McCready, C. F. Windisch, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3140-3145

Synthese ist jedoch die Stabilisierung der Titandioxid-Matrix durch zwischengelagertes, amorphes Zirkoniumdioxid. Dieses verhindert, dass sich bei der hydrothermalen Behandlung und Calcinierung bildende Anataspartikel (Durchmesser 2.5nm) vergrößern und somit zur Bildung kondensierter Phasen führen. Neben den reinen Titanoxiden ist auch das Titanoxophosphat von Interesse. Thieme und Schüth stellten kürzlich ein solches mesoporöses Material vor.⁷⁵ Wie oft beim Einsatz von neutralen Templaten weist ihr Produkt aus der Synthese mit Polyethylenoxidtensiden eine relativ ungeordnete Struktur auf. Die Phosphatgruppen wurden durch Nachbehandlung mit Phosphorsäure vor der Calcinierung bei 823K eingebracht und erwiesen sich als notwendig für die thermische Stabilität des Produktes.

Bis heute sind neben den Oxiden des Wolframs und Molybdäns (s.o.) aus den höheren Übergangsmetallperioden nur noch Arbeiten über Zirkon-, Niob-, Tantal- und Hafniumoxid bekannt.

Mesoporöses Zirkoniumdioxid stand schon kurze Zeit nach den ersten Arbeiten von Beck und Kresge et al. zu den M41S-Phasen im Interesse der Forschung, da es vielfach in der Katalyse aufgrund seiner schwach sauren und basischen Zentren eingesetzt werden kann. Nur wenige Methoden führten vor Einführung der MCM-Synthese zu Materialien mit großer Oberfläche und ausreichender thermischer Stabilität. Aber auch viele MCM-analoge Ansätze gelangten 1996 zunächst nur zu lamellaren und thermisch instabilen hexagonalen Zirkoniumdioxid-Mesostrukturen, so dass keine nennenswerten Porenoberflächen erhalten werden konnten. Es handelte sich dabei hauptsächlich um Strukturierungsversuche mit langkettigen Aminen⁷⁶, Sulfaten⁷⁷ und später auch Betainen⁷⁸, welche gleichzeitig Carboxylat- und quartäre Ammoniumkopfgruppen enthielten. Sayari et al.⁷⁹ konnte allerdings zeigen, dass durch Einführung von Phosphatgruppen in die Oxidstruktur eine thermische Stabilisierung erreicht werden kann, die zur Calcinierbarkeit des Materials führt. Die erhaltenen Poren sind mit 13-16Å zugegebenermaßen vergleichsweise klein und müssen den Mikroporen zugerechnet werden. Einen ähnlichen stabilisierenden Effekt von Phosphatgruppen konnten Ciesla et al. feststellen.⁸⁰ Ein mesostrukturiertes Rohprodukt aus $ZrO_x(SO_4)_{2-x}$ ließ sich erst durch Nachbehandlung mit Phosphorsäure ohne Strukturverlust calcinieren. Dabei wurde die

⁷⁵ M. Thiem, F. Schüth, *Microp. Mesop. Mater.* **27** (1999) 193-200

⁷⁶ a) P.Liu, J. S. Reddy, A. Adnot, A. Sayari, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1996**, *431*, 101-110; b) N. Ulagappan, Neeraj, Battaram, V. N. Raju, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, **1996**, 2243-2244; c) Neeraj, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1631-1634

⁷⁷ V. Huang, W. M. H. Sachtler, *Chem. Commun.*, **1997**, 1181-1182

⁷⁸ A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L.-Q. Wang, J. Liu, *Chem. Commun.*, **1997**, 161-162

⁷⁹ P. Liu, J. S. Reddy, A. Adnot, A. Sayari, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1996**, *431*, 101-110

Stabilisierung auf eine zusätzliche Vernetzung der im Rohprodukt noch vorhandenen, freien OH-Gruppen über Phosphatbrücken zurückgeführt. Später wurde von dieser Gruppe zudem noch ein reines, mesoporöses $ZrO_x(SO_4)_{2-x}$ vorgestellt.⁸¹ Auch Ying et al. haben die Bedeutung von Phosphatgruppen für die Calciniertbarkeit von mesostrukturierten ZrO_2 -Phasen festgestellt.⁸² Bei Untersuchungen mit strukturdirektierenden Templaten aus Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- und Amintensiden in wässriger Lösung ließen sich nur die Produkte aus Synthesen mit Phosphattensiden unter Bildung von porösen Materialien calcinieren. Alle anderen mesostrukturierten Verbindungen kollabierten unter Bildung kondensierter Phasen. Hudson und Knowles erhielten aus Lösungen von Zirkonyloxychlorid mit Alkylammonium-hydroxid- bzw. Alkylammoniumhalogenidlösungen mit anschließendem Ionenaustausch mesostrukturierte Fällungsprodukte, bestehend aus Zirkonoxyhydroxid und Tensidmolekülen, deren d-Wert nicht von der Alkylkettenlänge abhängt.^{83,84} Nach Calcination bei 723K konnten große Oberflächen bis 360m²/g erreicht werden, allerdings nur mit sehr breiten Porengrößenverteilungen, die zwar linear abhängig von der Alkylkettenlänge sind, aber nicht annähernd mit den Ergebnissen aus den MCM-Silica-Synthesen mit gleichen Tensiden zu vergleichen sind. Aufgrunddessen wurde eine direkte Templatfunktion der Tensidmoleküle ausgeschlossen und ein scaffolding Mechanismus postuliert, bei dem sich um den hydratisierten Tensidkern aus der anorganischen Komponente ein lockeres Gerüst (scaffold) bildet, das während eines kontrollierten Trocknungs- und Calcinationsschrittes um den Tensidkern herum schrumpft und dessen Matrix dabei stärker vernetzt wird. Eine neuere Arbeit dieser Gruppe führt die Mesoporesität auf die intrapartikulären und Textureigenschaften dieser Materialien zurück.⁸⁵ Ebenfalls einen scaffolding-Mechanismus schlagen Fripiat et al. für ihre Synthesen mit anionischen Sulfat- und Phosphattensiden vor.⁸⁶ Bemerkenswerterweise erhalten sie, ausgehend von Zirkoniumpropoxid bereits nach der hydrothermalen Synthese und einem Trocknungsschritt ein Material mit sehr hoher spezifischer Oberfläche (400m²/g) und Porendurchmessern zwischen 10 und 100Å, obwohl das Tensid nicht entfernt wurde. Nach Calcination vergrößert sich der durchschnittliche Porendurchmesser bis zum doppelten Wert, die Wandstärke nimmt geringfügig

⁸⁰ U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 597-602

⁸¹ U. Ciesla, M. Fröba, G. D. Stucky, F. Schüth, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 227-234

⁸² M. S. Wong, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2067-2077

⁸³ J. A. Knowles, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 2083-2084

⁸⁴ M. J. Hudson, J. A. Knowles, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 89-95

⁸⁵ P. Trens, M. J. Hudson, R. Denoyel, *J Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2147-2152

⁸⁶ a) G. Pacheco, E. Zhao, A. Garcia, A. Sklyarov, J. J. Fripiat, *Chem. Commun.*, **1997**, 491-492; b) G. Pacheco, E. Zhao, A. Garcia, A. Sklyarov, J. J. Fripiat, *J Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 219-226; c) E. Zhao, O. Hernández, G. Pacheco, S. Hardcastle, J. J. Fripiat, *J Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1635-1640

zu, das Porenvolumen nimmt um bis zu 70% ab, die Dichte des Materials steigt von 2g/cm^3 auf 5.6g^3 und der Reflex im Kleinwinkelbereich des P-XRD verschwindet, während sich Reflexe von ZrO_2 im hohen Winkelbereich bilden. Dieses Verhalten ist also insgesamt genau gegenläufig den Erfahrungen aus templatgestützten Synthesen. Vergleichbare Syntheseergebnisse mit Laurylsulfat wurden ebenso in einer katalytisch orientierten Untersuchung von Larsen et al. vorgestellt.⁸⁷

Sayari et al. berichteten 1997 über das Oxid des schwersten Übergangsmetallelements der 4. Nebengruppe, das Hafniumoxid.⁸⁸ Ausgehend vom Chlorid des Metalls, welches zunächst in Wasser hydrolysiert wurde, erhielten sie nach Zugabe einer CTAB-Lösung und nach leichtem Anheben des pH-Wertes sowohl nach Altern bei Raumtemperatur als auch bei hydrothormaler Behandlung, ein hexagonal strukturiertes Produkt ($d=4.0\text{nm}$). Nach Calcination gelangten sie durch einen starken Schrumpfungsprozess nur zu einem mikroporösen Material, dessen Porenradius 1.1nm betrug. Die Oberfläche ist mit $204\text{m}^2/\text{g}$ jedoch recht groß.

Antonelli und Ying führten bei ihrer Synthese von mesoporösem Niob- und Tantaloxid eine neue Variante in den Strukturierungsprozess mesostrukturierter Phasen ein.⁸⁹ Die Variation bezieht sich hierbei auf die Wechselwirkung des Tensids mit der Anorganik. Anstatt mit ionischen oder Dipol/Dipol-Wechselwirkungen zu arbeiten, etablierten sie die kovalente Bindung zwischen Templat und anorganischem Precursor. Hierdurch wird eine starke Bindung während des Strukturierungsprozesses gewährleistet, wodurch sich der strukturdirigierende Effekt des Templats voll entfalten kann. Die Kunst besteht darin, nach der Synthese diese Bindung ohne Strukturverlust wieder zu lösen, um das Templat entfernen zu können. Sowohl für Nioboxid als auch für Tantaloxid setzten Ying et al. ein Alkoxid des Metalls als Precursorverbindung ein (Abbildung 1.10). Unter wasserfreien Bedingungen wurde es jeweils mit einem langkettigen Alkylamin in alkoholischer Lösung umgesetzt. Mit Ausbildung der Me-N-Bindung entsteht dabei der eigentliche Precursor, welcher gleichzeitig als strukturdirigierendes Agens und als Quelle der Anorganik dient. Nach vorsichtiger Hydrolyse und Altern unter hydrothermalen Bedingungen wurde die Me-N-Bindung bei 200K mit

⁸⁷ G. Larsen, E. Lotero, M. Nabity, L. M. Petkovic, D. S. Shobe, *J. Catal.*, **1996**, *164*, 246-248

⁸⁸ P. Liu, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Commun.*, **1997**, 577-578

⁸⁹ a) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 461-464; b) D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3126-3136 c) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem.Mater.*, **1996**, *8*, 874-881

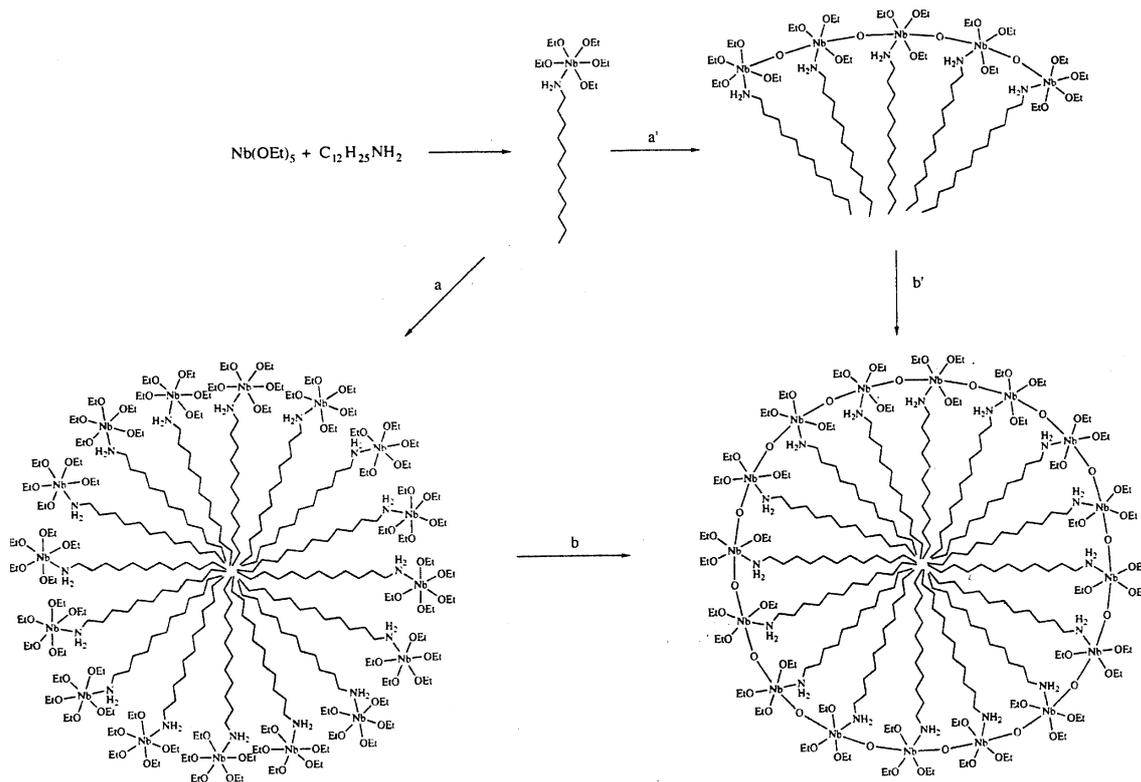


Abbildung 1.10: Ligand-unterstützte Templatmechanismen mit kovalenter Bindung zwischen Precursor und Tensid

Trifluormethylsulfonsäure gelöst und das protonierte Amin anschließend ausgewaschen. Durch diese vergleichsweise milden Extraktionsbedingungen ergaben sich gut geordnete Materialien mit großen Oberflächen und schmalen Porenradienverteilungen.

Neben den eben beschriebenen Arbeiten zu Übergangsmetalloxiden wird das Gebiet der mesostrukturierten und mesoporösen Materialien auch auf andere nichtsilikatische Hauptgruppenelemente ausgedehnt. So sind bereits reines Aluminium⁹⁰, Zinn⁹¹ und Galliumoxid⁹² untersucht worden. Man beschränkt sich auch nicht mehr nur auf die Oxidchemie, sondern zunehmend werden auch Phosphate (Al^3 , Ga^{94} , Si/Al^{95}), Sulfide⁹⁶

⁹⁰ a) S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 1180-1183; b) F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. E. Davies, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1451-1464; c) M. Yada, M. Machida, T. Kijima, *Chem. Commun.*, **1996**, 769-770; d) W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, **1998**, 1185-1186

⁹¹ a) s. 73; b) K. G. Severin, T. M. Abdel-Fattah, *Chem. Commun.*, **1998**, 1471-1472; c) L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Langmuir*, **1998**, *14*, 2579-2581

⁹² M. Yada, H. Takenaka, M. Machida, T. Kijima, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1547-1550

⁹³ a) S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G. A. Ozin, *Nature*, **1995**, *378*, 47-50; b) A. Sayari, I. Moudrakovski, J. S. Reddy, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2080-2088; c) A. Chenite, Y. Le Page, V. R. Karra, A. Sayari, *Chem. Commun.*, **1996**, 413-414; d) P. Feng, Y. Xia, J. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, **1997**, 949-950; e) D. Zhao, Z. Luan, L. Kevan, *Chem. Commun.*, **1997**, 1009-1010; f) Z. Luan, D. Zhao, L. Kevan, H. He, J. Klinowski, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 1250-1259; g) M. Fröba, M. Tiemann, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 3475-3483; h) S. R. J. Oliver, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1081-1085; i) T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 508-518; j) M. Tiemann, M. Fröba, G. Rapp, S. S. Funari, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1342-1348

(Ge⁹⁷, Sn⁹⁸, Cd⁹⁹), Selenide¹⁰⁰ und sogar Borate (Al)¹⁰¹ oder reine Metalle wie z.B. Platin¹⁰² oder Zinn¹⁰³ erforscht.

1.4 Zielsetzung

Innerhalb dieser Arbeit sollen Möglichkeiten gesucht werden, bereits bestehende mesostrukturierte oder mesoporöse Übergangsmetalloxidsysteme hinsichtlich ihrer Ordnung und Porosität zu verbessern und vor allem neue Übergangsmetalloxidsysteme für die Methode der templatgesteuerten Synthese mit supramolekularen Tensidmolekülaggregaten zu erschließen. Ein Schwerpunkt wird dabei in der Synthese entsprechender mesostrukturierter Phasen zu sehen sein. Zum Erreichen dieses Ziels sollen einerseits neue Wege erforscht werden, mit denen die Reaktivität von Precursorverbindungen auf den Strukturierungsprozess eingestellt werden können, da dies eine der größten Schwierigkeiten bei der Synthese strukturierter Übergangsmetalloxide darstellt. Andererseits sollen aber auch neuartige Precursoren zum Einsatz kommen, die bisher noch nicht in derartigen Synthesen eingesetzt wurden. Die Optimierung von Syntheseparametern wie Konzentration, Temperatur, Zeit, etc., um zu mesostrukturierten Phasen zu gelangen, stehen ebenso im Aufgabenbereich, wie auch die Anwendung bzw. Entwicklung geeigneter Methoden zur Templatentfernung.

Die Wahl der zu bearbeitenden Oxidsysteme soll sich dabei an Möglichkeiten für spätere Anwendungen orientieren. So sind katalytische bzw. photokatalytische Aktivität,

⁹⁴ B. T. Holland, P. K. Isbester, C. E. Blanford, E. J. Munson, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 6796-6803

⁹⁵ B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, S. Das, B. Viswanathan, *Chem. Commun.*, **1997**, 911-912

⁹⁶ M. T. Anderson, P. Newcomer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *371*, 117-121

⁹⁷ a) M. Fröba, N. Oberender, *Chem. Commun.*, **1997**, 1729-1730; b) F. Bonhomme, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1153-1159; c) M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, *397*, 681-684; d) M. J. MacLachlan, N. Coombs, R. L. Bedard, S. White, L. K. Thompson, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 12005-12017

⁹⁸ a) J. Li, H. Kessler, L. Delmotte, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 665-668; b) J. Li, B. Marler, H. Kessler, M. Souldard, S. Kallus, J. Li, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4697-4701

⁹⁹ Neeraj, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 279-280

¹⁰⁰ D. Kempe, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **1998**

¹⁰¹ S. Ayyappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, **1997**, 575-576

¹⁰² a) G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, J. H. Wang, *Science*, **1997**, *278*, 838-840; b) G. S. Attard, C. G. Göltner, J. M. Corker, S. Henke, R. H. Templer, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 1372-1374; c) G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, *Langmuir*, **1998**, *14*, 7340-7342

¹⁰³ A. H. Whitehead, J. M. Elliot, J. R. Owen, G. S. Attard, *Chem. Commun.*, **1999**, 331-332

elektrische Leitfähigkeit sowie Magnetismus bevorzugte Eigenschaften und somit als Auswahlkriterium für zu behandelnde Systeme zu betrachten. Die Darstellung mesostrukturierter lamellarer Phasen wird ausdrücklich als eines der Ziele mit formuliert, da hier eventuell auftretende größeninduzierte Effekte durch die beschränkte Ausbreitung in zwei statt drei Dimensionen besser zu beobachten sein sollten.

Bei der Charakterisierung der synthetisierten Produkte sollen Standardmethoden wie die Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie zur Aufklärung der Zusammensetzung dienen, ebenso wie in manchen Fällen thermoanalytische Untersuchungen weiterhelfen könnten. Der Einsatz von Elektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie soll sowohl über Fern- als auch Nahordnung Auskunft geben. UV-Spektroskopie, Impedanzspektroskopie und magnetische Messungen können zur Feststellung größeninduzierter Effekte bei optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften beitragen. Um Hinweise bezüglich der Bildung lyotroper Phasen in reinen Tensidlösungen und in den Anfangsstadien des Strukturierungsprozesses in den Reaktionsmischungen zu erhalten, sollen zudem Untersuchungen am Polarisationsmikroskop und Röntgenkleinwinkelstreuexperimente durchgeführt werden.

2 Theoretische Grundlagen zur Charakterisierung

2.1 Allgemeines

Die Charakterisierung von mesostrukturierten und mesoporösen Materialien wird zunächst meistens auf die Gewinnung von strukturellen Informationen fokussiert. Dies geschieht bei umfassenden Untersuchungen immer auf der Ebene mehrerer Größenskalenbereiche. Von übergeordnetem Interesse ist stets die „Meso“-struktur mit Strukturelementen zwischen 2 und 10 nm, wobei neben der Art der Struktur (lamellar, hexagonal, kubisch, etc.) auch die Güte der Ordnung im Mittelpunkt steht. Zur Untersuchung dienen vornehmlich zwei Methoden, die Röntgenpulverdiffraktometrie (Kapitel 2.2) und die Transmissionselektronenmikroskopie (Kapitel 2.4). Spezielle Anforderungen an diese Methoden und Probleme, die aus der Untersuchung von mesostrukturierten und mesoporösen Proben erwachsen, sollen nachfolgend in den entsprechenden Kapiteln kurz erläutert werden. Ist die äußere Morphologie ebenfalls von Interesse, eignet sich im Größenbereich von 1-1000 μm die Rasterelektronenmikroskopie sehr gut zur Charakterisierung. Dagegen ist die morphologische Untersuchung in kleineren Dimensionen zwar mit Rasterkraftmethoden generell möglich, bisher aber nur sehr selten angewendet worden. Die nah- und mittelreichweitige Ordnung (0.15-1nm) in der anorganischen Matrix ist oft in besonderem Maße für die Stabilität dieser Materialien verantwortlich. Da aber auf atomarer Ebene in diesen Verbindungen nur sehr selten eine kristalline Fernordnung vorhanden ist, versagt die Röntgenbeugung hier ihren Dienst zur Strukturaufklärung. Dagegen kann die Röntgenabsorptionsspektroskopie als vielseitige Methode wertvolle Hinweise in diesem Größenbereich liefern. Nahezu jedes in der Matrix vorhandene Element kann dabei in Funktion des Absorberatoms als Sonde für seine jeweilige nähere Umgebung dienen. Einige Beispiele hierfür liefert diese Arbeit. In manchen Fällen kommt auch die Festkörper-NMR-Methode zur Strukturaufklärung für die nächste Umgebung in Betracht. Neben den strukturellen Aufklärungsmethoden kommen noch viele andere Untersuchungsmethoden zur Anwendung, die sich mit der Zusammensetzung, der Reaktivität oder vor allem den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen auseinandersetzen. Auf sie soll an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen werden.

2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie an mesostrukturierten Verbindungen

In erster Linie dient die Röntgenpulverdiffraktometrie an mesostrukturierten oder mesoporösen Proben der Bestimmung der vorliegenden Phasen und der Güte der Ordnung. Auf die ausführliche Beschreibung der elementaren Grundlagen zur Röntgenpulverdiffraktometrie soll an dieser Stelle mit dem Hinweis auf entsprechende Monographien verzichtet werden.¹ Zum weiteren Verständnis folgt jedoch eine kurze Einführung.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie nutzt die Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung an parallelen Netzebenenscharen von polykristallinen Festkörpern aus. Es gilt für das Auftreten positiver Interferenz der gebeugten Strahlung, d.h. für das Auftreten von Röntgenreflexen, die Braggsche Gleichung (s. Abbildung 2.1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta \quad (2.1)$$

- λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 n : ganze Zahl, 1, 2, 3, 4,
 d_{hkl} : Abstand zwischen den Netzebenen mit den jeweiligen Millerschen Indizes hkl
 ϑ : Einfallswinkel der Röntgenstrahlung

Für ein gegebenes Kristallsystem lassen sich bei Kenntnis der Zellparameter mit Hilfe der in Tabelle 2.1 aufgeführten Formeln leicht die dazugehörigen Netzebenenabstände (d_{hkl} -Werte) und damit die Beugungswinkel der Reflexe berechnen. Somit ist ein Röntgenpulverdiagramm auf theoretischem Wege zugänglich. Aus Symmetriegründen können dabei allerdings einzelne Reflexe bzw. Reflexgruppen ausgelöscht sein. Umgekehrt lassen sich aus den Beugungswinkeln der Reflexe in einem Röntgenpulverdiagramm die Netzebenenabstände ermitteln. Hieraus können wiederum Rückschlüsse auf das vorliegende Kristallsystem und die Raumgruppe der vorliegenden Struktur gezogen werden.

¹ a) H. Krischner, B. Koppelhuber-Bittschnau, „Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode“, Vieweg, Braunschweig, 5. Aufl., 1994; b) D. L. Bish, J. E. Post (Ed.), „Modern Powder Diffraction“ in „Reviews in Mineralogy“, Vol. 20, Mineralogical Society of America, Book Crafters Inc., Michigan, 1989; c) H. P. Klug, L. E. Alexander, „X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphous Materials“, Wiley & Sons, New York, 2nd ed., 1974

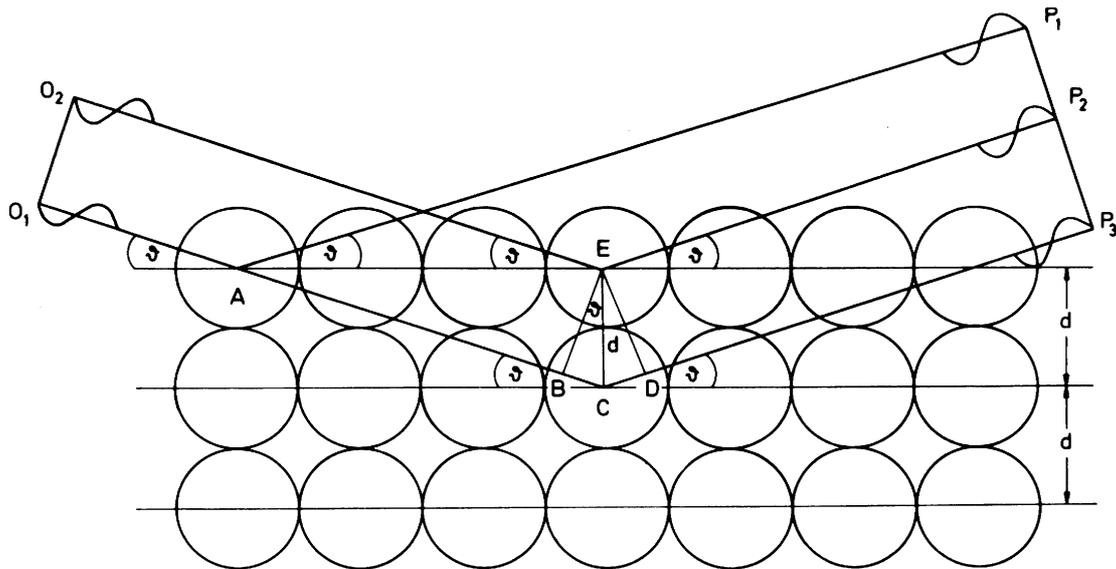


Abbildung 2.1: Darstellung der positiven Interferenz monochromatischer Röntgenstrahlung, nachdem sie an einer parallelen Netzebenenschar unter Erfüllung der Braggschen Gleichung gebeugt wurde (Die Strecke B-C-D muss ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein)^{1a)}.

System	Axial Translations	Axial Angles	d_{hkl}
1. Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$
2. Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$[(h^2/a^2) + (k^2/a^2) + (l^2/c^2)]^{-1/2}$
3. Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$[(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)]^{-1/2}$
4. (A) Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$[(4/3a^2)(h^2 + k^2 + hk) + (l^2/c^2)]^{-1/2}$
(B) Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$	$a \left[\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \right]^{-1/2}$
5. Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	$\left[\frac{(h^2/a^2) + (l^2/c^2) - (2hl/ac) \cos \beta}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} \right]^{-1/2}$
6. Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\left[\frac{\frac{h}{a} \begin{vmatrix} h/a & \cos \gamma & \cos \beta \\ k/b & 1 & \cos \alpha \\ l/c & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos \beta \\ \cos \gamma & k/b & \cos \alpha \\ \cos \beta & l/c & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & h/a \\ \cos \gamma & 1 & k/b \\ \cos \beta & \cos \alpha & l/c \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}} \right]^{-1/2}$

Tabelle 2.1: Formeln zur Berechnung der Netzebenenabstände für die verschiedenen Kristallsysteme^{1c)}

Bisher liegt bei allen bekannten mesoporösen Verbindungen auf atomarer Ebene kein kristallines oder polykristallines System vor, so dass in aller Regel gar keine oder kaum Reflexe bei höheren Beugungswinkeln ($2\theta > 10^\circ$) auftreten.* Eine Mesostruktur weist jedoch dieselben Charakteristika wie ein normales Kristallgitter mit seiner immer wiederkehrenden Ordnung auf. Die sich wiederholenden Einheiten (Elementarzellen) setzen sich dabei statt aus einzelnen wenigen Atomen aus großen Atomverbänden zusammen. Sie können in der Röntgenpulverdiffraktometrie dennoch analog den Kristallgittern auf atomarer Ebene behandelt werden (Abbildung 2.1). Durch die wesentlich größeren „Netzebenenabstände“ dieser Strukturen treten die Reflexe nur bei sehr kleinen Beugungswinkeln ($2\theta < 10^\circ$) auf. Durch die Dicke der Wände kann das Translationsgitter in den Mesostrukturen ganz im Gegensatz zu den Gitterpunkten im Atomgitter eines „normalen“ Kristalls über die dreidimensionale Ausdehnung der streuenden Matrix verschoben werden, wodurch es zu einer Unschärfe der Interferenzen und somit auch der Beugungsreflexe kommt.

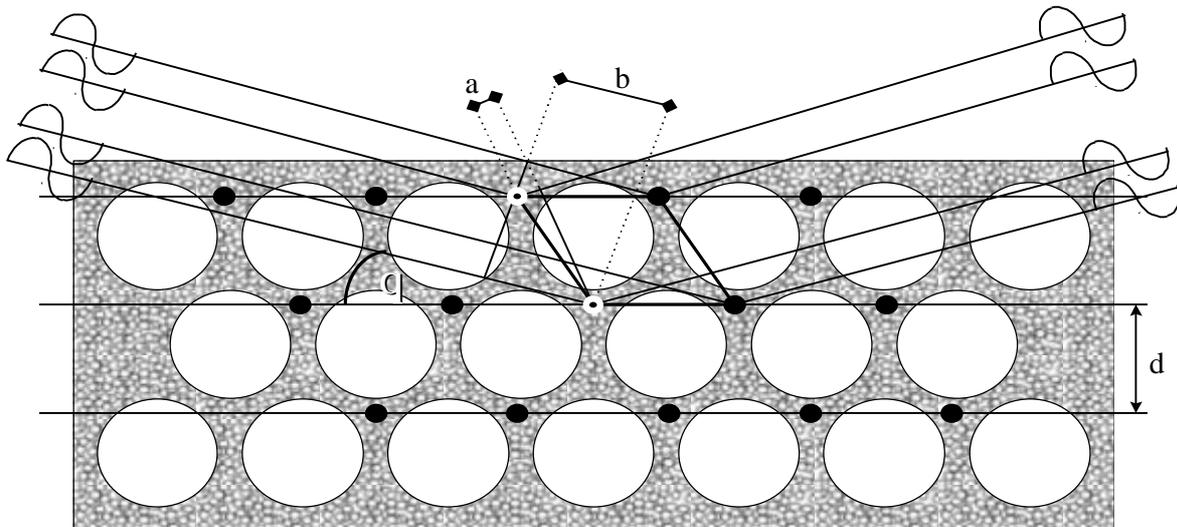
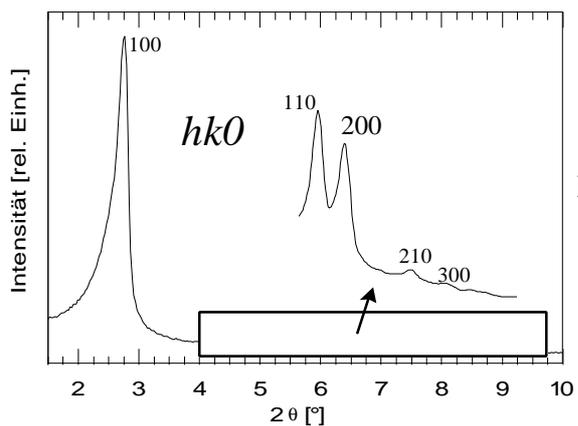
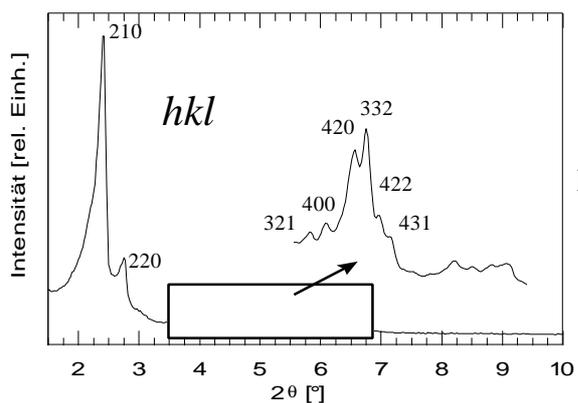
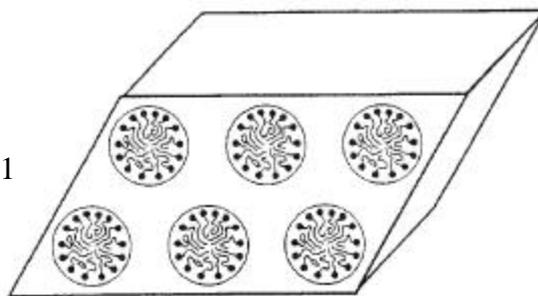


Abbildung 2.2: Darstellung der positiven Interferenz monochromatischer Röntgenstrahlung, nachdem sie an einer Netzebenenschar des hexagonalen Kristallgitters eines mesostrukturierten Festkörpers unter Erfüllung der Braggschen Gleichung gebeugt wurde (Die Differenz der Strecken b und a ($b-a$) muss ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein).

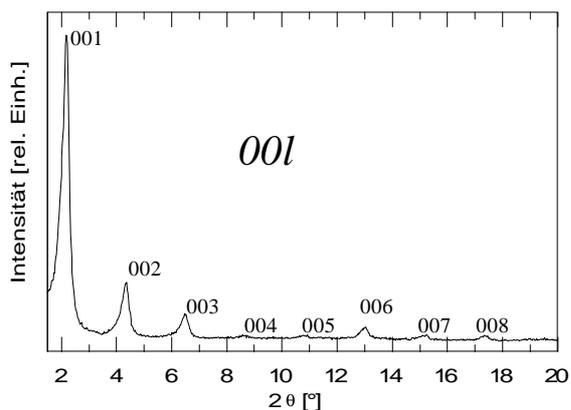
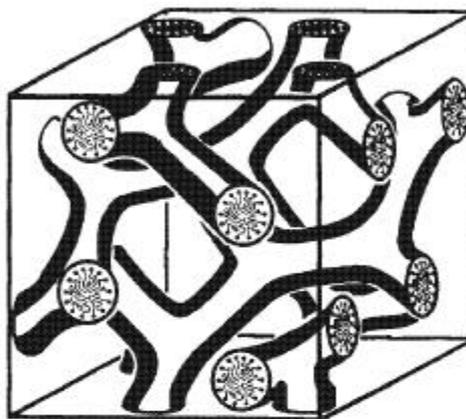
* In sehr gut geordneten lamellaren Phasen treten $00l$ -Reflexe höherer Ordnung auch bei $2\theta > 10^\circ$ auf.



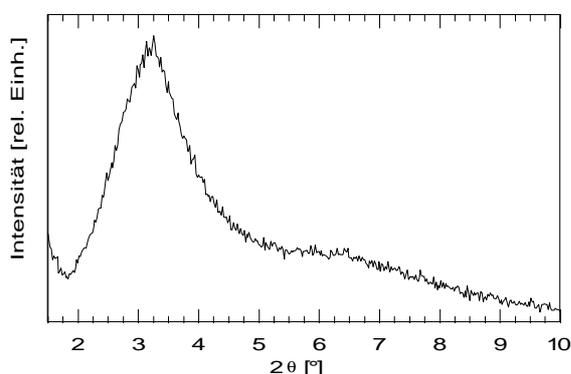
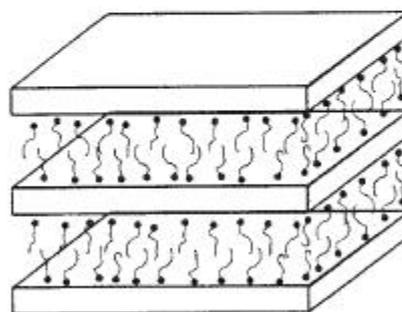
MCM-41
p6m



MCM-48
 $\bar{1}a3d$



MCM-50
p2



KIT-1
LMU-1

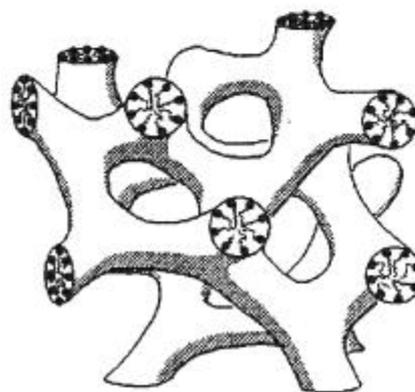


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Strukturen² und Röntgenpulverdiagramme von ausgewählten mesostrukturierten Materialien: MCM-41-Silica, MCM-48-Silica, MCM-50 analoges Vanadiumoxophosphat, LMU-1/KIT-1 analoges Rheniumdioxid.

Betrachtet man die quasi-Standardverbindungen der M41S-Verbindungsklasse, die MCM-41, MCM-48 und MCM-50 Silica-Phasen bzw. strukturanaloge Verbindungen anderer Zusammensetzung, so finden sich in den Röntgenpulverdiagrammen bei kleinen Beugungswinkeln jeweils charakteristische Reflexmuster, die sich bestimmten Reflexgruppen der einzelnen Strukturen zuordnen lassen (Abbildung 2.3). Aber auch schwammartige Mesostrukturen ohne kristalline Ordnung, wie z.B. KIT-1 oder LMU-1,² zeigen im Röntgenpulverdiagramm Reflexe, für die jedoch kein Bezug zu bestimmten Netzebenen herzustellen ist. Bei der hexagonalen MCM-41 Phase finden sich ausschließlich Reflexe der $hk0$ -Gruppe, während bei lamellaren Phasen (MCM-50) nur die $00l$ -Reflexe auftreten. Die kubische Struktur des MCM-48 mit der Raumgruppe $Ia3d$ ruft hingegen eine Reihe von charakteristischen hkl -Reflexen hervor. Anhand der Formeln aus Tabelle 2.1 lässt sich aus dem d -Wert des jeweiligen Hauptreflexes die Zellkonstante a folgendermaßen berechnen:

$$\text{MCM-41: } a = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot d_{100} \qquad \text{MCM-48: } a = \sqrt{6} \cdot d_{211} \qquad \text{MCM-50: } a = d_{001}$$

Auch die weiteren Beugungsreflexe sind nach Ermittlung der jeweiligen Zellkonstanten auf diesem Wege zugänglich. Durch den Vergleich von tatsächlich in einem Diffraktogramm vorhandenen Reflexen mit den theoretisch zu Erwartenden für eine hierfür angenommene Struktur lässt sich eine Zuordnung der Phasen vornehmen. Die meist sehr kleine Anzahl an Röntgenbeugungsreflexen bei Mesostrukturen macht es dennoch oft schwierig oder manchmal sogar unmöglich, eine Zuordnung zu bestimmten Phasen zu treffen. Gerade wenn die Güte der Ordnung bei mesostrukturierten Phasen nachlässt, sind oft nur noch ein oder zwei Reflexe zu erkennen, wodurch eine Zuordnung unmöglich wird. Auch das Diffraktogramm der schwammartigen, LMU-1 bzw. KIT-1 analogen ReO_2 -Phase zeigt nur einen Reflex. Selbst bei sehr guter Strukturierung zeigen derartige Phasen nur zwei oder bestenfalls drei sehr breite Reflexe, die durch ihre Äquidistanz von einer lamellaren Phase nicht mehr unterschieden werden können. In den allermeisten Fällen kann indes die Transmissionselektronenmikroskopie (s. Kap. 2.4.) bei der Bestimmung der jeweils vorliegenden Phasen weiterhelfen.

Die zweite Aufgabe der Röntgenpulverdiffraktometrie bei mesostrukturierten und mesoporösen Materialien ist neben der Phasenanalyse die Beurteilung der Güte der Ordnung. Sie wird hauptsächlich durch zwei Faktoren beeinflusst. Zum einen ist dies die Größe der kohärent streuenden Bereiche, d.h. der einheitlich geordneten Domänen. Eine Vergrößerung

² P. Behrens, A. Glaue, Ch. Haggenmüller, G. Schechner, *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 255

der Domänen macht sich durch ein zunehmende Intensität der Reflexe bemerkbar. Zum anderen wird die Güte der Ordnung aber auch durch die Einheitlichkeit der Wandstärke in den Mesostrukturen bestimmt. Bei zunehmender Unbestimmtheit der Wandstärke unterliegen die Röntgenreflexe einer Verbreiterung. Freilich kann es auch zu einem Beitrag der Reflexunschärfe kommen, wenn bei Festkörperpartikeln die Teilchengröße sehr klein wird (< ca. 500nm). Scherrer hat dies bereits 1918 erkannt.³ Daher ist es in solchen Fällen auf jeden Fall ratsam, die Transmissionselektronenmikroskopie bei der Analyse hinzuzuziehen.

³ P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, **1918**, 2, 98

2.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

2.3.1 Röntgenabsorption

In der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird die Wechselwirkung elektromagnetischer Röntgenstrahlung mit der Materie in Abhängigkeit von der Energie der verwendeten Strahlung untersucht. Wird eine Probe in Transmission vermessen, so gilt allgemein nach Lambert-Beer für die Absorption:

$$\mathbf{m}(E) \cdot d = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) \quad (2.1)$$

I_0 :	Intensität vor der Probe
I_1 :	Intensität nach der Probe
d :	Schichtdicke der Probe
$\mathbf{m}(E)$:	linearer Absorptionskoeffizient als Funktion der Energie

Mit steigender Energie der eingestrahnten Photonen nimmt die Absorption durch die Materie stetig ab. Dieser Verlauf des Absorptionskoeffizienten kann mit Hilfe einer von Victoreen beschriebenen Formel für den Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ für einzelne Elemente berechnet werden⁴:

$$\mathbf{m}/\mathbf{r} = C\mathbf{I}^3 - D\mathbf{I}^4 + \mathbf{s}_{K-N} \cdot N_L \cdot Z / A \quad (2.2)$$

C, D :	Konstanten
\mathbf{I} :	Wellenlänge
σ_{K-N} :	Klein-Nishina Streukoeffizient
N_L :	Avogadro-Zahl
Z :	Ordnungszahl
A :	Atommasse

Jedes Element weist entgegen diesem monotonen Abfall der Grundabsorption jedoch sogenannte Absorptionskanten auf, welche mit einem sprunghaften Anstieg des Absorptionskoeffizienten bei spezifischen Energien verbunden sind (Abbildung 2.4). Hervorgerufen werden sie durch den Prozess der Photoionisation, bei dem Elektronen aus energetisch tiefliegenden Niveaus herausgelöst werden, sobald die Energie der eingestrahnten elektromagnetischen Strahlung größer als die Bindungsenergie der jeweiligen Elektronen ist.

⁴ J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.*, **1948**, 19, 885

Die kinetische Energie eines derart erzeugten Photoelektrons ergibt sich aus der Betrachtung des Elektrons als Welle wie folgt:

$$E_{kin} = E_{X-ray} - E_0 = \hbar^2 \cdot k^2 / (2m_e) \quad (2.3)$$

E_{X-ray} :	Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlung
E_0 :	Bindungsenergie des Elektrons
\hbar :	$h/2\pi$ mit h =Planck'sches Wirkungsquantum
k :	Wellenzahlvektor
m_e :	Masse des Elektrons

Entsprechend der Hauptquantenzahl der herausgelösten Elektronen spricht man von K-, L- oder M-Absorptionskanten, wobei es aufgrund der Nebenquantenzahlen zur Aufspaltung der jeweiligen Kante kommen kann, z.B. L_I , L_{II} , L_{III} . Im Energiebereich der üblicherweise verwendeten Röntgenstrahlung von 300-30000eV wird die Gesamtabsorption der Materie hauptsächlich durch diesen Prozess der Photoionisation bestimmt, während andere Wechselwirkungen, wie z.B. die Compton- oder Thomson-Streuung, zu vernachlässigen sind.

Ein reales Röntgenabsorptionsspektrum (Abbildung 2.4) weist an der Absorptionskante eine charakteristische Feinstruktur auf, deren genaue Analyse Aufschluss über die elektronische Struktur und die nähere Umgebung des absorbierenden Atoms geben kann. Hierzu wird das Spektrum einer Absorptionskante generell in zwei Abschnitte aufgeteilt:

1. die XANES-Region (X-ray Absorption Near Edge Structure)
von ca. 20eV vor der Kante - ca. 70eV nach der Kante
2. die EXAFS-Region (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
von ca. 70-1000eV nach der Kante

Per definitionem wird die Grenze zwischen beiden Regionen durch den Abstand des Absorberatoms zum nächsten Nachbarn festgelegt (s. Abbildung 2.5). Solange die Wellenlänge des Photoelektrons größer als dieser Abstand ist, handelt es sich um die XANES-Region; ist sie kleiner, handelt es sich um die EXAFS-Region. An der Grenze mit der Schwellenenergie E_0 gilt:

$$r = \lambda \quad \text{und somit} \quad k = 2\pi / r \quad (2.4)$$

r :	Abstand vom Absorber zum nächsten Nachbaratom
k :	Wellenvektor des Photoelektrons
λ :	Wellenlänge des Photoelektrons

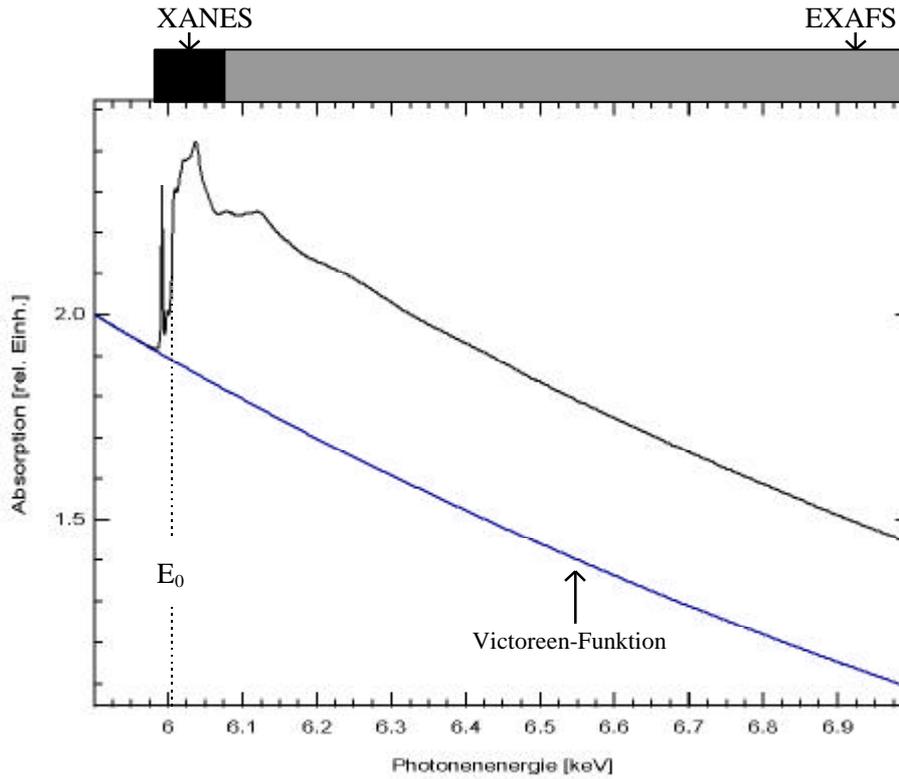


Abbildung 2.4: Röntgenabsorptionsspektrum von K_2CrO_4 an der Cr-K-Kante unter Angabe des XANES- und EXAFS-Bereichs und der durch eine Victoreen-Funktion simulierten Grundabsorption

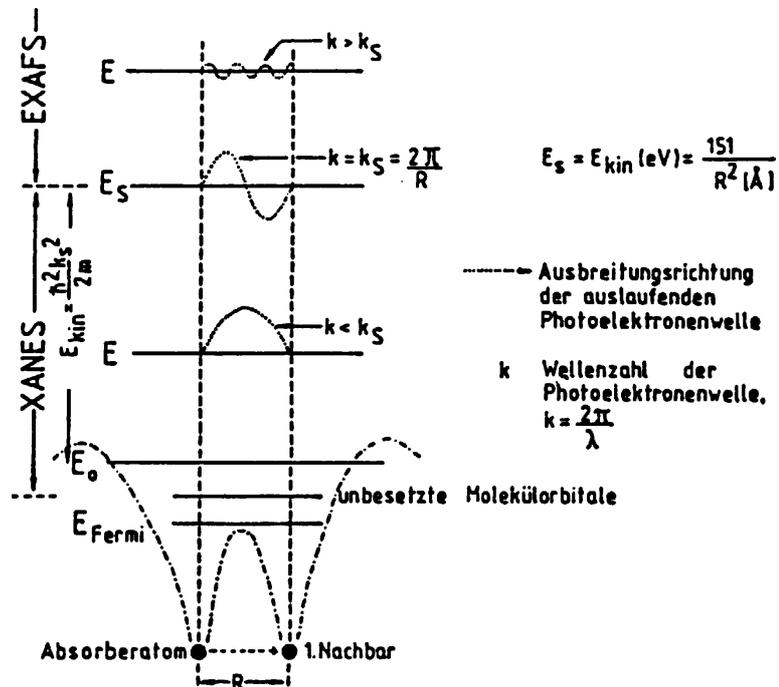


Abbildung 2.5: Definitionsbereiche von XANES und EXAFS⁵

⁵ aus: H. Niemann, Dissertation, Universität Hamburg, 1988 nach A. Bianconi, XANES Spectroscopy, in D. C. Koningsberger, R. Prins (Hrsg.), X-ray Absorption, Bd. 92, in der Reihe Chemical Analysis, Wiley, New York 1988, 573-662

Bei üblichen Metall-Sauerstoff-Abständen in Übergangsmetalloxiden von ca. 1,6-2,1 Å liegt die Grenze somit ungefähr zwischen $k = 2.9$ und $k = 3.9$ bzw. 20 und 70eV hinter der Kante.* In der Praxis lässt sich zur Auswertung der Spektren diese Grenze jedoch nicht immer scharf ziehen. Den Feinstrukturen in beiden Regionen liegen weitestgehend unterschiedliche physikalische Prozesse zugrunde, die nachfolgend mit den daraus zu erhaltenden Informationen näher erläutert werden sollen.

2.3.2 XANES

Die Feinstruktur der XANES wird durch zwei voneinander stark unterschiedliche Prozesse beeinflusst, die eine abermalige Aufteilung dieses Energiebereichs zweckmäßig erscheinen lässt (s. Abbildung 2.6.):

- Die Region A ab ca. 20eV vor der Kante bis ca. 10eV nach der Kante ist durch elektronische Übergänge gekennzeichnet, bei denen die Energie der Röntgenstrahlung noch nicht zur vollständigen Ionisation ausreicht, aber dennoch Anregung innerer Elektronen aus kernnahen Niveaus in unbesetzte Energieniveaus nahe der Fermi-Kante führt, sofern sie dipolerlaubt sind. Dieser Vorgang ist für die sogenannten „Vorkantenpeaks“ und „weißen Linien“ verantwortlich.
- Die Region B von ca. 10-100eV nach der Kante wird hauptsächlich durch Photoelektronen mit niedrigen kinetischen Energien bestimmt. Die hiermit verbundenen großen freien Weglängen führen zu Mehrfachstreuungseffekten, bei denen die ausgehende Photoelektronenwelle an mehreren Nachbaratomen gestreut wird und durch konstruktive bzw. destruktive Interferenz zur Modulation des Absorptionskoeffizienten beiträgt.

* , wobei $k=0$ unterschiedlich definiert werden kann. In dieser Arbeit wird $k=0$ immer auf den ersten Wendepunkt der Kante bezogen.

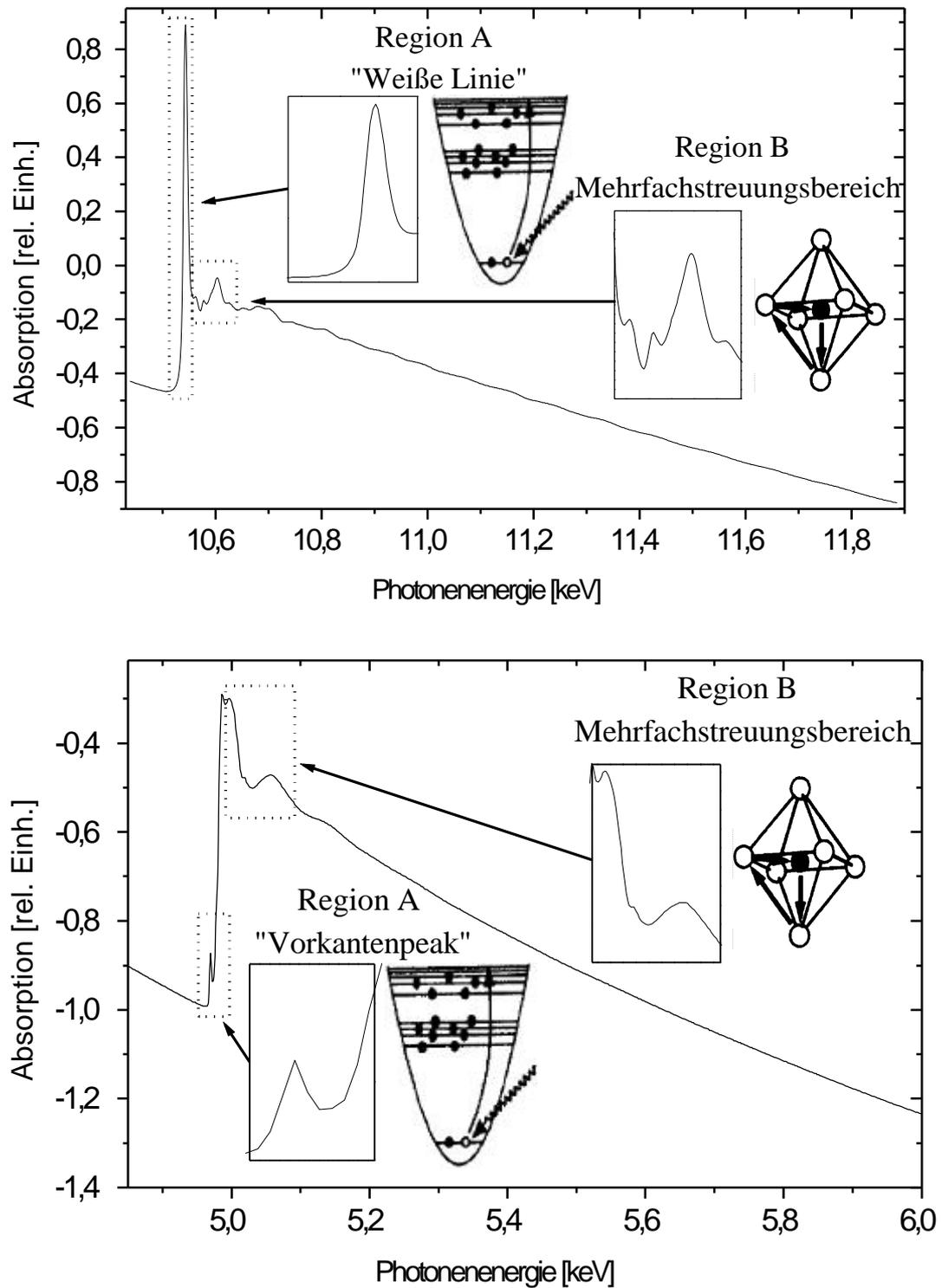


Abbildung 2.6: XAFS-Spektren von ReO₃ an der Re-L_{III}-Kante (oben) und einer mesostrukturierten Titan(IV)haltigen Probe (Produkt 1 s. Kap.3) an der Ti-K-Kante (unten) mit Vergrößerungen der XANES-Region A (Weiße Linien, Vorkantenpeaks) und der Region B (Mehrfachstrebungsbereich) und schematische Darstellung des jeweils zugrunde liegenden physikalischen Prozesses.

Die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs, wie er während des Absorptionsvorgangs stattfindet, wird durch „Fermi’s goldene Regel“ mathematisch grundlegend beschrieben:

$$m(E) \propto \sum |\langle f | \hat{e}\vec{r} | i \rangle|^2 \mathcal{D}(E - E_f) \quad (2.5)$$

$m(E)$:	Absorptionskoeffizient als Funktion der Energie der eingestrahnten Photonen
E :	Energie der eingestrahnten Photonen
$\langle f $:	Wellenfunktion des Endzustands (final state)
\hat{e} :	Polarisationsvektor des elektrischen Felds der eingestrahnten Photonen
\hat{r} :	Ortsvektor des Elektrons
$ i \rangle$:	Wellenfunktion des Anfangszustands (initial state)
E_f :	Energie des Endzustands
$\mathcal{D}(E-E_f)$:	Dichte der Endzustände

Aus dem auftretenden Übergangsmatrixelement $\langle f | \hat{e}\vec{r} | i \rangle$ dieser Gleichung erwachsen die quantenmechanischen Auswahlregeln für elektronische Übergänge, die hiernach nur streng dipolselektiv erfolgen können:

$$D\ell = \pm 1 \text{ und } Dm = 0, \pm 1 \quad (2.6)$$

Sowohl das Übergangsmatrixelement $\langle f | \hat{e}\vec{r} | i \rangle$ als auch die Dichte der erlaubten Endzustände $\mathcal{D}(E-E_f)$ sind im XANES-Bereich komplexe Funktionen der Energie der eingestrahnten Photonen. Zum einen lassen sich die somit in der XANES enthaltenen Informationen über die elektronische und geometrische Struktur des Materials durch sehr aufwendige theoretische Berechnungen der Zustandsdichten unter Berücksichtigung der oben erwähnten Auswahlregeln extrahieren. Generell spielt dabei der Einfluss des entstehenden „core holes“ auf die elektronischen Zustände eine entscheidende Rolle und muss mit berücksichtigt werden.⁶ Dies geschieht zumeist unter Vorgabe eines geometrischen Strukturvorschlags und den Vergleich der so erhaltenen Daten mit den gemessenen Spektren. Dabei erschweren in manchen Fällen zusätzlich beteiligte Mehrelektronenprozesse die Analyse jedoch erheblich, da mit der „Fermi“-Regel nur Eielektronenübergänge erfasst werden können. Zum anderen sind dieselben Informationen auch über eine theoretische Berechnung der Streuamplituden zugänglich. Diese ergeben sich aus der Berechnung der Streupotentiale des Absorbers und seiner umgebenden Atome unter Berücksichtigung sämtlicher relevanten Ein- und Mehrfachstreuwege in Abhängigkeit von der Photoelektronenenergie und einer ebenfalls vorgegebenen Geometrie.

Aufgrund der meist sehr zahlreichen Mehrfachstreuwege, die sogar Streuwege mit bis zu acht oder mehr beteiligten Streuzentren beinhalten, werden diese Berechnungen wiederum sehr aufwendig. Welche Methode jeweils für ein spezielles Problem am besten geeignet ist und welche Informationen hieraus gezogen werden können, muss jedoch von Fall zu Fall entschieden werden.

Unter Umgehung der in beiden Fällen sehr zeitintensiven und komplizierten theoretischen Berechnung, lassen sich bei der Auswertung der XANES oft auch dieselben Informationen über den Vergleich mit Spektren von Referenzverbindungen mit bekannten Eigenschaften erhalten. Hierfür ist allerdings die Existenz geeigneter Referenzverbindungen mit den entsprechenden gewünschten elektronischen bzw. geometrischen Eigenschaften eine notwendige Voraussetzung. In vielen Fällen ist es für den Vergleich von XANES-Spektren hilfreich, die in Kantennähe im Bereich der Region A auftretenden Modulationen des Absorptionskoeffizienten durch eine Anpassung mit geeigneten mathematischen Funktionen (Lorentz/Gauß/Pseudo-Voigt) nachzuvollziehen.⁷ Als Beispiel ist in Abbildung 2.7 die Anpassung des Vorkantenbereichs der Ti-K-Kante einer mesostrukturierten Titan(IV)haltigen Probe durch eine least-squares Verfeinerung mit mehreren Pseudo-Voigt-Funktionen gezeigt.

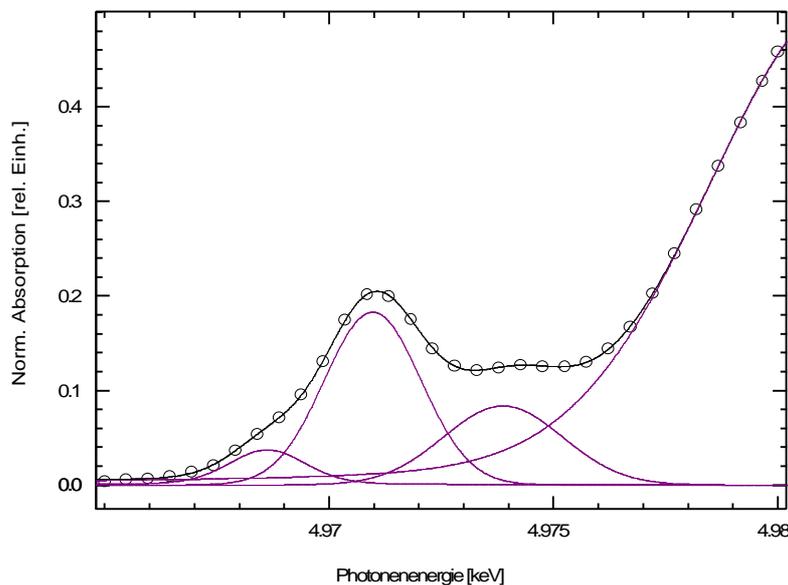


Abbildung 2.7: Mit 4 Pseudo-Voigt-Funktionen (gestrichelt) verfeinerter Vorkantenbereich der Ti-K-Kante einer mesostrukturierten Titan(IV)haltigen Probe (Meßdaten : Kreise, Fit : Linie)

⁶ E. Tamura, J. van Ek, M. Fröba, J. Wong, *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, 4899-4902

⁷ B. Pillep, M. Fröba, M. L. F. Phillips, J. Wong, G. D. Stucky, P. Behrens, *Solid State Commun.*, **1997**, 103, 203-207

Die derart bestimmten einzelnen Banden lassen sich in der Regel definierten elektronischen Übergängen zuordnen und geben über deren Energie und räumliche Ausdehnung Auskunft. Eine Verringerung der Bandenintensität kann dabei entweder auf eine stärkere Besetzung der möglichen Endzustände des Elektronenübergangs hinweisen oder auf eine Symmetrieänderung in der Koordinationssphäre um das Absorberatom mit den dazugehörigen Folgen in Bezug auf die Dipolselektivität des jeweiligen Übergangs. Eine verstärkte Wechselwirkung der Endzustandsorbitale des Absorbers mit denen der Nachbaratome führt in der Regel zu einer Verbreiterung der Banden. Die genaue Energielage der Absorptionskante ist im Normalfall direkt mit der Bindungsenergie der anzuregenden Elektronen korreliert, welche wiederum von der effektiven Kernladung und somit auch von der Oxidationsstufe des absorbierenden Atoms abhängt (valence shift). Die Bestimmung der Oxidationsstufe ist dabei jedoch nicht immer ganz unproblematisch, da auftretende „weiße Linien“ die genaue Bestimmung der Kantenlage verhindern können oder die Verschiebung der Kantenlage durch die Oxidationsstufe durch eine chemische Verschiebung (chemical shift) überlagert wird, welche durch unterschiedliche Liganden hervorgerufen wird. Die Region B gibt dagegen Auskunft über die mittlere Reichweite Ordnung bis ca. $10\text{-}15\text{\AA}$ um ein Absorberatom, da hier die Strukturierungen des Absorptionskoeffizienten besonders charakteristisch für unterschiedliche kristalline Phasen sind. Er gilt als sogenannter „finger print“-Bereich und trägt oft zur Identifikation einzelner Phasen bei. Bei gegebener Kristallphase können über die unterschiedliche Ausprägung der Banden auch Rückschlüsse auf den Ordnungsgrad innerhalb der jeweiligen Probe gezogen werden.

2.3.3 EXAFS

Die Feinstruktur der EXAFS ab ca. 100eV nach der Kante wird hauptsächlich durch Photoelektronen mit größeren kinetischen Energien und damit kleineren freien Weglängen bestimmt, welche primär zu Einfachstreuungseffekten führen. Hierbei wird die vom Absorberatom ausgehende Photoelektronenwelle an den Nachbaratomen einfach gestreut und gelangt zum Absorberatom zurück, wobei ausgehende und zurückgestreute Welle gemeinsam interferieren (Abbildung 2.8). In Abhängigkeit von der Wellenlänge der Photoelektronen und dem Abstand zu den rückstreuenden Atomen kann es zur konstruktiven oder destruktiven Interferenz dieser Wellen kommen. Die Summation über alle derart möglichen Einfachstreuungen führt letztlich

zur Zu- oder Abnahme des Absorptionskoeffizienten in diesem Energiebereich der Photoelektronen.

Im Sinne der „Fermi“-Regel (s.o.) rühren die EXAFS-Oszillationen des Absorptionskoeffizienten allein aus dem Übergangsmatrixelement her, da die Dichte der unbesetzten Endzustände in diesem Energiebereich als quasikontinuierlich angesehen werden kann. Die Oszillationen des Übergangsmatrixelements gründen wiederum auf der Änderung der Wellenfunktionen der elektronischen Endzustände, die durch die Interferenzen der ausgehenden und rückgestreuten Photoelektronenwellen hervorgerufen werden. Sayers zeigte 1971 als Erster die tatsächliche Anwendbarkeit dieser Betrachtungsweise zur Gewinnung von Informationen über die nähere Umgebung eines Absorberatoms, als da wären Anzahl, Abstand, Art und „Ordnungsgrad“ der Nachbaratome.⁸ Die hieraus entwickelte geschlossene theoretische und mathematische Behandlung hat entscheidend zur Verbreitung und zum Erfolg der EXAFS-Spektroskopie beigetragen.

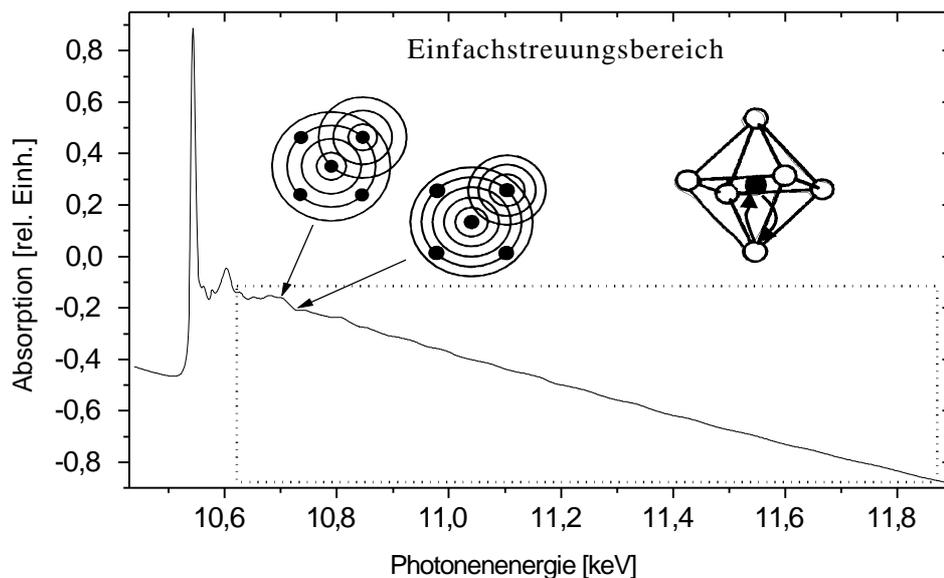


Abbildung 2.8: XAFS-Spektrum von ReO_3 an der Re-L_{III} -Kante unter Ausweisung des EXAFS-Bereichs und schematischer Darstellung des zugrundeliegenden Einfachstreuungsprozesses mit der entsprechenden konstruktiven bzw. destruktiven Interferenz von ausgehender und zurückgestreuter Photoelektronenwelle.

In den folgenden zwei Kapiteln wird die mathematische Behandlung der EXAFS und die übliche Art der Reduktion der Messdaten kurz grundlegend beschrieben, da dies für das Verständnis der weiteren Vorgehensweise bei der Datenanalyse notwendig erscheint.

2.3.4 Mathematische Beschreibung der EXAFS

Die mathematische Behandlung der EXAFS bezieht sich generell nur auf die normierten Oszillationen des Absorptionskoeffizienten, ohne den Beitrag der atomaren Absorption der einzelnen isolierten Absorberatome ohne nächste Nachbarn:

$$c(k) = \frac{\mathbf{m}(k) - \mathbf{m}_0(k)}{\mathbf{m}_0(k)} \quad (2.7)$$

$c(k)$: normierte EXAFS-Oszillationen als Funktion des Wellenvektors
 $\mathbf{m}(k)$: gemessener Absorptionskoeffizient als Funktion des Wellenvektors
 $\mathbf{m}_0(k)$: Absorptionskoeffizient des isolierten Absorberatoms als Funktion des Wellenvektors

Unter den Voraussetzungen, dass es sich nur um Einfachstreuprozesse handelt, dass das Photoelektron als ebene Welle betrachtet wird und dass nur derart geordnete Systeme betrachtet werden, bei denen die Nachbaratome innerhalb einer Schale fast denselben Abstand haben und die thermische Auslenkung der Atome annähernd harmonisch ist, lässt sich für die extrahierten, normierten EXAFS-Oszillationen eine einfache analytische Formel finden⁸:

$$c(k) = (-1)^\ell \sum_j S_0^2(k) \cdot \frac{N_j}{kr_j^2} \cdot |F_j(\mathbf{p}, k)| \cdot e^{-2s_j^2 k^2} \cdot e^{-2r_j/l_j(k)} \cdot \sin(2kr_j + \mathbf{f}_j(k)) \quad (2.8)$$

ℓ : Bahndrehimpulsquantenzahl des Photoelektrons im Grundzustand (K-, L_I-Kanten = 0; L_{II}-, L_{III}-Kanten = 1)
 $S_0^2(k)$: Amplitudenreduktionsfaktor als Funktion des Wellenvektors
 k : Wellenvektor des Photoelektrons
 N_j : Anzahl der rückstreuenden Atome in der Koordinationsschale j um das Absorberatom
 r_j : Abstand der rückstreuenden Atome der Koordinationsschale j vom Absorberatom
 $|F_j(\mathbf{p}, k)|$: Betrag der Streuamplitudenfunktion eines Rückstreuatoms als Funktion des Streuwinkels und des Wellenvektors
 s_j^2 : Mittleres Auslenkungsquadrat der Streuatome der j-ten Schale
 $l_j(k)$: Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons als Funktion des Wellenvektors
 $\mathbf{f}_j(k)$: Phasenverschiebung, die das Photoelektron beim Austritt aus dem Potentialfeld des Absorberatoms, beim Streuprozess im Potentialfeld des Rückstreuatoms und beim Wiedereintritt in das Potentialfeld des Absorberatoms erfährt

⁸ D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.*, **1971**, 27, 1024

⁹ P.A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev. B*, **1975**, 11, 2795-2811

In der Formel (2.8) wird die Streuung über alle Schalen j summiert, in denen sich jeweils N_j Atome im Abstand r_j befinden. Durch Mehrfachanregungsvorgänge kommt es zu einer Verringerung der Ausbeute an elastisch gestreuten Photoelektronen, wodurch sich die Amplitude der EXAFS-Schwingungen mit steigendem k stetig verringert. Dies findet Ausdruck im Amplitudenreduktionsfaktor $S_0^2(k)$. Die Amplitudenfunktion $|F_j(\mathbf{p}, k)|$ beschreibt prinzipiell das Streuvermögen der Nachbaratome und ist generell sowohl vom Wellenvektor als auch vom Streuwinkel abhängig. Aufgrund der hohen Energie der Photoelektronen im EXAFS-Bereich trägt jetzt fast nur noch der Streuwinkel von 180° hierzu bei, d.h. das Streuvermögen beschränkt sich auf die direkte Rückstreuung der Welle und ermöglicht somit nur noch Einfachstreuungsvorgänge. Die thermische und statische Unordnung der Rückstreuer geht durch den Debye-Waller-Faktor $e^{-2s_j^2 k^2}$ in Form einer Gauß-Verteilung in die Formel mit ein. Eine weitere Dämpfung erfahren die Oszillationen durch die begrenzte Lebensdauer der Anfangs- und Endzustände der Photoelektronen und durch inelastische Streuungsvorgänge, welche sich im Term $e^{-2r_j/I_j(k)}$ niederschlagen. Die Sinus-Funktion am Ende der Formel beinhaltet sämtliche Phasenverschiebungen, die durch die Streuung der Elektronenwelle verursacht werden. Als erster Summand tritt die relative Phasenverschiebung als Funktion des Absorber-Rückstreuer-Abstands und des Wellenvektors auf. Dagegen enthält der zweite Summand in Form der sogenannten Phasenfunktion die Phasenverschiebungen, die die Elektronenwelle beim Austritt aus dem Potentialfeld des Absorbers, beim Streuvorgang im Potentialfeld des Rückstreuers und beim Wiedereintritt in das Potentialfeld des Absorbers erfährt.

Um die erwünschten strukturellen Parameter eines Materials jedoch mit Hilfe dieser Formel aus einem gemessenen Spektrum erhalten zu können, müssen aus diesem zunächst die EXAFS-Oszillationen ($\chi(k)$ -Funktion) isoliert werden.

2.3.5 Datenreduktion und -analyse

Für die Datenreduktion und Datenanalyse innerhalb dieser Arbeit wurde ausschließlich das Programm WinXAS verwendet.¹⁰ Die für die Analyse hierbei benötigten theoretischen Phasenverschiebungen und Rückstreuamplituden wurden dagegen stets mit den Programmen ATOMS 2.46b¹¹ und FEFF 7.02¹² berechnet. Die Reduktion der Rohdaten beinhaltet dabei in der Regel folgende Schritte^{13,14}:

- Energiekalibrierung
- Untergrundkorrektur
- Normierung → XANES-Auswertung
- Konvertierung
- μ_0 -Fit → EXAFS-Auswertung

Energiekalibrierung: Aus technischen Gründen ist bei der Monochromatisierung die Energie der Strahlung während der Aufnahme der Spektren nicht exakt bekannt. Durch Messung einer Referenzsubstanz mit genau definierter Lage der Kante kann die Energie jedoch kalibriert werden. Definitionsgemäß liegt die Kantenenergie stets im ersten Wendepunkt der Absorptionskante.* Wird in Transmission gemessen, kann die Referenz simultan hinter der Probe vermessen werden. Bei starker Absorption der Probe kann es aber ratsam sein, für die Referenz auf eine andere Kante zu wechseln, um Ungenauigkeiten durch den Intensitätsverlust der Strahlung hinter der Probe zu vermeiden. Wird nicht in Transmission vermessen (z.B. TEY, total electron yield), muss die Referenz regelmäßig zwischen den Proben vermessen und die Energieverschiebung über eine Eichkurve als Funktion des Speicherringstroms abgeschätzt werden.

¹⁰ T. Ressler, *J. Synchr. Rad.*, **1998**, 5, 118

¹¹ B. Ravel, University of Washington, **1994**

¹² J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5135

¹³ B.K. Teo, „EXAFS: Basic Principles and Data Analysis“, Band 9 der Reihe *Inorganic Chemistry Concepts*, Springer Verlag, Berlin, **1986**

¹⁴ D. C. Koningsberger, R. Prins, „X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES“, Band 92 der Reihe *Chemical Analysis*, Wiley, New York, **1988**

* Wird oft über die erste Nullstelle der zweiten Ableitung bestimmt, da diese numerisch besser zugänglich ist.

Untergrundkorrektur: Die monoton abfallende Grundabsorption der Gesamtprobe wird durch eine Victoreen-Funktion (s. Gleichung 2.2) aus dem Bereich vor der Absorptionskante, der nicht durch die Kante beeinflusst wird, approximiert und dann für das ganze Spektrum extrapoliert und abgezogen.

Normierung: Probendicke und Gehalt an Absorberatomen bestimmen maßgeblich die absolute Absorption, sind aber nur selten dieselben bei unterschiedlichen Proben. Für einen verlässlichen Vergleich, z.B. von Bandenintensitäten, muss daher der Kantenhub sorgfältig normiert werden. Hierfür wird der Absorptionskoeffizient über einen gewählten Bereich hinter der Kante gemittelt und auf den Wert 1 normiert. Die Wahl des Bereichs ist mehr oder weniger willkürlich. Es ist aber darauf zu achten, dass er für zu vergleichende Proben übereinstimmt.

Konvertierung: Auf Grundlage von Gleichung 2.3 lassen sich die Spektren vom Energie-Raum in den k -Raum transformieren, wobei als E_0 -Wert der erste Wendepunkt der Absorptionskante dient. Hierbei werden die Spektren in eine von ihrer ursprünglichen Kantenlage unabhängige und somit universellere, mit anderen Kanten vergleichbare Form gebracht.

μ_0 -Fit: Im sogenannten μ_0 -Fit wird der atomare Absorptionskoeffizient $\mu_0(k)$ eines isolierten Absorberatoms mittels einer Spline Funktion oder eines Polynoms höherer Ordnung über einen least-squares-fit an das Spektrum im k -Raum angepasst. Nach Gleichung 2.7 erhält man durch Subtraktion und gleichzeitige Division mit dieser atomaren Absorption letztlich die normierten EXAFS-Oszillationen als $\mathcal{C}(k)$ -Funktion. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die Oszillationen sich möglichst symmetrisch um die μ_0 -Nulllinie bewegen. Diese Funktion enthält nun sämtliche oben erwähnten Informationen über die Umgebung des Absorbers und bildet die Grundlage für alle weiteren analytischen Vorgehensweisen.

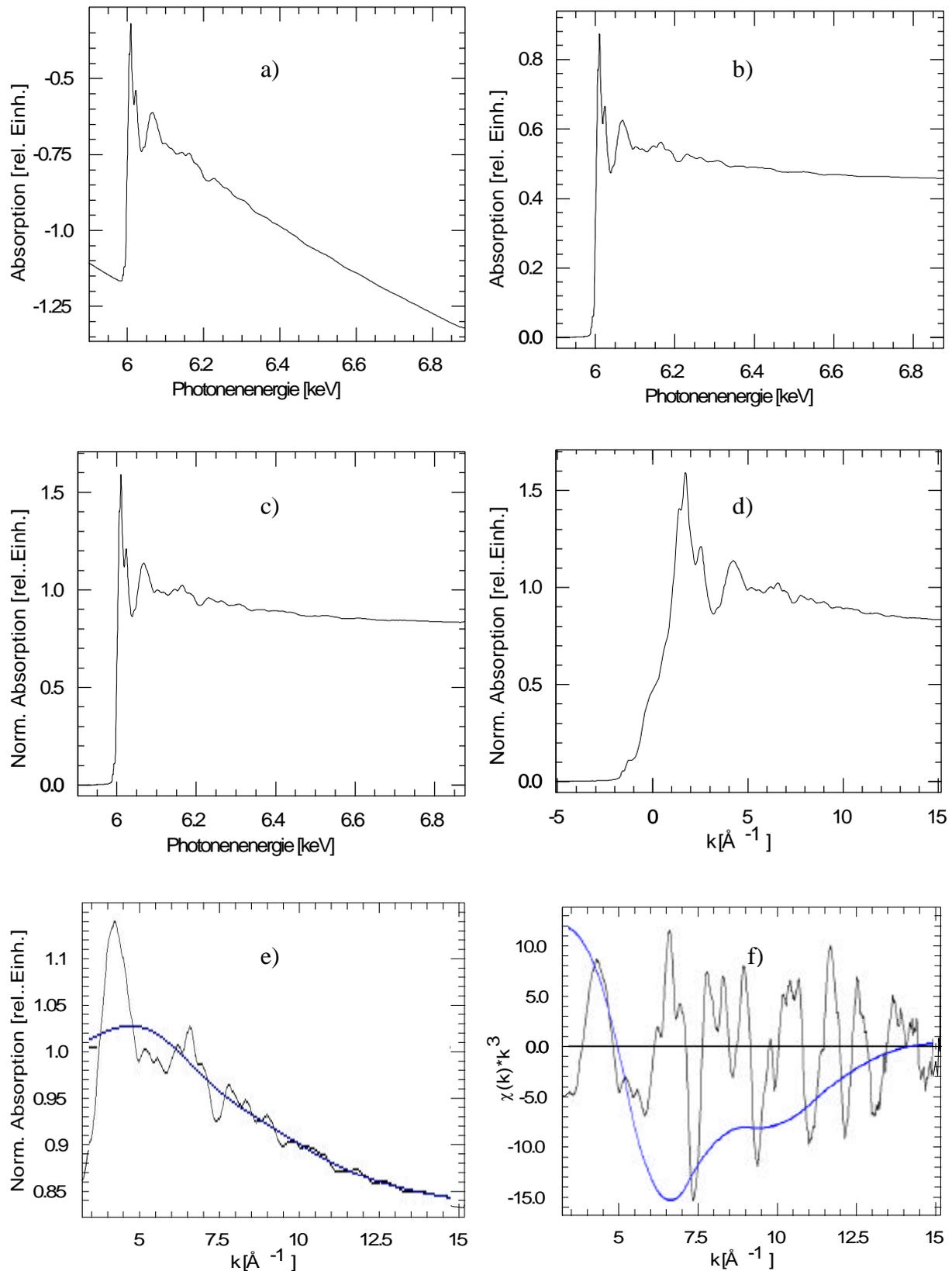


Abbildung 2.9: Bearbeitung von XAFS-Rohdaten anhand eines Transmissions-Spektrums von Cr_2O_3 an der Cr-K-Kante: a) Energiekalibriertes Spektrum, b) Untergrundkorrigiertes Spektrum, c) Normiertes Spektrum, d) in den k -Raum konvertiertes Spektrum, e) μ_0 -Fit an ausgewähltem k -Bereich, f) resultierende mit k^3 gewichtete $\chi(k)$ -Funktion

Die große Leistung von D. E. Sayers bestand vor allem darin, durch Anwendung einer Fourier-Transformation auf die EXAFS-Oszillationen (s. Gleichung 2.9) zu einer radialen Verteilungsfunktion zu gelangen, in der die Schalen der Nachbaratome des Absorbers als Peaks in Erscheinung treten (Abbildung 2.10 e). Jeder Abstand entspricht dabei einer Schwingung bestimmter Frequenz:

$$FT(\tilde{R}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} w(k) \cdot c(k) \cdot k^n \cdot e^{i2k\tilde{R}} dk \quad (2.9)$$

$FT(\tilde{R})$: radiale Verteilungsfunktion als Funktion des nicht phasenkorrigierten Abstands \tilde{R}
 $w(k)$: Fensterfunktion
 $c(k)$: EXAFS-Oszillationen als Funktion des Wellenvektors k

Aufgrund der mit steigendem k stark abfallenden Amplitude der Schwingungen durch verschiedene Dämpfungsterme (vgl. Gleichung 2.8) sollte die $c(k)$ -Funktion mit dem Faktor k^n gewichtet werden, wobei sich $n=1,2,3\dots$ nach der Stärke der Amplitudenreduktion richtet (Abbildung 2.10 a und b). Vorteilhaft ist eine möglichst gleichmäßige Amplitude über die gesamte $c(k)$ -Funktion nach der Gewichtung. Die Fensterfunktion* $w(k)$ dient dazu, einen kontinuierlichen Übergang an den Grenzen des Integrals zu gewährleisten und Satellitenpeaks zu unterdrücken (Abbildung 2.10 c). Um nur die Einfachstreuungsprozesse bei der Fouriertransformation zu erfassen, wird der k -Bereich bei relativ schweren Rückstreuern ($Z > 57$) erst ab $k \approx 3$ verwendet, Bei leichten Rückstreuern hingegen auch schon ab niedrigeren k -Werten. Der k -Bereich sollte zu hohen k -Werten möglichst weit ausgedehnt werden, um eine gute Auflösung in der $FT(\tilde{R})$ zu erhalten, bis das Signal-Rausch-Verhältnis kontraproduktiv wirkt. Einzelne Koordinationsschalen erscheinen als gaußförmige Verteilung von N Atomen im mittleren Abstands \tilde{R} mit der Abstandsvarianz s^2 (Abbildung 2.10 d und e). Die so erhaltene $FT(\tilde{R})$ zeigt für die einzelnen Koordinationsschalen allerdings nur Abstände, welche aufgrund der k -Abhängigkeit der Phasenverschiebung $f_{ij}(k)$ etwas zu klein erscheinen (vgl. Gleichung 2.9). Es lässt sich aber zeigen, dass diese Verschiebung in der Regel ca. 20-50pm beträgt. Durch ungünstige Bedingungen kann es zur destruktiven Überlagerung einzelner EXAFS-Oszillationen und damit zur Auslöschung von Peaks ganzer Koordinationsschalen in der $FT(\tilde{R})$ kommen. Entgegengesetzt erscheinen in der $FT(\tilde{R})$ in manchen Fällen jedoch auch

* In dieser Arbeit wurde ausschließlich eine Kaiser-Bessel-Funktion mit $\beta=4$ verwendet. Neben dieser sind auch andere Funktionen, wie z.B. Gauß-, Kasten- oder Hanning- Funktionen anwendbar.

zusätzliche Schalen, welche durch spezielle Interferenzbedingungen hervorgerufen werden können. So kommt es z.B. beim sogenannten „Linseneffekt“¹⁵ zum verstärkten Auftreten von Mehrfachstreuungseffekten im EXAFS-Energiebereich mit entsprechenden Änderungen der Interferenzbedingungen.

Bei der Datenanalyse und Gewinnung der strukturellen Parameter ist es oft vorteilhaft, die Rücktransformation (back transformation, BT) einzelner oder nahe zusammen liegender Koordinationsschalen vorzunehmen:

$$BT = FT(\tilde{R})^{-1} = \bar{c}_j(k) = \frac{1}{\sqrt{2\mathbf{p}}} \cdot \frac{2}{w(k)k^n} \int_{\tilde{R}_{\min}}^{\tilde{R}_{\max}} FT(\tilde{R}) \cdot w'(\tilde{R}) \cdot e^{-i2k\tilde{R}} d\tilde{R} \quad (2.10)$$

Die Fensterfunktion $w'(\tilde{R})$ für diese Rücktransformation in den k -Raum ist stets eine Rechteckfunktion, wobei die Grenzen des Integrals in Formel 2.10 und somit auch die Grenzen dieser Fensterfunktion genau den Ausschnitt der entsprechenden Koordinationsschale umfassen sollten. Die zuvor zur Erstellung der $FT(\tilde{R})$ -Funktion verwendete Fensterfunktion $w(k)$ und die k^n -Gewichtung wird bei diesem Vorgang wieder herausgerechnet. Man erhält eine komplexe Funktion $\bar{c}_j(k)$, die nach einer solchen Fourierfilterung nur noch die zu dem entsprechenden Abstandsbereich gehörigen EXAFS-Oszillationen enthält. Eine Analyse solcher Rücktransformierter Funktionen (BT's) gestaltet sich im Allgemeinen wesentlich einfacher, da weniger freie zu verfeinernde Parameter bei der Extraktion der strukturellen Informationen durch Least-Squares-Fit-Prozeduren anfallen.

¹⁵ M. Fröba, Dissertation, Hamburg, 1993 und Literaturstellen hierin

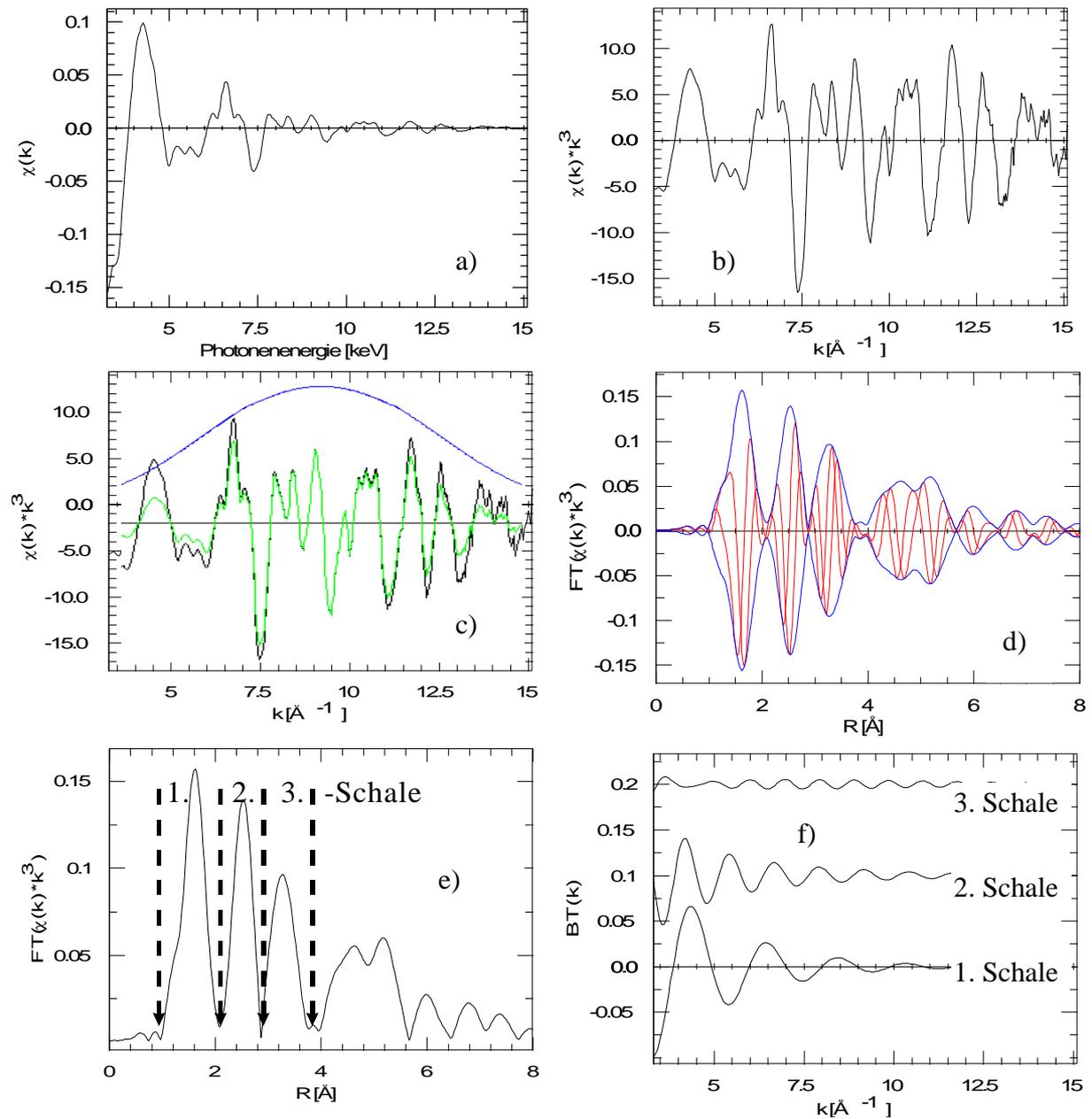
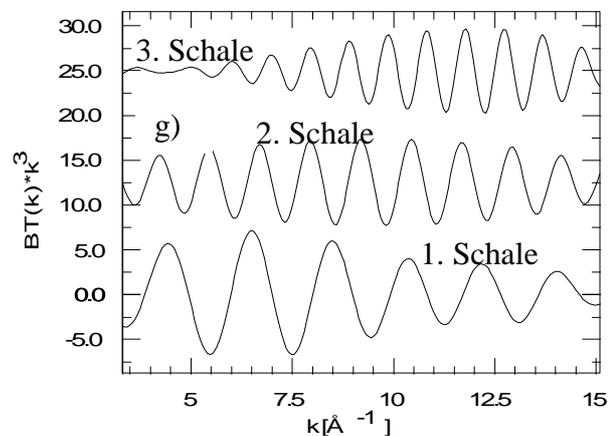


Abbildung 2.10: Darstellung der Bearbeitung der $c(k)$ -Funktion zur weiteren Datenanalyse am Beispiel der extrahierten $c(k)$ -Funktion des Cr-K-Kantenspektrums von Cr_2O_3 :

- a) ungewichtete $c(k)$ -Funktion
- b) mit k^3 gewichtete $c(k)$ -Funktion
- c) $c(k)$ -Funktion mit darauf angewandter Kaiser-Bessel-Fensterfunktion und resultierender $c(k)$ -Funktion
- d) komplexe $FT(\tilde{R})$ -Funktion inklusive des Real- und Imaginärteils und deren Betrages
- e) ungewichtete BT-Funktionen der einzelnen ersten drei Schalen der $FT(\tilde{R})$ -Funktion
- f) Betrag der $FT(\tilde{R})$ -Funktion



- g) gewichtete BT-Funktionen

Es gibt drei Wege die strukturellen Informationen der EXAFS durch Least-Squares-Fit-Prozeduren zu extrahieren. Entweder man passt die $\chi(k)$ -Funktion selbst, deren Fourier-Transformierte $FT(\tilde{R})$ oder die Rücktransformierten der einzelnen Schalen $\bar{c}_j(k)$ an. Jedes dieser Verfahren hat seine Vor- und Nachteile. Während die $\chi(k)$ -Funktion die ursprünglichste und damit exakteste Form der Daten darstellt, ist sie doch auch meistens die unanschaulichste Form, bei der sich die einzelnen Charakteristika des Schwingungsverlaufs nur schwer den einzelnen Schalen mit den dazugehörigen Oszillationsfrequenzen zuordnen lassen. Bei einfachen Strukturen mit nur 1 oder 2 Koordinationsschalen kann dies dennoch die beste Methode sein. Außerdem reagiert die $\chi(k)$ -Funktion am sensibelsten auf geringfügige Änderungen des Koordinationsmodells. Bei komplexeren Koordinationsmodellen ist der Fit der Fourier-Transformierten oft die einfachere und schnellere Möglichkeit, um zu ersten Ergebnissen zu kommen. Es ist trotzdem immer empfehlenswert, diese Ergebnisse anhand der $\chi(k)$ -Funktion oder den entsprechenden Rücktransformierten zu verifizieren. Der Fit an den Rücktransformierten ist schließlich oft ein geeigneter Kompromiss zwischen Exaktheit und Einfachheit. Solange die Auflösung in der $FT(\tilde{R})$ für eine saubere Trennung der einzelnen Schalen bei der Rücktransformation ausreicht, kann diese Methode als ebenso genau angesehen werden wie die erste. Zudem ist sie erheblich einfacher zu handhaben, da für jeden einzelnen Fit einer Rücktransformierten wesentlich weniger freie Parameter gleichzeitig zu verfeinern sind. Oft genug ist es dennoch der Fall, dass auch hier mehrere Schalen aufgrund der Geringfügigkeit der Abstandsunterschiede zusammen zurücktransformiert und angepasst werden müssen. Welche der Methoden für ein bestimmtes Problem jedoch am besten geeignet ist, muss immer im Einzelfall entschieden werden.

Um die oben beschriebenen Fitprozeduren durchführen zu können, muss stets ein entsprechendes Koordinations- bzw. Strukturmodell vorliegen, welches die benötigten Startparameter für eine Verfeinerung liefert, als da wären Anzahl, Abstand und Art der Nachbaratome. Weiterhin müssen als Voraussetzung für einen Fit die Amplituden- und Phasenfunktionen für alle in diesem Koordinationsmodell beschriebenen Absorber-Rückstreuer-Paare ermittelt werden, da sie in hohem Grad mit den strukturellen Parametern R und N verknüpft sind und Berechnungen ohne sie zu verfälschten Ergebnissen führen. Die Amplituden- und Phasenfunktionen sind entweder mittels entsprechender Computerprogramme theoretisch berechenbar, wie bei dem in dieser Arbeit verwendeten Programm FEFF 7.02¹², oder sie sind über eine experimentelle Bestimmung mittels geeigneter Referenzsubstanzen mit möglichst gleichen strukturellen Parametern, wie die zu untersuchenden Proben, zu erhalten.

Die theoretische Berechnung empfiehlt sich besonders, wenn keine vergleichbaren Referenzsubstanzen zugänglich sind. Ein Nachteil ist allerdings der nicht berechenbare Amplitudenreduktionsfaktor $S_0^2(k)$, wodurch dieser als weiterer freier Parameter beim eigentlichen Fit eingeführt werden muss. In den allermeisten Fällen liefert die theoretische Berechnung der Phasen- und Amplitudenfunktionen, trotz vereinfachender Annahmen in den Programmen, sehr gute Ergebnisse. Im Gegensatz zu der experimentellen Bestimmung ergeben sich aus der theoretischen Berechnung Einfach- und Mehrfachstreuungsanteile getrennt voneinander, welches bei manchen Systemen von eminenter Bedeutung sein kann. Bei stärker ungeordneten Systemen kann es trotz allem empfehlenswert werden, auf die experimentelle Bestimmung der Funktionen zurückzugreifen. Die Güte von ermittelten Phasen und Amplituden zusammen mit den entsprechenden Least-Squares-Fits an $c(k)$, $FT(\tilde{R})$ oder $\bar{c}_j(k)$ von Referenzverbindungen zeigt sich z.B. im Vergleich mit Daten, die durch Röntgenbeugung erhalten wurden. Bei guten Messdaten und sorgfältiger Datenbearbeitung liegt der Fehler im Durchschnitt bei ca. 1-2% für den Absorber-Rückstreuer Abstand und bei ca. 15% für die Koordinationszahl. Fehlerhafte Phasen und Amplituden machen sich dagegen oft in unglaublichen Werten des Amplitudenreduktionsfaktors $S_0^2(k)$ oder des Phasenshifts E_0 bemerkbar.

2.4 Transmissionselektronenmikroskopie an mesostrukturierten Proben

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist durch ihr hohes Auflösungsvermögen geradezu ideal geeignet, um zur Aufklärung der Struktur mesostrukturierter Verbindungen beizutragen. Durch stetige Verbesserungen der Technik (Linsenoptik/Vakuum/Strahlerzeugung) ist man bei heutigen Standardgeräten mit Beschleunigungsspannungen zwischen 300 und 400kV in der Lage, sehr nahe an die theoretische Auflösungsgrenze heranzukommen, die durch die Wellenlänge der verwendeten Elektronen jeweils vorgegeben wird. Es gilt (jedoch ohne relativistische Korrektur für m):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot e \cdot V}} = \sqrt{\frac{150}{V}}$$

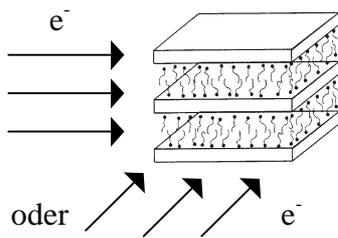
λ :	Wellenlänge der Elektronen
h :	Plancksche Konstante
m :	Masse des Elektrons
e :	Ladung des Elektrons
V :	Beschleunigungsspannung

Die sich hieraus ergebende theoretische Auflösung von z.B. 0.7\AA für eine Beschleunigungsspannung von 300kV wird bei guten Geräten mit Auflösungen von $< 2\text{\AA}$ fast erreicht. Die Anforderungen, die mesostrukturierte Materialien an diese Methode stellen, sind damit mehr als erfüllt.

Wie bei jeder mikroskopischen Methode handelt es sich bei den Aufnahmen immer nur um punktuelle Ausschnitte der jeweiligen Probe, so dass die Auswahl der fotografierten Bereiche durch das subjektiven Empfinden des Betrachters stark beeinflusst wird. Ein stetes Bemühen um eine repräsentative Auswahl ist daher Pflicht eines jeden Mikroskopikers.

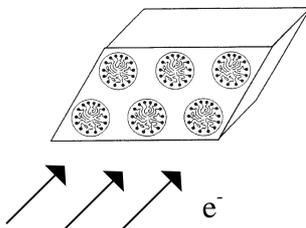
Jede der bereits erwähnten Mesostrukturen zeichnet sich in der Transmissionselektronenmikroskopie durch charakteristische Bilder und eventuell erhöhte Anforderungen bei der Untersuchung aus:

1. lamellare Strukturen:



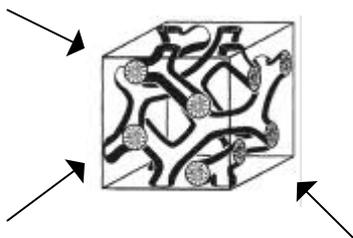
Für ein kontrastreiches Abbild der Lamellen muss der Elektronenstrahl parallel zu den Lamellenebenen einfallen. Selbst bei idealer Ordnung (keine gekrümmten Ebenen) ist dies nur in einem sehr geringen Winkelbereich möglich, d. h. in den meisten Fällen sind nur Flächen ohne Hell-Dunkel-Kontrast zu beobachten. An wenigen Stellen sind im Randbereich der Teilchen regelmäßige Kontrastlinien zu erkennen.

2. hexagonale Strukturen:



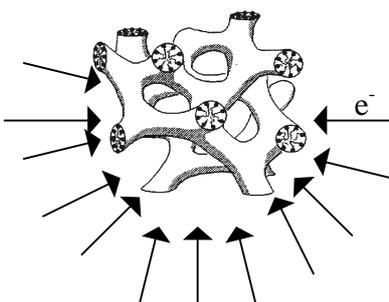
Für ein kontrastreiches Bild der hexagonalen Anordnung der Poren muss der Elektronenstrahl genau parallel zu den Porenkanälen einfallen. Auch hier ist selbst bei idealer Ordnung (keine Krümmung der Porenkanäle) die Möglichkeit der direkten Porenabbildung auf einen sehr kleinen Winkelbereich eingeschränkt. Im Falle eines seitlichen Strahlungseinfalls, kann eine hexagonale Struktur leicht mit einer lamellaren Struktur verwechselt werden (s. auch Abbildung 2.11). Anhand der Schichtabstände kann jedoch oft eine sinnvolle Zuordnung der Struktur getroffen werden. Da die Wahrscheinlichkeit für einen seitlichen Strahlungseinfall wesentlich größer ist, sind in der Praxis neben vielen Probenbereichen mit Streifenmustern oft nur wenige Bereiche mit der hexagonalen Ordnung zu finden.

3. kubische Strukturen:



Im Falle kubischer Strukturen gibt es in der Regel stets mehrere ausgezeichnete Ebenen, die ein Kontrastbild mit regelmäßiger Ordnung hervorrufen, sobald der Elektronenstrahl senkrecht auf sie fällt. Daher sind strukturierte Bereiche im Mikroskop bei kubischen Strukturen relativ einfach zu finden. Je nach vorliegender Ebene sieht die Anordnung im Mikroskopbild sehr unterschiedlich aus. In ungünstigen Fällen können z.B. hexagonale Muster auf diesem Weg irrtümlicherweise hexagonalen Strukturen zugeordnet werden.

4. ungeordnete Strukturen:



Bei den ungeordneten, schwammartigen Strukturen (LMU-1 / KIT-1) ist die Richtung des einfallenden Elektronenstrahls aufgrund der zufälligen und somit über größere Bereiche insgesamt isotropen Verteilung der Poren für das Strukturabbild unerheblich. Hierdurch sind die derart strukturierten Bereiche einer Probe gut zu finden, da keine Einschränkung bezüglich des Einfallswinkels besteht.

Generell sind in den Arbeiten zum Gebiet der Mesostrukturen fast immer TEM-Aufnahmen zu finden. Mit der direkten Abbildung der Poren von hexagonalen MCM-41 Silica-Phasen haben sich u.a. Sayari et al. intensiv befasst.¹⁶ Bei seitlichem Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Poren des MCM-41 ergibt sich ein Streifenmuster analog den lamellaren Phasen. Aus Abbildung 2.11 ist leicht ersichtlich, dass der gemessene Schicht- bzw. Netzebenenabstand dieser Struktur mit der Zellkonstanten a der hexagonalen Elementarzelle über den Faktor $\sqrt{3}/2$ verbunden ist.

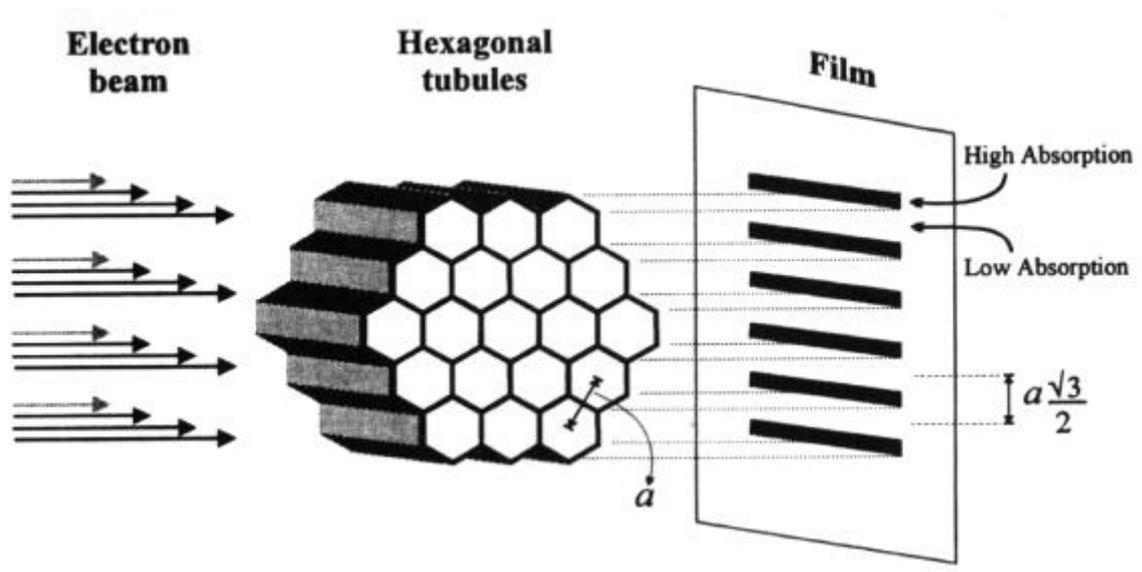


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Abbildungsbedingungen beim seitlichen Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Poren einer hexagonalen MCM-41-Phase¹⁶

Eine ausführliche elektronenmikroskopische Bearbeitung der kubischen MCM-48 Silica-Phase findet sich dagegen bei Olsen¹⁷ und Anderson.¹⁸ Insbesondere bei der hexagonalen und kubischen Struktur trägt auch die Elektronenbeugung zur Identifizierung vorliegender Phasen bei. Aus der Simulation und dem Vergleich von Elektronenbeugungsbildern der elektronenmikroskopischen Aufnahmen können nützliche Hinweise zur Identifizierung erhalten werden. Dies gilt insbesondere dann, wenn unterschiedliche Raumgruppen für das Entstehen der Gittermuster in einer TEM-Aufnahme in Frage kommen, wie im Falle der kubischen MCM-48 Phase¹⁷ oder der hexagonalen SBA-2 Phase¹⁹. Nicht nur die Simulation der Beugungsbilder, sondern auch der eigentlichen Kontrastaufnahmen ausgehend von vorgeschlagenen Strukturmodellen wird durch die Weiterentwicklung und den Einsatz neuer

¹⁶ A. Chenite, Y. Le Page, A. Sayari, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1015-1019

¹⁷ R. Schmidt, M. Stöcker, D. Akporiaye, E. H. Tørstad, A. Olsen, *Microporous Mater.*, **1995**, 5, 1-7

¹⁸ a) V. Alfredsson, M. W. Anderson, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1141-1146; b) V. Alfredsson, M. W. Anderson, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. Jacob, M. Bojrup, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2066-2070

Computer-Software vorangetrieben.²⁰ Neben den statischen werden auch die dynamischen Aspekte der MCM-Synthese anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen beleuchtet, obwohl eine TEM-Aufnahme lediglich eine Momentaufnahme einer Synthese darstellen kann. So ist z. B. eine Phasenumwandlung von einem lamellaren Kristallsystem in ein hexagonales bereits anhand von TEM-Aufnahmen diskutiert worden.²¹ Die Transmissionselektronenmikroskopie kann zudem dazu dienen, die Verteilung von Heteroelementen sichtbar zu machen, welche in die Silica Wände eines MCM-41 eingebaut wurden, um saure Zentren einzuführen. So wurde die Verteilung von eingebrachtem Aluminium nach Ionenaustausch mit einem komplexen Platinsalz von Ryoo et al. mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie durch die kontrastverstärkende Wirkung des Platins sichtbar gemacht.²² Auch die Verteilung von Heteroelementen, die sich innerhalb der Poren befinden, lässt sich mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie nachweisen, wobei sich neben den Kontrastmethoden und der Selected Area Electron Diffraction (SAED) auch die Energie Dispersive Analyse, der durch den Elektronenbeschuss verursachten sekundären Röntgenstrahlung (EDAX), besonders zur Untersuchung der Elementverteilung eignet. Eindrucksvoll bestätigt wurde dies z.B. im Fall von in MCM-48 eingelagerten Eisenoxiden.²³

¹⁹ W. Zhou, H. M. A. Hunter, P. A. Wright, Q. Ge, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, *102*, 6933-6936

²⁰ S. Schacht, M. Janicke, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, *22*, 485-493

²¹ V. Alfredsson, M. Keung, A. Monnier, G. D. Stucky, K. G. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 921-922

²² R. Ryoo, C. H. Ko, R. F. Howe, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1607-1613

²³ M. Fröba, R. Köhn, G. Bouffaud, O. Richard, G. van Tendeloo, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2858-2865

3 Experimenteller Teil

3.1. Synthesen

3.1.1 Synthese von mesostrukturierten Titandioxid-Kompositen

Die Literaturvorschrift zur Herstellung von mesoporösem Titandioxid nach Ying et al.¹ lautet, wie folgt:

„Tetradecylphosphat (3.75g, 8.8mmol) wurde in Wasser, das KOH (0.49g, 8.8mmol) enthielt, gelöst und mit 12.5M HCl auf pH5 eingestellt. In einem anderen Becherglas wurde Titanisopropoxid (5.0g, 8.8mmol) mit Acetylaceton (0.9mL, 8.8mmol) umgesetzt. Die Lösung wurde unter Wärmeentwicklung sofort gelb. Sie wurde gekühlt und dann der Tensidlösung unter heftigem Rühren hinzugefügt. Der dickliche, gelbe Schaum wurde zunächst 2 Std. bei Raumtemperatur und dann 5d bei 80°C gealtert. Das dann vorliegende feinteilige gelbe Pulver wurde abfiltriert, mit drei Portionen von je 100ml Wasser gewaschen und in einem Ofen bei 120°C ca. 15h getrocknet. Die Calcinierung bei 350°C an Luft lieferte eine mesoporöse Ti-TMS1-Probe mit einer Oberfläche von 196m²/g und einer Porengröße von 32Å.“

Sowohl die Angabe für Tetradecylphosphat (3.75g, 8.8mmol), als auch für Titanisopropoxid (5.0g, 8.8mmol) sind in der Veröffentlichung fehlerhaft. 3.75g Tetradecylphosphat entsprechen 12.7mmol und 5g Titanisopropoxid entsprechen 17.6mmol. Hieraus ergibt sich ein Ti/Tensid-Verhältnis von 1.38:1 und nicht wie behauptet 1:1. Daher ist eine genaue Vergleichssynthese nicht ohne weiteres zu bewerkstelligen. Da nur mono-Dodecylphosphat (DP) als einziges langkettiges mono-Alkylphosphat käuflich zu erwerben und Tetradecylphosphat nur relativ aufwendig in ausreichender Reinheit herzustellen ist, wurde die Synthese in vergleichbarer Weise für Dodecylphosphat adaptiert. Die Zusammensetzung und Syntheseparameter sind, auch für die anderen koordinierenden Liganden, der im Anschluss folgenden Tabelle 3.1 zu entnehmen. Die praktische Durchführung wurde jedoch beibehalten, wobei nach dem Waschen des Produktes jeweils ein Trocknungsschritt im Ölpumpenvakuum hinzugefügt wurde. Die

¹ D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **107** (1995) 2202-2206

Produkte wurden hiernach der weiteren Verarbeitung (Calcinierung, Extraktion, Tempern, etc.) und der Charakterisierung zugeführt.

Prod.	Ti(O ⁱ Pr) ₄	Stab.	DP	KOH	H ₂ O	T [°C]	t [h]	Aufarbeitung	Ti/Stab./T/ KOH/H ₂ O	c _{Tensid}
1	2.75g	Acac 0.97g	2.58g	0.54g	49ml	RT	72	-	1:1:1:1:ca.170	5%
								H ₂ O/Exsikk.		
2	2.75g	Acac 0.97g	2.58g	0.54g	49ml	RT	1	-	1:1:1:1:ca.170	5%
								80		
3	2.75g	Acac 0.97g	2.58g	0.54g	22,5ml	RT	18	-	1:1:1:1:ca.110	10%
								80		
4	2.75g	Acac 0.97g	2.58g	0.54g	22,5ml	RT	18	-	1:1:1:1:ca.110	10%
								80		
5	1.35g	Acac 0.24g	1.25g	0.26g	2.9ml	RT	1	-	1:0.5:1:1:20	30%
								80		
6	1.35g	Acac 0.24g	1.25g	0.26g	1,9ml	RT	1	-	1:0.5:1:1:12	40%
								80		
7	1.35g	-	1.25g	0.26g	1,9ml	RT	1	-	1:0:1:1:12	40%
								80		
8	2.75g	1,3-Diol 0.74g	2.58g	0.54g	22,5ml	RT	24	H ₂ O/Exsikk.	1:1:1:1:150	10%
	2.75g	1,3-Diol 0.74g	2.58g	0.54g	22,5ml	RT	1	-	1:1:1:1:150	10%
	2.75g	1,3-Diol 0.74g	2.58g	0.54g	22,5ml	RT	1	-	1:1:1:1:150	10%
9	2.75g	1,5-Diol 1.01g	2.58g	0.54g	22,5ml	RT	14	H ₂ O/Exsikk.	1:1:1:1:110	10%
	2.75g	1,5-Diol 0.5g	2.58g	0.54g	22,5ml	RT	14	H ₂ O/Exsikk.	1:0.5:1:1:110	10%
	2.75g	1,5-Diol 0.25g	2.58g	0.54g	22,5ml	RT	75	H ₂ O/Exsikk.	1:0.25:1:1:110	10%
10	1.35g	EgmBE 0.6g	1.25g	0.26g	11.3ml	RT	1	-	1:1:1:1:110	10%
								80		

Tabelle 3.1: Zusammensetzung und Syntheseparameter der Synthesen von mesostrukturierten Titandioxidkompositen

Für Extraktionsversuche wurden je 0.5g mesostrukturiertes Komposit in 30ml Extraktionsmittel eingewogen und mindestens 8 Std. gerührt, danach filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Nachbehandlung mit Phosphorsäure wurde analog den Extraktionen durchgeführt. Zur thermischen Nachbehandlung wurden die Proben in einem offenen Becherglas in einen Ofen gestellt. Um den Erfolg der Extraktionen und die thermische Stabilität der Produkte zu überprüfen, wurden thermogravimetrische Messung durchgeführt, deren Ergebnisse übersichtsweise der folgenden Tabelle 3.2 zu entnehmen sind. Da in den meisten Fällen die Thermogravimetrie zur ersten Beurteilung der Zusammensetzung des Produktes (Organik/Anorganik) ausreichte, wurden nur representative Proben in der Elementaranalyse untersucht. Tabelle 3.4 zeigt zusätzlich ausgewählte Ergebnisse von EDX-Messungen am Rasterelektronenmikroskop von mesostrukturierten Titandioxidkompositen.

Probe	Nachbehandlung/ Extraktion	Massen- verlust [%]	T _{End} Massenverlust [°C]	T _{End} Messung [°C]	Haltezeit	Atmosphäre
1	-	46,63	nicht erreicht	400	-	Pressluft
2	-	53,0	460	500	-	Pressluft
3	-	46,4	460	600	1h/270°C;	Pressluft
4	H ₃ PO ₄ (10%)	49,0	420	450	2h	Pressluft
4	-	51,4	460	600	3h	Pressluft
4	-	49,5	350	350	5h	Pressluft
4	120°C/360h	46,5	350	350	5h	Pressluft
4	EtOH/RT	49,2	350	350	3h	Pressluft
4	EtOH/HNO ₃ /RT	ca 35	nicht erreicht	300	viele Stufen	Vakuum
4	EtOH/HNO ₃ /RT	50,3	350	350	3h	Pressluft
4	120°C/500h EtOH/HNO ₃ /RF	49,3	350	350	2h	Pressluft
4	120°C/500h konz. HNO ₃ /RT	56,3	460	500	0.5h	Pressluft
4	120°C/500h TFA/Perhydrol/RT	46	460	500	-	Pressluft
4	EtOH/HNO ₃ /RT	50,8	350	350	3h	Pressluft
5	-	49,92	500	600	-	Formiergas
5	-	42,79	350	350	2h	Formiergas
6	-	51,5	500	700	-	Pressluft
6	-	28,72	nicht erreicht	300	-	Pressluft
6	-	30,51	300	300	2h/200°C 2h/300°C	Pressluft
6	EtOH/RT	51,34	460	500	-	Pressluft
6	EtOH/HNO ₃ /RF	54,91	460	500	-	Pressluft
6	EtOH/HNO ₃ /RT	58,64	450	500	-	Pressluft
7	EtOH/RT	46,49	460	500	-	Pressluft
7	EtOH/HNO ₃ /RF	53,23	480	500	-	Pressluft
7	EtOH/HNO ₃ /RT	52,49	500	500	-	Pressluft
8 (80)	-	52,4	350	350	5h	Pressluft
8 (80)	-	48,48	500	500	2h	Stickstoff
8 (80)	-	48,73	450	500	-	Pressluft
8 (80)	KOH, pH12, RT	46,47	450	500	-	Pressluft
8 (2:1)	-	45,8	350	350	3h	Pressluft
9 (2:1)	120°C/2h	41,6	450	450	1h	Pressluft
9 (2:1)	120°C/72h	31,25	350	350	3h	Pressluft
9 (2:1)	-	48,0	350	350	3h	Pressluft
9 (2:1)	-	41,5	350	350	3h	Stickstoff
9 (2:1)	H ₃ PO ₄ (10%)	38,03	350	350	3h	Pressluft
9 (4:1)	-	33,11	350	350	3h	Pressluft
10	-	46,30	nicht erreicht	500	-	Pressluft
DP	-	71,13	250	500	-	Pressluft
KDP	-	61,91	320	500	-	Pressluft

Tabelle 3.2: Übersicht der Nachbehandlungen und Thermogravimetrieergebnissen von mesostrukturierten Titandioxidkompositen (RT=Raumtemperatur, RF=Rückfluss)

Probe	Extraktion/TG	C [%]	H [%]	P [%]	Ti [%]
4	-	34.50	6.75	ca. 2.6	ca. 15.2
4	120°C/500h TFA/Perhydrol/RT	31.74	6.06		
4	120°C/500h TFA/RF	33.73	6.18		
4	120°C/500h konz. HNO ₃ /RT	39.88	7.64		
6	-	38.75	7.16		
7	-	33.52	6.60		
7	EtOH/HNO ₃ /RF	30.15	5.93		
7	EtOH/HNO ₃ /RT	30.04	5.92		
9 (2:1)	-	33.38	6.50	0.49/0	ca. 15.5
9 (2:1)	TG 450°C	1.29	1.31		

Tabelle 3.3: Elementaranalyseergebnisse der mesostrukturierten Titandioxidkomposite

Probe	Ausschnitt*	Ti**	K**	P**
11	GP	47,64 / 44,89	-	52,35 / 55,11
	TA	43,27 / 41,15	-	56,73 / 58,85
	KT	46,79 / 44,15	-	53,21 / 55,85
9	GP	47,84 / 47,40	24,99 / 22,78	27,17 / 29,82
	TA	49,00 / 48,36	27,71 / 21,67	27,23 / 29,97
	KT	50,84 / 50,32	24,60 / 22,29	24,56 / 27,40
3 (2:1)	GP	46,04 / 45,70	25,46 / 23,29	28,50 / 31,01
	TA	42,29 / 42,10	25,79 / 23,82	31,92 / 34,08
	KT	47,34 / 47,15	26,61 / 24,19	26,05 / 28,66
6	GP	37,39 / 37,22	23,43 / 22,15	39,18 / 40,62
	TA	37,77 / 37,53	22,85 / 21,62	39,38 / 40,85
	KT	37,58 / 37,67	26,49 / 24,78	35,94 / 37,55
7	GP	36,96 / 37,60	31,50 / 29,13	31,53 / 33,28
	TA	40,52 / 40,45	26,19 / 24,29	33,28 / 35,25
	KT	39,56 / 39,87	29,22 / 26,96	31,31 / 33,17
10	GP	50,57 / 49,67	22,17 / 20,12	27,25 / 30,12
	TA	50,58 / 49,60	21,73 / 19,83	27,69 / 30,57
	KT	60,22 / 59,35	21,48 / 19,23	18,30 / 21,42
4 120°C/500h konz. HNO ₃ /RT	GP	46,53 / 50,08	-	53,47 / 49,92
	TA	41,14 / 45,30	-	58,87 / 54,70
	KT	41,41 / 45,55	-	58,59 / 54,45
8	GP	40,62 / 40,31	23,95 / 22,35	35,43 / 37,33
	TA	40,36 / 40,27	25,99 / 24,13	33,65 / 35,59
	KT	38,29 / 38,24	25,34 / 23,78	36,32 / 37,97

* GP = ganze Probe, TA = Teilausschnitt, KT = kleines Teilchen

** relativer Anteil der gemessenen Elemente, rechte Seite mit ZAF-Korrektur

Tabelle 3.4: EDX-Ergebnisse von mesostrukturierten Titandioxidkompositen

3.1.2 Synthese von mesostrukturierten Chrom(III)oxid-Kompositen

Die Synthesen der mesostrukturierten Chrom(III)oxidkomposite lassen sich zusammenfassend in allgemeiner Form beschreiben, wobei die genauen Einwaagen und Syntheseparameter Tabelle 3.5 zu entnehmen sind:

Das Tensid wird in der angegebenen Menge eingewogen und mit der entsprechenden Menge Wasser oder Ethanol vermengt und homogenisiert. Daraufhin wird die Chrom(III)quelle und gegebenenfalls noch $\text{KOH}_{(s)}$ oder $\text{KOH}_{(aq)}$ unter Rühren hinzugefügt. Nach 1 Std. Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in einen Autoklaven gefüllt und einem entsprechenden Temperatur/Zeit-Programm unterworfen, wobei in einem herkömmlichen Ofen beheizt wurde. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung filtriert und mit 3 x 50ml temperierter Waschlösung gewaschen und danach im Ölpumpenvakuum im Exsikkator über Blaugel getrocknet.

Probe	Cr(III)quelle	Tensid	H ₂ O/ EtOH	KOH	T [°C]	t [h]	Aufarbeitung	Cr/Te/ H ₂ O(EtOH) /KOH	C _{Tensid}
1	Acetat 2,64g	0,96g / CTAB	23,7g	-	RT	16	Eingedampft	1:0,2:100	4%
2	Acetat 2,64g	0,64g / CA	9,4g	-	RT	16	Eingedampft	1:0,2:40	6%
3	Acetat 2,64g	3,16g / CA	3,16g	-	RT	16	Eingedampft	1:1:13	50%
4	Acetat 2,64g	0,7g / DP	11,7g	-	RT	-	Eingedampft	1:0,2:50	6%
4	Acetat 2,64g	0,7g / DP	11,7g	-	115	16	H ₂ O / 50°C	1:0,2:50	6%
5	Acetat 2,64g	0,7g / DP	11,7g	-	115	16	2-Propanol/RT	1:0,2 :50	6%
6	Acetat 2g	0,53g / DP	8,8g	-	RT	16	H ₂ O / RT/ (l)	1:0,2:50	6%
7	Acetat 2g	0,53g / DP	8,8g	-	50	16	H ₂ O / 50°C	1:0,2:50	6%
8	Acetat 2g	0,53g / DP	8,8g	-	80	16	H ₂ O / 50°C	1:0,2:50	6%
9	Acetat 2g	0,53g / DP	8,8g	-	115	40	H ₂ O / 50°C	1:0,2:50	6%
10	Acetat 2g	0,53g / DP	8,8g	-	115	64	H ₂ O / 50°C	1:0,2:50	6%
11	Acetat 2g	0,53g / DP	8,8g	-	140	16	H ₂ O / 50°C	1:0,2:50	6%
12	Acetat 2g	0,53g / DP	8,8g	0,7g	115	16	H ₂ O / 50°C	1:0,2:50:1	6%
13	Acetat 2g	1,8g / DP	8,8g	-	115	16	H ₂ O / 50°C	1:0,6:50	20%
14	Acetat 2g	0,53g / DP	20,7g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	1:0,2:115	2,5%
15	Acetat 2g	0,53g / DP	10,1g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	1:0,2:56	5%
16	Acetat 2g	0,53g / DP	4,8g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	1:0,2:27	10%
17	Acetat 2g	0,53g / DP	2,1g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	1:0,2:12	20%
17a	Nachbehandlung von 17				RT	16	HCl (konz.)	alles gelöst	
17b					RT	16	HCl(1/2konz.)		
17c					RT	16	HCl/H ₂ O, 1/9		
17d					RT	16	HCl/H ₂ O/EtOH 1/9/10		
17e					RT	16	H ₂ O ₂ (15%)		
17f					RT	16	H ₂ O ₂ (3%)		
17g					RT	16	HNO ₃ (konz.)	alles gelöst	
18	Acetat 2g	0,53g / DP	0,8g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	1:0,2:4,5	40%
19	Acetat 4g	0,53g / DP	4,8g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	2:0,2:27	10%

20	Acetat 3g	0,53g / DP	4,8g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	1,5:0,2:27	10%
21	Acetat 2g	0,53g / DP	4,8g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	1:0,2:27	10%
22	Acetat 1g	0,53g / DP	4,8g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	0,5:0,2:27	10%
23	Acetat 0,4g	0,53g / DP	4,8g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	0,2:0,2:27	10%
24	Acetat 0,2g	0,53g / DP	4,8g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	0,1:0,2:27	10%
25	Acetat 2g	0,53g / DP	4,8g	-	80	4	H ₂ O / 50°C	1:0,2:27	10%
26	Acetat 2g	0,53g / DP	4,8g	-	80	20	H ₂ O / 50°C	1:0,2:27	10%
27	Acetat 2g	0,53g / DP	4,8g	-	80	46	H ₂ O / 50°C	1:0,2:27	10%
28	Acetat 2g	0,53g / DP	4,8g	-	80	144	H ₂ O / 50°C	1:0,2:27	10%
29	Acetat 2g	0,53g / DP	4,8g	-	80	240	H ₂ O / 50°C	1:0,2:27	10%
30	Nitrat 3,89g	0,53g / DP	4,8g	-	80	44	H ₂ O / 50°C	1:0,2:27	10%
31	Acac 3,47g	0,53g / DP	4,8g	-	80	44	H ₂ O / 50°C	1:0,2:27	10%
32	Acetat 2g	0,96g / CTAB	3,8g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	1:0,27:	20%
33	Acetat 2g	0,53g / DS	8,9g	-	80	40	H ₂ O / 50°C	1:0,2:	6%
34	Acac 3,47g	0,96g / CTAB	3,8g	-	80	42	H ₂ O / 50°C	1:0,27:	20%
35	Acac 3,47g	0,96g / CTAB	3,8g	pH 1,5	120	89	H ₂ O / 80°C	1:0,27:	20%
36	Acac 3,47g	0,96g / CTAB	3,8g	pH 4	120	89	H ₂ O / 80°C	1:0,27:	20%
37	Acac 3,47g	0,96g / CTAB	3,8g	pH 8	120	89	H ₂ O / 80°C	1:0,27:	20%
38	Acac 3,47g	0,96g / CTAB	3,8g	pH 12	120	89	H ₂ O / 80°C	1:0,27:	20%
39	Acac 3,47g	0,96g / CTAB	3,8g	pH 13	120	89	H ₂ O / 80°C	1:0,27:	20%
40	Nitrat 3,89g	0,96g / CTAB	3,8g	-	80	42	H ₂ O / 80°C	1:0,27	20%
41	Nitrat 3,89g	0,53g / DS	8,9g	-	80	42	H ₂ O / 80°C	1:0,2	6%
42	Acac 3,47g	0,53g / DS	8,9g	-	80	42	H ₂ O / 80°C	1:0,2	6%
43	Acac 3,47g	0,8g / CA	7,2g	-	80	42	H ₂ O / 80°C	1:0,33	10%
44	Nitrat 3,89g	0,8g / CA	7,2g	-	80	42	H ₂ O / 80°C	1:0,33	10%
45	Nitrat 3,89g	1,94g / DC	9,7g	1,6g	80	41	H ₂ O / 80°C	1:1	20%
46	Nitrat 3,89g	1,94g / DC	9,7g	1,6g	80	41	H ₂ O / 80°C	1:1	20%
47	Acetat 0.189g	0,05g / DP	0,95g	0,2g	80	144	EtOH / RT	1:2:100:9	5%
48	Acetat 0.377g	0,1g / DP	0,9g	0,2g	80	144	EtOH / RT	1:2:96:18	10%
49	Acetat 0.377g	0,2g / DP	0,8g	0,2g	80	144	EtOH / RT	1:4:85:18	20%
50	Acetat 0.377g	0,3g / DP	0,7g	0,2g	80	144	EtOH / RT	1:6:75:18	30%
51	Acetat 0.377g	0,4g / DP	0,6g	-	80	144	EtOH / RT	1:8:64	40%
52	Cr(OⁱPr)₃ 0.25g (10%ig in THF)	0,29g / DP	1,6g	-	80	16	EtOH / RT	1:1:33	15%

Tabelle 3.5: Zusammensetzung und Parameter der Synthesen von mesostrukturierten Chromoxid-Kompositen in Wasser

Probe	C	H	P	Cr	O(ber.)	C	H	P	Cr	O(ber.)
	Massenprozent					molare Zusammensetzung				
4	27,6	5,38	2,32	19,2	45,50	30,67	71,26	1	4,93	37,96
9	30,36	6,37	4,26	17,29	41,72	18,37	45,95	1	2,41	18,95
9 (HO ⁱ Pr)	32,10	6,63	5,24	16,53	39,50	15,79	38,88	1	1,87	14,59
10	30,85	6,50	4,90	17,88	39,87	16,23	40,76	1	2,17	15,75
11	28,79	6,00	4,01	19,09	42,11	18,51	45,97	1	2,83	20,32
12	30,75	6,25	4,80	18,75	39,45	16,52	40,01	1	2,32	15,91
13	30,63	6,36	5,03	18,86	39,12	15,70	38,85	1	2,23	15,05
15	31,55	6,62	4,87	17,18	39,78	16,70	41,77	1	2,10	15,81
17	31,26	6,22	4,46	17,55	40,51	18,07	42,85	1	2,34	17,58
17d	26,51	6,36	5,14	14,08	47,92	13,30	38,01	1	1,63	18,06
17e	30,73	6,62	5,55	14,63	42,47	14,28	36,64	1	1,56	14,82
17f	30,84	6,71	5,79	15,07	41,59	13,74	35,60	1	1,55	13,91
17h	26,30	6,17	4,94	14,23	48,36	13,73	38,37	1	1,71	18,96
17i	40,79	8,12	8,38	8,13	34,58	12,56	29,77	1	0,57	7,09
17_1	0,48	1,38	10,34	41,14	46,66	0,11	4,100	1	2,36	8,74
18	33,71	7,01	5,65	15,83	37,80	15,39	38,12	1	1,66	12,96
19	37,61	7,36	6,90	13,3	34,83	14,05	32,77	1	1,14	9,77
21	30,56	6,18	4,38	17,46	41,42	17,99	43,35	1	2,37	18,30
24	34,39	7,06	5,98	15,22	37,35	14,83	36,27	1	1,51	12,09
25	47,25	8,88	9,48	8,12	26,26	12,85	28,78	1	0,51	5,36
36	30,50	6,24	4,22	17,35	41,69	18,63	45,43	1	2,44	19,12
28	31,03	6,29	4,48	17,53	40,67	17,86	43,14	1	2,33	17,57
30	31,21	6,28	4,27	17,84	40,40	18,84	45,19	1	2,48	18,31
31	49,69	9,39	10,32	4,95	25,65	12,41	27,96	1	0,28	4,81
32	50,58	9,34	8,80	6,56	24,72	14,83	32,61	1	0,44	5,44
51	40,13	7,82	6,85	12,90	32,30	15,11	35,07	1	1,12	9,13
52	45,08	8,53	9,34	6,84	30,21	12,45	28,06	1	0,43	6,26
Cr ₂ O ₃	-	-	-	66,71	33,29	-	-	-	-	-
Cr-Acetat	23,23	4,24	-	22,87	50,34	13,20	28,69	-	3	21,46

Tabelle 3.6: Elementaranalysenergebnisse der mesostrukturierten Chrom(III)oxid-Komposite

3.1.3 Synthese von mesostrukturierten Rheniumdioxid-Kompositen

MTO:

Der Precursor MTO wird analog der Literaturvorschrift² mit kleinerem Ansatz hergestellt.

Einwaagen: 1g (2.06mmol) Re₂O₇, 0,45g (2.06mmol) Perfluorglutarsäureanhydrid,

15ml Acetonitril (abs.), 0,75g (4.12mmol) Tetramethylzinn.

Auswaage: 0,76g (3.05mmol) MTO (75%)

IR (KBr): ν [cm⁻¹] 2984(m), 2899(m) ($\nu_{s,as}$ CH₃, CH₂); 1358(vs) (δ_{as} CH₃); 998(vs) (ν_{as}

Re=O); 959(vvs) (ν_s Re=O); 740(m) (δ_s CH₃); 572(s) (ν_s Re-C)

¹H-NMR: 2.627ppm (2,61ppm)

² W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romao, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4431-4432

Mesostrukturierte Komposite:

A) Mit Dodecylamin: 0.4g (1.6mmol) Methyltrioxorhenium (MTO) werden in 4ml H₂O gelöst und auf 60°C erwärmt. Gleichzeitig werden 4ml H₂O unter Rühren mit 1.89g (10.2mmol) Dodecylamin versetzt und ebenfalls auf 60°C erwärmt (Homogenisierung). Sobald die MTO-Lösung beginnt, sich blau zu verfärben, werden beide Lösungen vereinigt. Die dabei entstehende dunkelbraune Reaktionsmischung wird in einen Autoklaven überführt und 5 Tage bei 100°C erwärmt. Nach Waschen des Rohproduktes mit 2 x 50ml 2-Propanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleibt ein mesostrukturiertes Produkt als grauschwarzer Feststoff.

B) Mit Tetradecylamin: 0.238g (0.95mmol) Methyltrioxorhenium (MTO) werden in 2.38g H₂O gelöst und auf 60°C erwärmt. Gleichzeitig werden 2.38g H₂O unter Rühren mit 1.29g (6.04mmol) Dodecylamin versetzt und ebenfalls auf 60°C erwärmt (Homogenisierung). Sobald die MTO-Lösung beginnt, sich blau zu verfärben, werden beide Lösungen vereinigt. Die dabei entstehende dunkelbraune Reaktionsmischung wird in einen Autoklaven überführt und 5 Tage bei 100°C erwärmt. Nach Waschen des Rohproduktes mit 2 x 50ml 2-Propanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleibt ein mesostrukturiertes Produkt als grauschwarzer Feststoff.

C) Mit Hexadecylamin: 0.412g (1.71mmol) Hexadecylamin werden im geschlossenen Autoklaven mit 0.54g (30mmol) H₂O auf 60°C erwärmt und wieder abgekühlt. Daraufhin werden (0.426g (1.71mmol) Methyltrioxorhenium (MTO) hinzugegeben und der Autoklav wird wieder verschlossen. Dann wird zunächst 4h bei 50°C erwärmt. Die Temperatur wird danach auf 120°C erhöht und 2h gehalten, worauf noch einmal 24h bei 80°C gehalten wird. Die Reaktionsmischung hat nach Abkühlen eine wachsartige Konsistenz und sieht schwarz aus. Nach Waschen des Rohproduktes mit 2 x 50ml 2-Propanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleibt ein mesostrukturiertes Produkt als grauschwarzer Feststoff.

D) Beispiel für einen Ansatz in dem beide Produktklassen (Komposit und Perrhenatsalz) vorkommen: 0.3g (1.2mmol) Methyltrioxorhenium (MTO) werden in 4ml H₂O und parallel dazu werden 0.053g (0.29mmol) Dodecylamin in 5ml H₂O und 1ml 2-Propanol gelöst. Der pH-Wert der Aminlösung wird mit HCl auf 7,5 eingestellt. Beide Lösungen werden vereinigt

Ansatz		Zusammensetzung	Reaktionsbedingungen	Produkte
1	D	MTO:DA:H ₂ O:HCl 4:1:800: pH4	1d, 80°C	blauschwarzgoldener (s), weißer (s) im Filtrat
2	D	MTO:TA:EtOH:H ₂ O:HCl 4:1:50:900: pH3.5	1d, 80°C, 1.2%/heiß filtriert	goldschwarzgrauer (s), weißer (s) im Filtrat
			3d, 80°C/heiß filtriert	goldener RS, weißer (s) im Filtrat
3	-	MTO:TA:Et ₂ O 1:1:5	15min, RT/ÖPV	gelb(s)
			H ₂ O, 5d, 80°C	weiße Plättch. RS, (s) in Mutterlauge
4	D	MTO:DA:Pr ⁱ OH:H ₂ O:HCl 4:1:8:300:pH7.5	5min, RT, 1%, 3d, 120°C/ H ₂ O	gelbe Lsg. braungrauschwarzer (s)
			3d, 120°C/ Pr ⁱ OH	brauner (s), weißer (s) im Filtrat
			5d, 80°C/ heiß filtriert	blauer (s), weißgelber (s) im Filtrat
			5d, 120°C, 1%/ H ₂ O	schwarzer (s), weißer (s) im Filtrat
5	D	MTO:DA:Pr ⁱ OH:H ₂ O:HCl 4:1:8:300:pH4 (Reproduktion von 62a)	5d, 120°C, 1%/ Pr ⁱ OH	grauer (s), weißer (s) im Filtrat
			5d, 160°C, 1%/H ₂ O	graubrauner (s), weißer (s) im Filtrat
			1h, RT; 3d, 120°C/ H ₂ O/ ÖPV	schwarzer (s) lamellar, weißer (s) im Filtrat
6	D	MTO:DA:Pr ⁱ OH:H ₂ O:HCl 5:1:8:200:pH2	1h, RT; 3d, 120°C/ Pr ⁱ OH/ ÖPV	schwarz reflektierender, blättchenförmiger (s) röntgenamorph, weißer (s) im Filtrat
			40h, 120°C, 0.5%/ Pr ⁱ OH	schwarzer (s), röntgenamorph; weißer (s) im Filtrat
7	E	MTO:DA:Pr ⁱ OH:H ₂ O:HCl 4:1:8:700:pH7	40h, 100°C, 0.5%/ Pr ⁱ OH	schwarzer (s), röntgenamorph; weißer (s) im Filtrat
			2d, 120°C, 0.5%/ H ₂ O	schwarzer (s), röntgenamorph; weißer (s) im Filtrat
8	E	MTO:DA:Pr ⁱ OH:H ₂ O 5.5:1:8:700:pH8	2d, 120°C, 0.5%/ Pr ⁱ OH	schwarzer (s), röntgenamorph; weißer (s) im Filtrat
			2d, 100°C, 0.5%/ H ₂ O	schwarzer (s), röntgenamorph; weißer (s) im Filtrat
			4d, 100°C / H ₂ O	grausilbriger (s), weißer (s) im Filtrat
9	E	MTO:DA:Pr ⁱ OH:H ₂ O 7:1:8:6000:pH8	4d, 100°C / H ₂ O	goldsilbrig, schwarzer (s), weißer (s) im Filtrat
10	E	MTO:DA:Pr ⁱ OH:H ₂ O 5.5:1:8:700:pH8	4d, 100°C / H ₂ O	goldsilbrig, schwarzer (s), weißer (s) im Filtrat
11	A,B	MTO:DA:H ₂ O 1:6.5:280:pH8	15min,60°C, 20%; 4d, 100°C/ H ₂ O/ Pr ⁱ OH	schwarzer (s)
			20h/200°C im ÖPV zersetzt	schwarzer (s), Tensidtropfen am Glasrand
			20h/280°C im ÖPV zersetzt	sehr wenig Substanz
12	A,B	MTO:DA:H ₂ O 1:8:420:pH8	5d, 100°C/ Pr ⁱ OH	schwarzer (s)
13	A,B	MTO:TA:H ₂ O 1:6.5:240:pH8	5d, 100°C/ Pr ⁱ OH	schwarzer (s)
14	A,B	MTO:CA:H ₂ O 1:6.5:240:pH8	5d, 100°C/ Pr ⁱ OH	hellgrauer (s)
15	A,B	MTO:CA:H ₂ O 1:4.8:280:pH8	5d, 100°C/ Pr ⁱ OH	schwarzer (s)
16	C	MTO:CA:H ₂ O 1:1:17.5:pH8	4h, 50°C; 2h, 120°C; 16h, 80°C/ Pr ⁱ OH	schwarzer (s)

Tabelle 3.7: Zusammensetzung von beispielhaften Syntheseansätzen für mesostrukturierte Rheniumoxide

und 10 Minuten bei RT gerührt. Man erhält eine gelbe, viskose Lösung, welche im Autoklaven 3 Tage lang auf 80°C erhitzt wird. Nach Extraktion des Rohproduktes mit 2 x 50 ml 2-Propanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleibt ein mesostrukturiertes Produkt in geringer Menge als grauschwarzer Feststoff. In der Waschlösung findet sich nach Trocknen an Luft das Perrhenatsalz des Tensids wieder.

E) Beispiel für einen Ansatz in dem fast ausschließlich Perrhenatsalz entsteht: 0.3g (1.2mmol) Methyltrioxorhenium (MTO) werden in 4ml H₂O und parallel dazu werden 0.053g (0.29mmol) Dodecylamin in 5ml H₂O und 1ml 2-Propanol gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt und 10 Minuten bei RT gerührt. Die erhaltene Lösung wird im Autoklaven 3 Tage lang auf 120°C erhitzt wird. Nach Waschen des Rohproduktes mit 2 x 50ml 2-Propanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleibt fast kein mesostrukturiertes Produkt mehr als Feststoff, sondern in der Waschlösung findet sich nach Trocknen an Luft das Perrhenatsalz des Tensids als Hauptprodukt wieder.

Probe	Angaben in Massenprozent					molares Verhältnis				
	N	C	H	O	Re	N	C	H	O	Re
2	2,60	30,45	5,79	n.b.	n.b.	1	13,66	30,93	n.b.	n.b.
3	3,12	36,16	7,06	n.b.	n.b.	1	13,52	31,42	n.b.	n.b.
3c	3,37	35,08	6,56	n.b.	n.b.	1	12,14	27,03	n.b.	n.b.
4	2,41	27,63	5,26	n.b.	n.b.	1	13,37	30,31	n.b.	n.b.
4 (Pr ¹ OH)	1,23	17,10	3,22	n.b.	n.b.	1	16,21	36,36	n.b.	n.b.
4 (80°C)	3,25	35,32	6,75	n.b.	n.b.	1	12,78	29,09	n.b.	n.b.
5 (120°C)	1,23	15,79	3,35	n.b.	59,63	1	14,97	37,82	n.b.	3,64
5 (160°C)	0,65	6,88	2,09	n.b.	63,57/ 53,70	1	12,34	44,65	n.b.	7,35
6	0,84	14,05	2,61	n.b.	n.b.	1	19,51	43,15	n.b.	n.b.
7	0,96	13,84	2,57	n.b.	n.b.	1	16,81	37,18	n.b.	n.b.
8	0,68	10,52	2,59	n.b.	48,85	1	18,04	52,90	n.b.	5,40
11	3,39	35,67	6,61	n.b.	n.b.	1	12,27	27,08	n.b.	n.b.
11	3,09	31,63	5,89	n.b.	n.b.	1	11,94	26,47	n.b.	n.b.
12	4,94	67,31	12,03	n.b.	n.b.	1	15,89	33,82	n.b.	n.b.
12c	2,31	64,04	10,68	n.b.	n.b.	1	32,34	64,21	n.b.	n.b.
13	3,24	37,93	6,80	n.b.	36,54	1	13,65	29,15	n.b.	0,84
13c	4,87	69,84	12,88	n.b.	n.b.	1	16,72	36,73	n.b.	n.b.
15c	4,82	68,19	10,43	n.b.	4,98	1	16,50	30,05	n.b.	0,07
15	3,37	34,52	6,10	n.b.	n.b.	1	11,94	25,14	n.b.	n.b.
16	2,83	38,09	7,06	n.b.	39,19	1	15,70	34,65	n.b.	1,04
16b	2,77	38,14	6,80	n.b.	37,88	1	16,06	34,09	n.b.	1,02
16c	2,93	42,03	7,48	n.b.	n.b.	1	16,73	35,45	n.b.	n.b.
17	2,51	35,48	6,49	n.b.	n.b.	1	16,48	35,91	n.b.	n.b.
17BET	1,28	16,34	1,78	n.b.	n.b.	1	14,89	19,31	n.b.	n.b.
17BET_1	1,24	12,28	1,43	n.b.	n.b.	1	11,55	16,01	n.b.	n.b.
18	3,38	33,94	6,52	n.b.	41,65	1	11,71	26,79	n.b.	0,92

Tabelle 3.8: Elementaranalyseergebnisse von Produkten aus Synthesen von mesostrukturierten Rheniumoxiden (n.b. = nicht bestimmt)

Probe	Massenverlust [%]	T _{End} /Massenverlust [°C]	T _{End} [°C]
2	88.76	nicht erreicht	500
2	97.4	560	600
2	96.46	600	600
1	93.81	440	600
3	96,54	570	600
4	82,13	460(n.e.)	600
11	44,99	nicht erreicht	450
14	74,83	450	450

Tabelle 3.9: Übersicht von Thermogravimetriedaten der mesostrukturierten Rheniumoxidkomposite

Numerische Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Untersuchungen der mesostrukturierten Rheniumdioxid Produkte finden sich im Anhang.

3.2 Geräteinformationen und Durchführung der Messungen

3.2.1 Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotspektroskopische Messungen wurden an einem FT-IR-Gerät 1720 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Proben wurden stets als KBr-Pressling im Wellenzahlbereich von 400-4000cm⁻¹ im Shuttle Modus mit jeweils 4 Scans vermessen. Hierfür wurde das Probenmaterial jeweils mit trockenem KBr im Achatmörser sehr fein gemörsert und bei $1 \cdot 10^7$ Pa ca. 5min im Ölpumpenvakuum zu Pillen verpresst.

3.2.2 UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS Spektren wurden in diffuser Reflexion mit einem Varian CARY 4 Zweikanal Spektrometer mit einer Praying-Mantis Geometrie am Institut für Angewandte und Physikalische Chemie der Universität Bremen aufgenommen. Die Proben wurden unverdünnt vermessen, wodurch die „Vertrauensgrenze“ der Kubelka-Munk-Werte von $(F(R)<4)$ teilweise überschritten wurde. Sie sind daher nur qualitativ zu beurteilen.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie und Elementanalyse (REM/EDX)

Rasterelektronenmikroskopische Bilder wurden mit einem Philipps XL20 Scanning Electron Microscope bei 20kV und Vergrößerungsfaktoren von 100-10000 aufgenommen. Die gemörserten Pulverproben wurden dafür auf Messingprobenträger mit klebender Kohlefolie aufgestreut und hernach in der Regel mit Gold bzw. Kohlenstoff besputtert. Teilweise wurden an den Proben gleichzeitig EDX-Untersuchungen (Energy Dispersive X-ray Analysis) mit einem Detektor der Firma EDAX durchgeführt. Zur Bestimmung der atomaren Zusammensetzung wurde eine ZAF-Korrektur durchgeführt, wobei die Genauigkeit der Bestimmung durch Oberflächeneffekte nur bei ca. 20% liegt.

3.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopische Bilder wurden mit einem Philipps STEM 400 aufgenommen. Die Proben wurden hierfür gemörsert, in Wasser oder Hexan suspendiert und die Suspension in Form kleiner Tropfen auf Kupfernetze (400 mesh) mit amorpher Kohlefolie aufgetragen. Nach Trocknung im Vakuumexsikkator wurden die Proben in das Mikroskop geschleußt und bei einer Beschleunigungsspannung von 80kV und Vergrößerungsfaktoren zwischen 80000 und 380000 untersucht.

3.2.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS)

Röntgenabsorptionsspektren wurden an den Beamlines E4 (Ti-K-Kante, Cr-K-Kante), A1 (Re-L-Kanten) und X1 (Re-L-Kanten) im Hamburger Synchrotron Labor (HASYLAB) am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) aufgenommen. Der Röntgenstrahl wird bei allen drei verwendeten Beamlines am DORIS III Speicherring durch einen „bending magnet“ mit der kritischen Energie 16,6 keV erzeugt und wird außer beim E4 direkt zum Spektrometer geführt. Am E4 wird der Strahl zuvor noch unter Totalreflexionsbedingungen über einen fokussierenden, goldbeschichteten Spiegel und einen weiteren Planspiegel mit variabler Beschichtung (Au, Ni, C) geleitet, wobei der erste Spiegel primär zur Fokussierung des Strahls dient und der zweite der Unterdrückung von Wellenlängen höherer harmonischer Ordnung

dient, die ansonsten ebenfalls den Doppelkristallmonochromator des Spektrometers passieren würden. Zum gleichen Zweck der Unterdrückung höherer Ordnungen dient auch das leichte Verkippen des ersten Monochromatorkristalls, wodurch auch die Gesamtintensität des Strahls um ca. 50% herabgesetzt wird. Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau eines Röntgenabsorptionsspektrometers am Beispiel des RÖMO II an der X1-Beamline. Die Primärstrahlung mit sämtlichen Wellenlängen gelangt am Spektrometer durch einen Eingangsschlitz auf den Doppelkristallmonochromator und verlässt diesen als monochromatischer Röntgenstrahl über einen Ausgangsschlitz wieder. Die Energieauflösung wird dabei neben der Apertur der Schlitzblenden in erster Linie durch die im Monochromator verwendeten Einkristalle bestimmt. Während für die geringen Messenergien von 2.8-11keV am E4 ein Si(111) Kristallpaar mit 0.8eV Auflösung zur Verfügung steht, sind beim A1 (7-25keV) zusätzlich ein Si(311) mit 0.5eV Auflösung und am X1 (7-40keV) zusätzlich noch ein Si(511) Kristallpaar zugänglich.

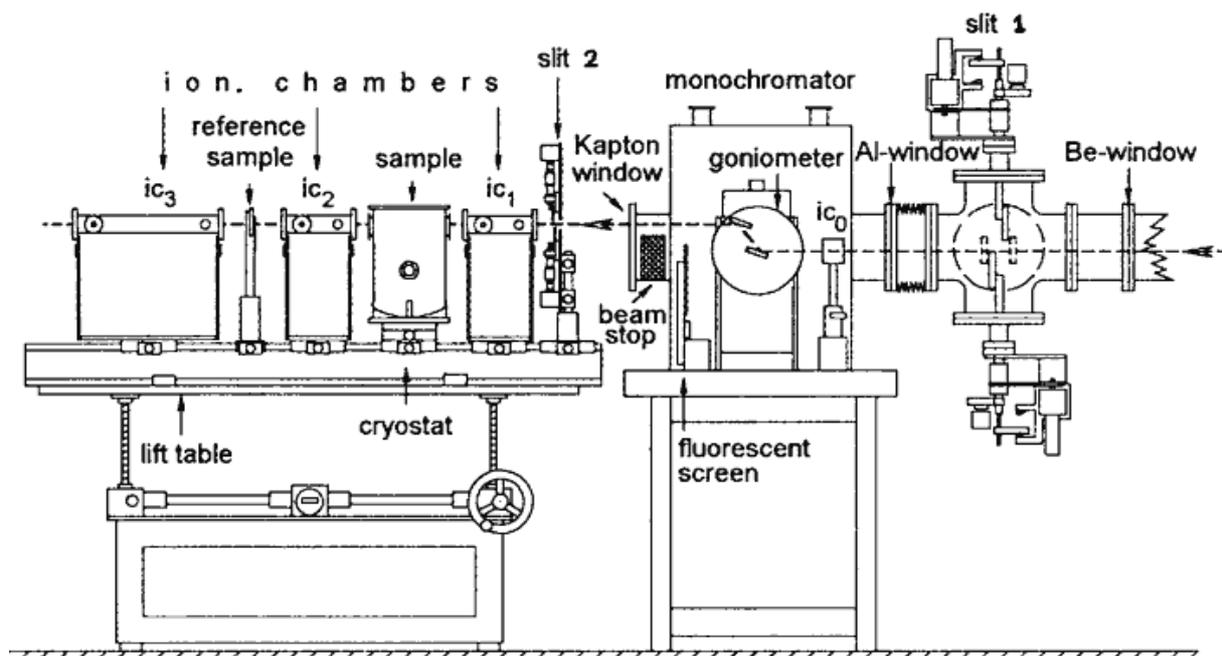


Abbildung 3.1: Darstellung des experimentellen Aufbaus der Beamline X1 am Hamburger Synchrotron Labor³

Hinter dem Ausgangsschlitz wird die Intensität des Primärstrahls I_0 in der ersten Ionisationskammer detektiert. Danach trifft der Strahl auf die Probe, die gegebenenfalls mit einem Kryostaten oder Ofen temperiert werden kann. Die Intensität des geschwächten Strahls I_1 wird hinter der Probe in einer zweiten Ionisationskammer gemessen. Hinter der zweiten

³ Aus: „Experimental Stations at HASYLAB“, HASYLAB (Hrsg.), 4.Aufl., 1997

Ionisationskammer wird in der Regel immer eine Referenzsubstanz positioniert und zur Energiekalibrierung gleichzeitig zur Probe mitvermessen. Hierzu wird die Strahlintensität in einer dritten Ionisationskammer I_2 wiederum detektiert. Die Ionisationskammern werden am A1 und X1 generell im Durchfluss betrieben und wurden bei den Messungen in dieser Arbeit mit Stickstoff gespült. Am E4 werden sie statisch betrieben und wurden entsprechend den jeweiligen Messbedingungen mit verschiedenen Stickstoff/Argon-Gemischen gefüllt. Auf andere Methoden zur Detektion der Strahlintensität, wie Röntgenfluoreszenz oder Total Electron Yield (TEY), wird hier nicht eingegangen, da sie nicht verwendet wurden. Aufgrund der geringen Photonenenergien und der damit verbundenen starken Röntgenabsorption durch Luft in diesem Energiebereich, befindet sich am E4 der Strahlverlauf inklusive des Probenhalters vollständig im Vakuum, während am A1 und X1 an Luft gemessen werden kann.

Für eine Messung wurden zwischen 2 und 100mg Probe so eingewogen, dass der Kantenhub des Absorptionskoeffizienten im Spektrum für K-Kanten ca. 0.8-0.9 und für L-Kanten ca. 0.5-0.6 betrug. Die Probensubstanz wurde mit ca. 30mg Polyethylen (Uvasol, Merck) vermengt, fein vermörsert und daraufhin bei $1 \cdot 10^7$ Pa in ca. 30s zu Pillen verpresst. Der Speicherring lief während der Messungen mit einer Energie von 4,4 GeV und Strömen zwischen 60 und 150mA. Ein übliches Messprogramm für ein Röntgenabsorptionsspektrum sah dabei folgendermaßen aus:

<i>Bereich</i>	<i>Energie in Bezug zur Kantenenergie [eV]</i>	<i>Messpunkteabstand [eV]</i>	<i>Messzeit pro Messpunkt [s]</i>
<i>Vorkantenbereich</i>	-100 bis -20	1	1
<i>Kantenbereich</i>	-20 bis +100	0.2	1
<i>Nachkantenbereich</i>	+100 bis +200	1	1
	+200 bis +500	2	1
	+500 bis +700	3	1
	+700 bis +1000	4	1

In Abhängigkeit vom absoluten Energiebereich wurde die Messdauer für ein Spektrum durch unterschiedliche Translationszeiten der Monochromatorkristalle unterschiedlich stark verlängert. Bei kleineren Energien müssen größere Winkel gefahren werden, wodurch sich die Translationszeiten zum Teil deutlich erhöhen. Eine Standardmessung dauert jedoch in der Regel zwischen 30 und 60 min für einen EXAFS Scan. Für die Spektren der Ti-K- und Cr-K-Kanten wurde ein Monochromator mit Si(111)- und für die Re-L-Kanten mit Si(311)-Kristallen verwendet.

Im Zuge der Datenauswertung wurden einige Routineoperationen durchgeführt, deren Parameter im Folgenden aufgeführt sind:

Als Energiereferenz wurde jeweils Ti-, Cr- oder Pt-Metallfolie mit vermessen und die Probenspektren gegen den ersten Wendepunkt der Absorptionskante im Referenzspektrum kalibriert (Ti-K, 4966eV; Cr-K, 5989eV; Pt-L_{III}, 11564eV). Da keine Rheniumfolie zur Kalibrierung der Spektren der Re-L-Kanten (Re-L_I, 12527eV; Re-L_{II}, 11959eV; Re-L_{III}, 10535eV) zur Verfügung stand, wurde hier eine Platinfolie verwendet.

Für die Normierung der Spektren wurde der Absorptionskoeffizient in folgenden Bereichen gemittelt und gleich 1 gesetzt:

Ti-K-Kante	5030-5170eV
Cr-K-Kante	6038-6205eV
Re-L _{III} -Kante	10567-10708eV
Re-L _{II} -Kante	11959-12026eV
Re-L _I -Kante	12578-12690eV

Der μ_0 -Fit in der EXAFS-Auswertung wurde bis auf wenige Ausnahmen mit einer kubischen spline-Funktion mit 7 splines angepasst. Der k-Bereich, über den die Anpassung erfolgte, ist dabei je nach Spektrengüte variiert worden und wird in den entsprechenden Ergebnisteilen mit angegeben. Ebensolches gilt für die k -Gewichtung bei der Fouriertransformation. Die Kristallstrukturdaten für die verschiedenen Struktur-Referenzverbindungen zur Berechnung der theoretischen Amplituden- und Phasenfunktionen finden sich in Form der Atoms⁴ Input Files im Anhang.

3.2.6 Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD)

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden auf einem Philipps PW 1050/25 mit gefilterter Cu_K α -Strahlung aufgenommen, wobei Messing- bzw. Plexiglasplättchen als Probenhalter dienten.

⁴ Programm ATOMS 2.46b: B. Ravel *University of Washington*, 1994

3.2.7 Röntgenkleinwinkelbeugung (SAXS)

Röntgenkleinwinkelstreuungsexperimente wurden am Strahl X13 der Außenstation des europäischen molekularbiologischen Labors (EMBL) am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Messstandes findet sich bei Rapp et al.⁵ Die Proben wurden in abgeschmolzenen Röntgenkapillaren mit 1mm Durchmesser präpariert. Sofern in den Ansätzen anorganische Komponenten enthalten waren, sind diese frisch angesetzt und innerhalb von 15 Minuten im Röntgenstrahl vermessen worden. Mittels eines Peltier-Heizelementes wurden alle Proben einem Standardheizprogramm unterworfen. Dabei wurden jeweils bei 20°, 40°, 60°, 80°, 100° und 110°C mit einem linearen 1024 Mehrkanaldetektor⁶ über einen Zeitraum von 4 Minuten Daten gesammelt. Zwischen den einzelnen Messtemperaturen wurde eine Heizrampe mit einer Heizrate von 10°C/min verwendet und nach Erreichen der Messtemperatur zur Gleichgewichtseinstellung jeweils eine Wartezeit von 5min eingehalten. Der vom Detektor abgedeckte Winkelbereich wurde gegen das Röntgenbeugungsdiagramm von Silberbehenat kalibriert⁷. Die Daten wurden mit dem Programm OTOKO verarbeitet.⁸

3.2.8 Thermoanalytische Messungen (TG/DTA/MS)

Thermoanalytische Messungen wurden mit einer Simultan-Thermoanalyse-Anlage STA 409C/MS der Firma Netzsch unter gleichzeitiger Aufnahme eines thermogravimetrischen (TG) und eines differenzthermoanalytischen (DTA) Signals in dynamischen Atmosphären durchgeführt. Zusätzlich wurde bei einigen Messungen über ein Kapillarkopplungssystem 403/4 ein Quadrupolmassenspektrometer QMS 421 der Firma Balzer zugeschaltet, womit das Gasmisch über der Probe analysiert werden konnte (MS). In einer Standardmessung wurden ca. 20-180mg einer Probe in einen Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen und gleichzeitig mit einem Referenztiegel gleichen Gewichts (Tara) und Materials in der Anlage vermessen. Dabei kamen neben Stickstoff, Sauerstoff und Pressluft auch Formiergas als Reaktionsatmosphäre

⁵ G. Rapp, A. Gabriel, M. H. Dosire, M. Koch, *Nucl. Instr. Methods Physics Research A*, **1995**, 357, 178

⁶ A. Gabriel, *Rev. Sci. Instrum.*, **1977**, 48, 1303-1305

⁷ H. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton, Y. Wu, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, 26, 180-184

⁸ C. Boulin, R. Kempf, M. H. J. Koch, S. M. McLaughlin, *Nucl. Instr. Methods Physics Research A*, **1986**, 249, 399-407

mit Durchflussgeschwindigkeiten von 50cm³/min zur Anwendung. Üblicherweise wurden Heizraten von 5°C oder 10°C pro Minute verwendet, wobei im Multiple Ion Detection Mode (MID) stets folgende vorausgewählte Massen detektiert wurden: m/z = 2, 12, 15, 16, 17, 18, 25, 27, 28, 30, 35, 41, 43, 44, 45, 46.

3.2.9 Polarisationsmikroskopie

Polarisationsmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Olympus Stereomikroskop und einer PENTAX Spiegelreflexkamera aufgenommen. Die Tensidmischungen wurden in Röntgenkapillaren von 1mm Durchmesser einzentrifugiert, abgeschmolzen und in einem Mikroskop-Heiztisch FP80 der Firma Mettler beheizt.

3.2.10 Elementaranalyse (EA)

Die Bestimmung von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffwerten erfolgte nach den üblichen Methoden der Verbrennungsanalyse mit dem Elementaranalysator CHN-O-RAPID der Firma Elementar Analysensysteme GmbH (früher Firma Heraeus) in der Analytikabteilung des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg. Die Bestimmung von Titan-, Chrom-, Rhenium- und Phosphorgehalten wurde im selben Institut auf nassanalytischem Wege über photometrische Methoden bewerkstelligt.

3.2.11 Magnetische Messungen

Magnetische Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg an einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) der Firma Biomagnetic Materials (Modell VTS-905) durchgeführt. Die Messungen wurden bei einem äußeren Magnetfeld von 0.1T im Temperaturbereich von 6-300K unternommen. Hierzu wurden in der Regel jeweils Probenmengen von 100-150mg eingewogen.

3.2.12 Leitfähigkeitsmessungen

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsuntersuchungen von zwei mesostrukturierten Rheniumdioxidproben wurden mit einer Hewlett-Packard 4284A-Messbrücke bei einer Frequenz von 1kHz im Temperaturbereich von RT-150°C bei einer Spannungsamplitude von 50mV durchgeführt. Die Proben wurden zu diesem Zweck als Pille gepresst, deren Kontaktflächen mit Silber-Leitlack bestrichen wurden, bevor sie in die Messapparatur eingespannt wurden. Die Messungen ergaben leider nur spezifische Widerstände, die mit Werten $> 26 \cdot 10^6 \Omega$ an der oberen Messgrenze des Gerätes lagen und somit einem Isolator entsprechen. Innerhalb des vermessenen Temperaturintervalls wurde keine signifikante Widerstandsänderung beobachtet (Änderungen $\pm 100 \Omega \approx 0.5\%$).

3.2.13 Physisorptionsmessungen

Physisorptionsmessungen wurden mit einem Autosorb 1 Gerät der Firma Quantachrom mit Stickstoffgas als Adsorptiv bei 77,35 K durchgeführt. In der Regel wurde über mindestens 6h bei 100°C ausgeheizt.

4 Mesostrukturiertes Titandioxid

4.1 Allgemeines

Die katalytischen und insbesondere die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid sind schon seit langem bekannt. Spätestens aber seit der Entdeckung der lichtinduzierten Spaltung von Wasser im Jahre 1972¹ ist das Interesse an diesem Material in der Photokatalyse-Forschung stetig gestiegen. Einen Überblick bis 1995 geben Yates et al.² Auch die Anwendung in elektronischen Bauteilen (Kondensatoren, Filter, etc.) nimmt kontinuierlich zu. In erster Linie wird die Eignung eines bestimmten TiO₂-Materials für eine spezielle Anwendung schon durch dessen Modifikation festgelegt. So ist z. B. für die photokatalytische Anwendung in aller Regel Anatas die Phase mit der höchsten Aktivität. Darstellungen von den Strukturen der technisch relevanten Titandioxid Modifikationen Rutil und Anatas finden sich in Abbildung 4.1.

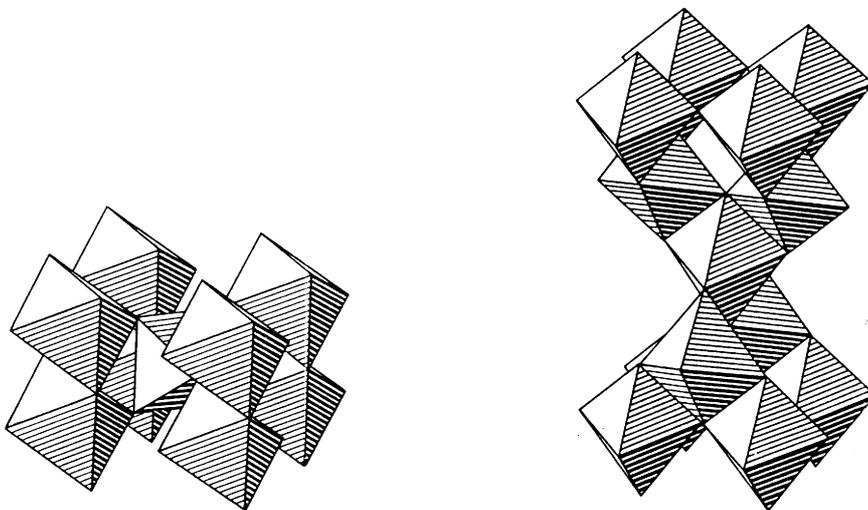


Abbildung 4.1: Strukturdarstellungen der technisch relevanten Titandioxidmodifikationen: Rutil (links), Anatas (rechts)³

In der Forschung steht neben den Struktur-Eigenschaften Beziehungen der TiO₂-Materialien, seien sie nun katalytischer⁴ und/oder elektronischer⁵ Natur, auch noch oft die

¹ A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 37, 238

² A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 735-758

³ aus: „Kronos Leitfaden“, Kronos Titanfabriken (Hrsg.), *Titangesellschaft mbH*, Leverkusen, **1967**

⁴ Z. G. Szabó, F. Solymosi, *Acta Chim. Hung. Tomus.*, **1960**, 25, 145-160

eigentliche Synthese im Vordergrund der Untersuchungen. Dabei wird besondere Aufmerksamkeit der gezielten Herstellung bestimmter Formen wie z.B. dünnen Filme⁶, Pulver hoher Oberfläche⁷, bestimmten Modifikationen⁸ sowie auch Dotierungen mit anderen Metallionen⁹ geschenkt. Oftmals leiten sich dabei die Synthesen aus der Sol-Gel-Chemie ab, deren erklärtes Ziel es ist, die Synthesebedingungen der Oxide möglichst sanft zu gestalten, um besondere Morphologien und Modifikationen in Materialien zu ermöglichen, die auf herkömmlichem Wege nur schwer oder gar nicht zugänglich sind. Dazu werden vor allen Dingen die Synthesetemperaturen niedrig gehalten ($T < 200^\circ\text{C}$). Für katalytische Anwendungen ist dabei die Darstellung poröser Materialien von ganz besonderem Interesse. Im Falle mikroporöser, titandotierter Zeolite ist dies bereits eindrucksvoll durch einige Patentschriften bestätigt worden.¹⁰ Auch im Bereich der Mesoporen sind entsprechende mit Titan dotierte Materialien auf Silicatbasis bereits erhalten und untersucht worden.¹¹ Insbesondere kommt es in diesem Fall auf eine möglichst homogene Verteilung der Titanzentren an, bei der es nicht zur Bildung größerer Cluster kommen sollte, da hierdurch die katalytische Aktivität stark herabgesetzt wird. Mesostrukturierte bzw. mesoporöse, reine TiO_2 -Phasen sind jedoch bis dato nur eingeschränkt bekannt (s. Einleitung Kap.1.2), obwohl gerade diese für Materialstudien bezüglich der physikalischen und photokatalytischen Eigenschaften sehr interessant sein sollten.

Bei der Synthese reiner Titandioxide, insbesondere den mesostrukturierten und auch mesoporösen Phasen, wie sie in dieser Untersuchung angestrebt werden, ist die Reaktivität von entsprechenden Precursor-Verbindungen von sehr großer Bedeutung, weil die meisten Übergangsmetalloxid-Precursoren eine zu hohe Reaktivität aufweisen und bei der Umsetzung zur Bildung kondensierter Phasen neigen. Im folgenden Kapitel 4.2 wird gesondert auf diese Problematik eingegangen.

⁵ J. K. Burdett, *Acta Cryst.*, **1995**, B51, 547-558

⁶ a) I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, **1996**, 69-70; b) D. D. Dunuwila, C. D. Gagliardi, K. A. Berglund, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1556-1562

⁷ H. Kominami, T. Matsuura, K. Iwai, B. Ohtani, S.-I. Nishimoto, Y. Kera, *Chem. Lett.*, **1995**, 693-694

⁸ a) P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1925-1932; b) M. Gopal, W. J. Moberly Chan, L. C. De Jonghe, *J. Mater. Sci.*, **1997**, 32, 6001-6008

⁹ W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13669-13679

¹⁰ a) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4,410,501 (1983); b) A. Esposito, C. Neri, F. Buonomo, US Patent 4,480,135 (1984); c) M. G. Clerici, U. Romano, US Patent 4,937,216 (1990)

¹¹ a) A. Corma, M. T. Navarro, T. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 147-148; b) A. Sayari, V. R. Karra, J. S. Reddy, I. L. Moudrakovski, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, 371, 81-86; c) W. Zhang, M. Fröba, J. Wang, P. T. Tanev, J. Wong, T. J. Pinnavaia, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9164-9171

4.2 Reaktivität von Precursorverbindungen - Sol-Gel-Chemie

Generell können zur Darstellung von strukturierten Metalloxiden bei niedrigen Temperaturen neben entsprechenden Metallsalzen auch metallorganische Verbindungen oder Koordinationsverbindungen dienen, wenn bestimmte Voraussetzungen erfüllt sind. Im Falle von mesostrukturierten Titan(IV)oxiden können z.B. neben dem Metallchlorid (TiCl_4) oder Titanylsulfat (TiOSO_4) vor allem die aus der Sol-Gel-Chemie bekannten Titanalkoxide als mögliche Precursorverbindungen gelten. Aufgrund der jeweiligen Reaktivität dieser Verbindungen sind jedoch gewisse Einschränkungen bezüglich ihrer Eignung für solche Synthesen vorzunehmen.

Allen diesen sowie auch anderen Precursorverbindungen ist gemein, dass sie letztlich zu Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen befähigt sein müssen, um entsprechende Netzwerke aus Hydroxiden, Oxyhydroxiden und Oxiden aufbauen zu können. Insbesondere kommt es dabei auf die Abstimmung der Reaktivitäten mit den anderen bei der Strukturierung beteiligten Wechselwirkungen an. Bei näherer Betrachtung sind jedoch bereits die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Metallionen in Wasser allein recht komplex. Livage et al. geben hierüber einen vorzüglichen Überblick in einem Übersichtsartikel über Sol-Gel-Chemie der Übergangsmetalle.¹²

Als Hydrolysereaktionen sind nach anfänglicher nucleophiler Anlagerung von Wasser an die Metallionen auch die Bildung von Hydroxo- und Oxokomplexen durch Protonenabstraktion zu betrachten, wobei das Ausmaß der Bildung des jeweiligen Ligandensystems in erster Linie von der Größe des Elektronentransfers aus den bindenden Molekülorbitalen des Wassers in die leeren d-Orbitale des Metallions abhängt:



Es lässt sich eine grobe Formel für die so entstehenden Precursoren angeben:



¹² J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progr. Solid St. Chem.*, **1989**, 18, 259-341

Bei qualitativer Behandlung gelangt man zu einem einfachen, aber sehr hilfreichen Ladungs-pH-Diagramm für die Precursoren (Abbildung 4.2).

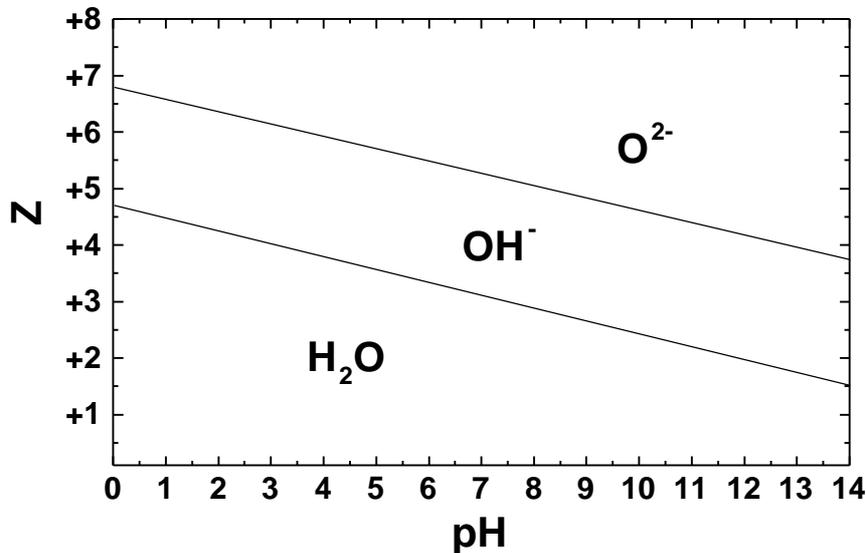


Abbildung 4.2: Ladungs-pH-Diagramm für Metallionen in wässriger Lösung

Titan als vierwertiges Metallion liegt ungefähr in der Mitte des Diagramms und lässt somit eine Vielfalt an Aqua-, Hydroxo- und auch Oxokomplexen über einen großen pH-Bereich erwarten.

Nach Livage et al. lassen sich mit Hilfe eines Partiaalladungsmodells, in das neben Formalladung und Koordinationszahl auch die Elektronegativität des Metalls und der pH-Wert eingehen, quantitative Berechnungen anstellen. Diese ergeben z.B. für Titan(IV) unter sauren Bedingungen die Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen folgenden zwei kationischen Komplexen:



Dagegen bilden sich im stark alkalischen negativ geladene Hydroxo- und Oxohydroxokomplexe aus:



Diese Erkenntnisse im Bereich der Hydrolyse sind im Weiteren für die Planung von Strukturierungsansätzen besonders wichtig, da die Natur (Ladung, Liganden) der vorliegenden anorganischen Spezies von entscheidender Bedeutung bei der Wahl der Reaktionsbedingungen ist.

Für die Kondensation gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche Mechanismen:

1. die Olation und
2. die Oxolation.

Für beide gilt, dass die Kondensation entweder bei nichtgesättigter Koordinationssphäre des Metalls durch eine Addition oder bei bereits abgesättigter Koordinationssphäre durch eine Substitution eingeleitet wird. Reine Oxokomplexe können aufgrund ihrer schlechten Abgangsgruppe höchstens durch Addition zur Kondensation gebracht werden, vorausgesetzt, die Koordinationssphäre ist noch nicht gänzlich gefüllt. Reine Aquakomplexe hingegen eignen sich gar nicht zur Kondensation, da die Nucleophilie dieses Liganden für einen Angriff nicht ausreicht. Nur die gemischten Komplexe, wie die des Titans, zeigen hinreichende Kondensationseigenschaften.

Bei der Olation kommt es definitionsgemäß zur Bildung von Hydroxobrücken zwischen Metallionen. In aller Regel fungiert ein Hydroxoligand eines Hydroxo-aqua-Komplexes in einer Substitutionsreaktion als Nucleophil, während der Aqualigand eines anderen Metallzentrums als Abgangsgruppe dient, wobei es zur Ausbildung unterschiedlicher Brücken kommen kann (s. Abbildung 4.3).

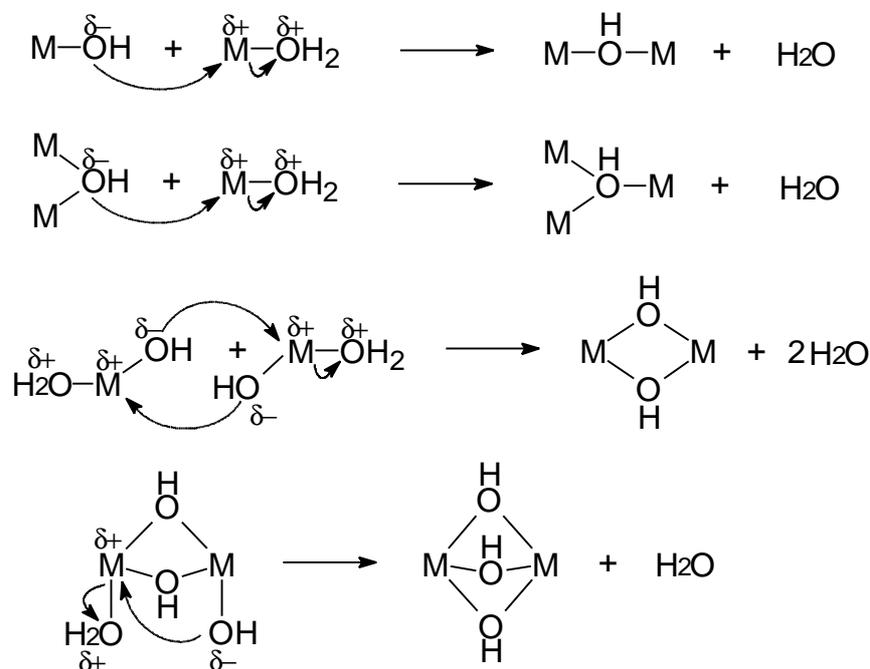


Abbildung 4.3: Mechanismen zur Bildung von Hydroxobrücken durch Olation

Die Kinetik wird dabei durch die Labilität der Abgangsgruppe, d.h. durch Ladung, Größe, Elektronegativität und Elektronenkonfiguration des Metallions, bestimmt. Bei

fortschreitender Kondensation nimmt allerdings die Nucleophilie der Hydroxogruppen aufgrund der sinkenden Partialladung stark ab, so dass es oft nach Bildung kleinerer Oligomere, den Polykationen, zum Stillstand der Reaktion kommt. Im Falle nichtgeladener Precursoren kann die Oxolation allerdings fortschreiten und letztlich zur Bildung der Metallhydroxide führen, wenn nicht die Oxolation als zweite Kondensationsreaktion involviert wird.

Die Oxolation tritt in der Regel nur bei Precursoren auf, die keine Aqualiganden mehr aufweisen. Es werden stets Oxobrücken erhalten, für deren Bildung zwei Mechanismen existieren. Beim ersten ist die bevorzugte Koordinationzahl des Metalls noch nicht erreicht. Es kommt durch nucleophile Addition einfach zu einer Erweiterung der Koordinationssphäre. Da bei diesem Weg keine Liganden als Abgangsgruppen entfernt werden müssen, ist dies oft ein schneller Weg zu kanten- oder flächenverbrückten Metallzentren (s. Abbildung 4.4 a). Der zweite Weg tritt bei gesättigter Koordinationssphäre ein und muss daher zwangsläufig eine Substitution beinhalten. Nach anfänglichem Angriff einer nucleophilen Hydroxogruppe unter Bildung einer instabilen Hydroxobrücke, kommt es zu einer β -Eliminierung mit einer benachbarten Hydroxogruppe (s. Abbildung 4.4 b). Generell ist dieser zweite Weg zur Oxolation durch einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus (A~~S~~E) immer langsamer als der erste, jedoch kann hier die Addition durch Basen und die Eliminierung durch Säuren katalysiert werden. Mögliche gebildete Oxobrücken zeigt Abbildung 4.4 c.

Auch bei der Oxolation kommt die Kondensation oft nach kurzer Zeit zum Stillstand, da die Hydroxogruppen bei der Di- und Oligomerisierung stark an Nucleophilie verlieren. Es werden Polysäuren mit unterschiedlichem Kondensationsgrad gebildet, die meistens sogleich deprotoniert werden und dann als Polyanionen vorliegen, wie z.B. als Polyvanadate, -molybdate und auch -wolframate (s. Einleitung, Abb. 1.8).

Eine Erweiterung der Hydrolyse- und Kondensationseigenschaften auf dem Weg zu Metalloxiden wird durch die Verwendung von speziellen Precursoren erreicht. In der Sol-Gel-Chemie weit verbreitet sind die Metallalkoxide, wobei insbesondere auf dem Gebiet der Silicatchemie besonders viele Untersuchungen zur Mechanistik durchgeführt wurden.¹³ Die Hydrolyse mittels nucleophiler Substitution beginnt hier ebenfalls mit der Anlagerung eines Wassermoleküls.

¹³ L.L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 33-72

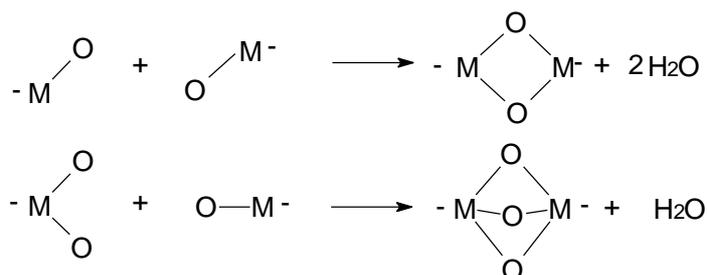
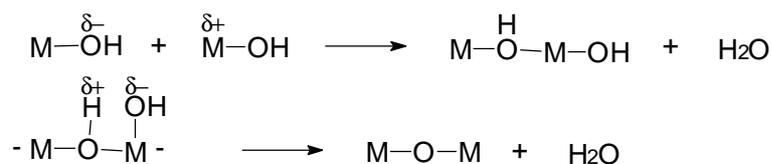
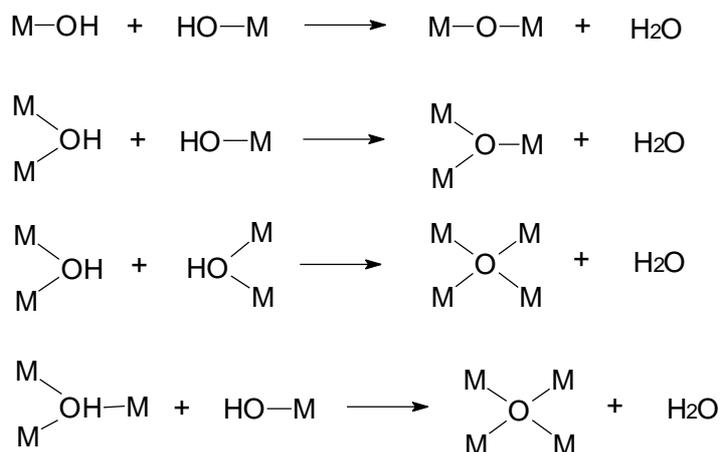
a) Bildung von Oxobrücken durch Addition:**b) Additions-Eliminierungs-Mechanismus (AN bE):****c) Bildung von Oxobrücken durch AN bE-Mechanismus:**

Abbildung 4.4: Mechanismen zur Bildung von Oxobrücken durch Oxolation

Darauf folgt im Allgemeinen die Übertragung eines Protons auf den Sauerstoff des Alkoholatrestes, woraufhin dieser als Alkoholmolekül den Übergangskomplex verlässt. Zusätzlich zu den bereits weiter oben beschriebenen Reaktionen der Oxolation und Olation sind bei der Kondensation jetzt auch die analogen Reaktionen der Alkoxolation und Alkolation zu betrachten (Abbildung 4.5).

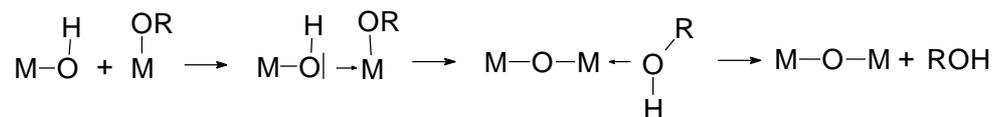
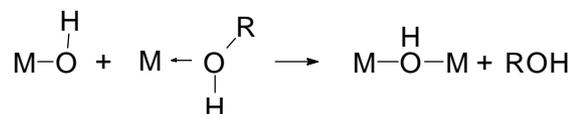
Alkoxolation:**Alkolation:**

Abbildung 4.5: Kondensationsmechanismen bei Alkoxiden

Im Gegensatz zu den sehr erfolgreich eingesetzten Siliciumalkoxiden haben Übergangsmetallalkoxide einschließlich der Titanalkoxide gewisse Nachteile. Aufgrund der sehr viel größeren positiven Partialladung am Metall ist die Alkoxidbindung hier sehr viel anfälliger für Hydrolysereaktionen. Zudem ist oft die Koordinationssphäre in den Titanalkoxiden nicht abgesättigt. Durch eine Expansion derselben ist hiermit eine zusätzliche Triebkraft für die Hydrolyse gegeben. Insgesamt führt dies zu Hydrolysegeschwindigkeiten, welche im Vergleich zu Siliciumalkoxiden ca. fünf Größenordnungen schneller sind.¹⁴ Auch die Kondensationsgeschwindigkeiten sind sehr hoch, wodurch es in wässrigen Lösungen stets zur augenblicklichen Fällung meist röntgenamorpher und/oder nanocrystalliner Pulver durch Olation kommt. Bei begrenztem Einsatz von Wasser lassen sich allerdings verschiedene erste Kondensationsstufen abfangen (Tabelle 4.1).

Einkristallröntgenstrukturanalysen an diesen Oxoalkoxiden zeigen dabei stets eine abgesättigte, oktaedrische Koordination für das Titan an. Durch Variation des Alkylrestes lässt sich die Hydrolysegeschwindigkeit der Titanalkoxide in begrenztem Umfang verändern. Bei zunehmender Alkylkettenlänge, d.h. bei einem wachsendem induktiven Effekt (+I) des Liganden, verringert sich die Hydrolysegeschwindigkeit aufgrund der geringeren Partialladung am Titan. Im Gegensatz dazu erhöht sie sich durch einen wachsenden sterischen Anspruch im Vergleich von verschiedenen, isomeren Liganden.¹⁵ Auch -I und +E Effekte bei aromatischen Resten zeigen Auswirkungen auf die Kinetik. Ein weiterer bestimmender Faktor ist der Oligomerisierungsgrad der Alkoxide vor der Hydrolyse. Während das Isopropanolat in Lösung

¹⁴ J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.*, **1989**, *18*, 259-341

¹⁵ J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.*, **1989**, *18*, 290

Verbindung	Kondensations- grad	Strukturbeschreibung
$\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr})_9(\text{OMe})$ ¹⁶	0.3	3 flächenverknüpfte Oktaeder
$\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}$ ¹⁷	0.57	7 kantenverknüpfte Oktaeder
$\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OBZ})_{20}$ ¹⁷	0.75	4 eckenverknüpfte Oktaeder mit 4 hieran kantenverknüpften trigonalen Bipyramiden
$\text{Ti}_{10}\text{O}_8(\text{OEt})_{24} * \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁷	0.8	10 kantenverknüpfte Okteder
$\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$ ¹⁸	1	2 orthogonal verknüpfte Ti_8 -Blöcke aus kantenverknüpften Oktaedern
$\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}(\text{O}^i\text{Pr})_{18}$ ¹⁹	1.18	ähnlich $\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$
$\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ ²⁰	1.23	6 oktaedrisch koordinierte und 6 fünffch koordinierte Ti bilden einen verzerzten Ikosaeder

Tabelle 4.1: Frühe Kondensationsstufen von Titanalkoxiden

Monomer und das Titan somit vierfach koordiniert vorliegt,²⁰ zeigt das Ethanolat für das Titan in EXAFS/XANES-Untersuchungen eine fünffache Koordination.²¹ Des Weiteren spielen Solvatkomplexe, sowie auch der pH-Wert, eine entscheidende Rolle und haben einen Einfluss. Im sauren Bereich ist die Hydrolyse stets stark beschleunigt, während die Kondensation bei sehr niedrigen pH-Werten im Gegenteil eher verhindert wird. Im Alkalischen ist dagegen die Hydrolyse verlangsamt, da durch nucleophile Addition von OH-Gruppen die Partialladung am Titan verringert wird, die Kondensation wird wiederum beschleunigt, da eine größere Anzahl stark nucleophiler Oxoliganden gebildet wird.

Letzlich reichen die bisher beschriebenen Einflussmöglichkeiten allein aber nicht aus, um die Reaktivität der Alkoxide soweit zurückzudrängen, dass sie für unsere Strukturierungszwecke geeignet wären. Bei den immer noch zu großen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten kann keine ausreichende strukturdirigierende Wirkung der von uns zu verwendenden supramolekularen Template entfaltet werden. Die chemische Modifikation der Alkoxide durch unterschiedliche, stärker bindende Liganden bietet jedoch einen Ausweg aus diesem Dilemma an. Neben gemischten Alkoxiden mit unterschiedlichen

¹⁶ V. V. Day, T. A. Eberspacher, Y. Chen, J. Hao, W. G. Klemperer, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 229, 391

¹⁷ V. V. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, C. W. Park, F. S. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8190

¹⁸ R. Schmid, A. Mosset, J. Galy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 1999

¹⁹ V. V. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, C. W. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8469

²⁰ D.C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, „Metal Alkoxides“, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978

²¹ F. Babonneau, S. Doeff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3166-3172

Alkoholatliganden und Halogenalkoxiden sind vor allem mit sogenannten „chemischen Additiven“ bzw. „Inhibitoren“ (z.B. Essigsäure und β -Diketonate) modifizierte Alkoxide erfolgreich in Sol-Gel-Verfahren eingesetzt worden (Abbildung 4.6).²²

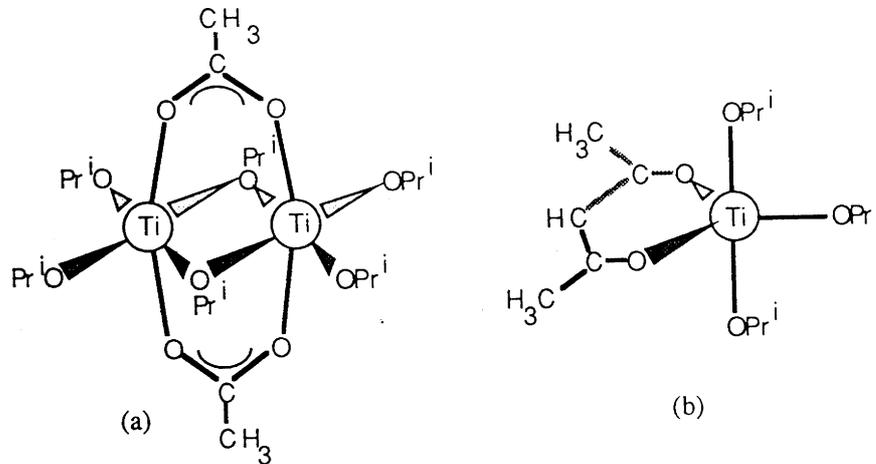


Abbildung 4.6: Struktur des mit Essigsäure bzw. Acetylaceton modifizierten Titan-tetraisopropylat-Precursors

Im Allgemeinen werden letztere Liganden im stöchiometrischen Maßstab eingesetzt und bilden den eigentlichen Precursor. Oft wird der „Inhibitor“ erst in den Kondensationsreaktionen aus der Koordinationssphäre des Metalls wieder entfernt, wodurch ein anisotropes Wachstum und die Gelbildung gefördert wird. Bei der Reaktion von $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ mit Acetylaceton sind allerdings auch gegenteilige Erfahrungen gemacht worden. Anstatt die Gelbildung zu fördern, bilden sich in diesem Fall nur nanokristalline Sole mit vergleichsweise kleinen Kolloiden (5nm).²³ Zunächst wird ebenfalls ein Alkoholatligand durch den Chelatliganden ersetzt, unter Erweiterung der Koordinationssphäre auf fünffache Koordination. Bei Zugabe von Wasser wird das Titan sofort 6-fach koordiniert, doch selbst bei großen Überschüssen an Wasser kann der Ligand nicht vollständig hydrolysiert bzw. eliminiert werden, so dass ohne weiteres keine vollständige Kondensation eintritt. Die gewünschte Gelbildung oder der Ausfall einer durchkondensierten Spezies wird nicht beobachtet.

Im Bereich der Synthese mesostrukturierter Titandioxide sind von Ying et al. mit Acetylaceton gute Erfolge erzielt worden (s. Kap.1.3), was uns dazu ermutigte, die Palette der Liganden zu erweitern, um durch eine verbesserte Steuerung der Reaktivität Fortschritte in der Qualität der Produkte zu erzielen. Zu diesem Zweck wurden α,ω -Diole (Propan-1,3-diol,

²² J. Livage, C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 145, 11-19

²³ C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 65-76

Pentan-1,5-diol) und ein Monobutylether des Ethylenglykols zur Modifikation der Titanalkoxide eingesetzt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Synthesen

4.3.1.1 Synthese von Vergleichsproben

Es wurde versucht, die Ergebnisse von Ying et al. zu Vergleichszwecken zu reproduzieren. Dazu wurde die in der Angewandten Chemie publizierte Vorschrift²⁴ (s. Kap. 2.1) zunächst leicht abgewandelt, weil das dort verwendete Tensid, Tetradecylphosphat, nicht käuflich zu erwerben ist. Stattdessen wurde Dodecylphosphat verwendet, welches bereits erfolgreich in einer anderen Studien, die sich auf Ying bezieht, eingesetzt wurde.²⁵ Als Precursor kommt das mit Acetylaceton modifizierte Titantetraisopropanolat zum Einsatz. Unter den beschriebenen leicht sauren Reaktionsbedingungen handelt es sich nach Meinung von Ying et al. um einen ST^+ -Mechanismus (s. Kapitel 1.1). Einige Tatsachen und Ergebnisse dieser Arbeit, auf die jedoch später eingegangen werden soll, sprechen allerdings auch für einen SX^+T -Mechanismus bei dem eingesetzte K^+ -Ionen als Vermittlerionen zwischen Tensidkopfgruppe und anorganischer Spezies fungieren.

Die Zusammensetzung der Reaktionsansätze wurde später stärker variiert, da erste Versuche keine vergleichbaren Produkte ergaben (s.u.). So konnte keine, ohne Strukturverlust calcinierbare, hexagonale Phase erhalten werden, wie sie zuvor von Ying et al. beschrieben wurde. Die Möglichkeit, ein solches fast ausschließlich hexagonales Produkt auf dem von Ying beschriebenen Weg zu erhalten, wurde ebenfalls von Navrotsky et al. bestritten.²⁶

²⁴ D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **107** (1995) 2202-2206

²⁵ a) V. F. Stone, R. J. Davis, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1468-1474

²⁶ R.L. Putnam, N. Nakagawa, K. M. McGrath, N. Yao, I. A. Aksay, S. M. Gruner, A. Navrotsky, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2690-2693

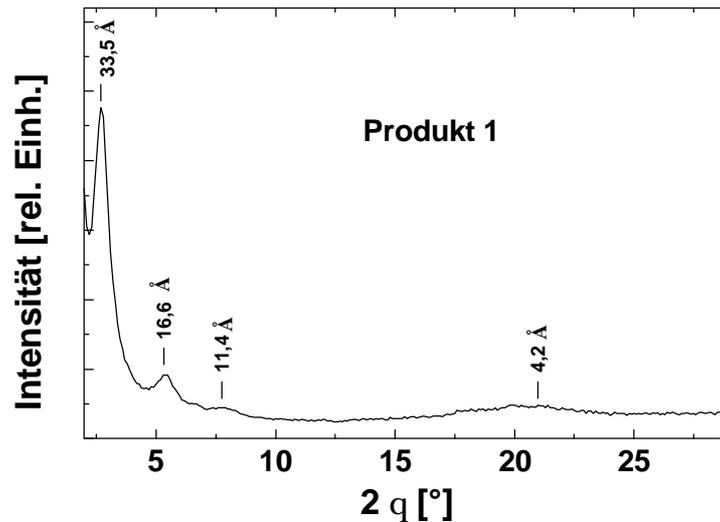


Abbildung 4.7: Pulver-XRD von Produkt 1 (hergestellt nach einem Ansatz von Ying et al.)

Die Röntgenpulverdiagramme der hier erhaltenen Produkte zeigen durchweg das Muster einer lamellaren Struktur mit äquidistanten Linien der $00l$ -Reflexe, wobei gewöhnlich nur die drei ersten Reflexe der Mesostruktur auftreten. Hinzu kommt meist ein breites Halo bei höheren Beugungswinkeln, welches durch die röntgenamorphe Struktur der Wände und eventuelle andere röntgenamorphe Produktanteile verursacht wird. Ein repräsentatives Beispiel stellt Produkt 1 in Abbildung 4.7 dar. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit zu den von Ying et al. vorgestellten Röntgenpulverdiagrammen der potentiell hexagonalen Ti-TMS-Proben (TMS: Tech-Molekularsiebe). Der kleinere d-Wert des ersten Reflexes beim Produkt 1 von $33,5\text{Å}$ (im Gegensatz zu 36Å bei Ti-TMS-Proben) wird durch die kürzere Alkylkette des hier verwendeten Tensids verursacht. Bei der Herstellung der Vergleichsproben wurde die Tensidkonzentration von 5-40% variiert, wobei die hohen Konzentrationen schon im Bereich der lyotropen Ansätze liegen sollten, bei denen die strukturgebende, lyotrope Phase a priori vorgebildet wird, bevor die Anorganik mit dem modifizierten Alkoxid hinzukommt. Des Weiteren wurde die Reaktionsdauer von 16h-7d variiert sowie Synthesen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Eine Auswahl der Synthesen mit den d-Werten des jeweils ersten $00l$ Reflexes zeigt Tabelle 4.2. Die Veränderungen des d-Wertes sind mit $32,1\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$ jedoch recht gering und aufgrund der geringen Signifikanz nicht vorurteilsfrei zu deuten. Form und Intensität der Reflexe, und damit auch die Güte der Ordnung in den Materialien, sind ebenfalls nur geringfügig unterschiedlich (s. Abbildung 4.8). Produkt 7 ist hier das erste Beispiel für eine TiO_2 -Mesostruktur, bei deren Darstellung kein koordinierendes Agens zugefügt werden

musste. Dies kann auf die Verwendung eines lyotropen Ansatzes mit geringem Wassergehalt zurückgeführt werden.

Produkt	c_{Tensid} [%]	Ti:Tensid:Acac	T [°C]	t [h]	$d(001)$ [Å]
1	5	1:1:1	RT	72	30.7
2	5	1:1:1	80	32.4	
3	10	1:1:1	80	46	33.5
4	10	1:1:1	80	168	32.6
5	30	1:1:0.5	80	72	31.9
6	40	1:1:0.5	80	72	31.9
7	40	1:1: -	80	72	32.4

Tabelle 4.2: Übersicht ausgewählter Synthesen von Ti-TMS Vergleichsproben

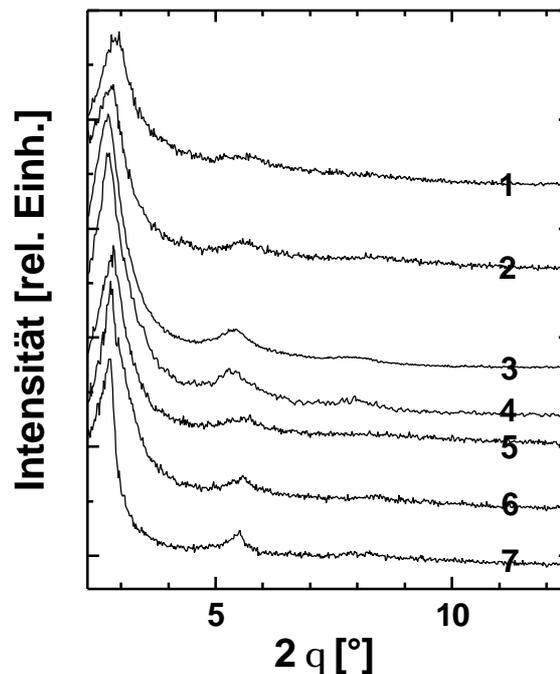


Abbildung 4.8: Röntgenpulverdiagramme von mesostrukturierten Ti-TMS Vergleichsproben (Produkt 1-7)

Das Titan/Tensid-Verhältnis in den mesostrukturierten Produkten lässt sich ungefähr aus den Elementaranalysen (s. Kap.3.1.1) ermitteln, da sich aus den thermoanalytischen Untersuchungen (TG/DTA/MS) keine Hinweise auf eventuell am Titan verbliebene Inhibitorliganden ergeben, welche noch nicht hydrolysiert sein könnten. Es werden keine erhöhten Fragmentensignale dieser Liganden im Massenspektrometer beobachtet. Unter der Voraussetzung, dass somit der C/H-Gehalt nur auf das Tensid zurückgeführt werden kann,

ergeben sich stets Werte zwischen 2,5 und 1 für das Titan/Tensid-Verhältnis. Aus den Massenverlusten der thermoanalytische Untersuchungen, die auch zum Zwecke der Templatentfernung durchgeführt wurden, werden vergleichbare Werte erhalten, wenn für die Umrechnung der Verbleib der Phosphatgruppe im Rückstand mitgerechnet wird. Es handelt sich bei calcinierten Proben somit stets um Titanoxophosphate. Dieses wird durch eine starke Phosphatbande bei 1050cm^{-1} im Infrarot Spektrum bestätigt. Die Bestimmung von Ti- und P-Werten auf nassanalytischem Wege stellte sich aufgrund unzureichender Aufschlussmethoden als nicht durchführbar heraus.²⁷ Von einigen Proben konnten jedoch EDAX-Untersuchungen (Energie Dispersive Analyse von Röntgenstrahlen [X-rays]) am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt werden (s. Kap. 3.1.1). Diese bestätigen ebenfalls im Rahmen der zweifelsohne ungünstigen Messungenauigkeit dieser Methode bei Pulvermessungen ($\pm 10\%$) die in der Elementaranalyse gefundenen Werte für das Ti/Tensid-Verhältnis und zeigen gleichzeitig noch einen hohen Anteil an enthaltenen Kaliumionen an.

Die Entfernung des Templats wurde auf vielfältige Weise durch Calcination und Extraktion erprobt. In Bezug auf die Erhaltung der Mesostruktur blieben sowohl die Änderung des Temperaturprofils inklusive Heizrate, Calcinationszeit und -temperatur als auch der Wechsel auf andere Reaktionsgase erfolglos. Gleiches gilt für die Anwendung verschiedener Extraktionsmittel, -temperaturen oder -zeiten. Während die Calcination stets kondensierte, röntgenamorphe Produkte bei Entfernung des Templats lieferte, konnte das Templat durch Extraktion höchstens zu 3% aus den mesostrukturierten Produkten herausgelöst werden. Die Mesostruktur blieb dabei zwar weitgehend unangetastet, lieferte jedoch ebenfalls keine mesoporösen Produkte. In einigen Fällen bildete sich während der Extraktion mit EtOH/HNQ ein kristallines Produkt, erkennbar an den Reflexen bei höheren θ -Werten. Interessanterweise verschwand diese nicht zuzuordnende kristalline Phase bei anschließender Calcination wieder (s. Abbildung 4.9).

²⁷ lt. Analytik Abteilung des Institutes für Anorg. und Angew. Chemie der Universität Hamburg

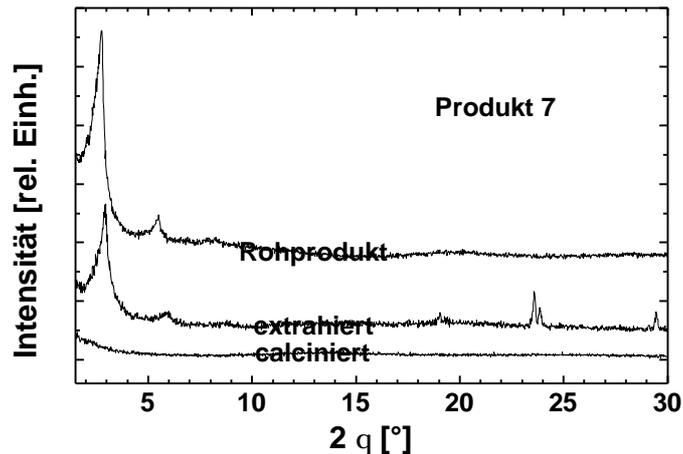


Abbildung 4.9: Röntgenpulverdiagramme von Produkt 7; as synthesized, mit EtOH/HNO₃ unter Rückfluss extrahiert, bei 350°C in Luft calciniert

Um Unzulänglichkeiten bei der Stabilität aufgrund mangelnder Kondensation in den Wänden weitgehend auszuschließen, wurden mehrere Proben über längere Zeit bei 120°C nachgetempert. Eine ausreichende Stabilisierung konnte auf diesem Weg nicht erreicht werden, ebensowenig wie durch eine Nachbehandlung mit Phosphorsäure, wie dies z.B. für Zirkonoxophosphate möglich ist.²⁸

4.3.1.2 Synthesen mit weiteren koordinierenden mehrzähligen Liganden

Zur Verbesserung der Synthese mesostrukturierter Titanoxide wurden modifizierte Alkoxide eingesetzt. Als mögliche Stabilisatoren wurden 1,3-Propandiol, 1,5-Pentandiol und Ethylenglycolmonobutylether (EGmBE) verwendet. Die Dirole verdrängen in der Regel bei stöchiometrischem Einsatz (1:1) mit Titanalkoxiden zwei Alkoxidreste aus deren Koordinationssphäre und werden über beide Alkoholatgruppen fest an dasselbe Titanatom gebunden.²⁰ Durch verbrückende Koordination jedes einzelnen Sauerstoffatoms kommt es jedoch, wie bei vielen anderen Alkoxiden, zur Bildung höherer Aggregate bis hin zu polymeren, unlöslichen Formen. Die Reaktivität der Diolatreste ist im Gegensatz zu den normalen Alkoholatresten recht gering, vergleichbar dem chelatisierenden Acetylacetonatliganden. Bei einem Überschuss an Diol kommt es zur Bildung von

²⁸ a) U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 597-602; b) U. Ciesla, M. Fröba, G. D. Stucky, F. Schüth, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 227-234

Titan-bis-diolaten mit wechselnden Anteilen an zusätzlichen, nicht kovalent gebundenen Diolmolekülen, so dass stets eine oktaedrische Koordination vorliegt.²⁹ Die genauen Strukturen dieser Verbindungen sind allerdings nicht bekannt. Um die Reaktivität aber nicht zu stark herabzusetzen, ist es ratsam höchstens äquimolare Mengen an Diol einzusetzen. Die Bildung polymerer, schlecht- oder unlöslicher Formen, wie sie bei den Diolen teilweise zu Beginn der Strukturierungsreaktion auftritt, kann durch entsprechende Liganden vermieden werden. Hierzu wurde in einigen Synthesen EGmBE als Stabilisator eingesetzt, da dieser mit Metallen lösliche Verbindungen aufgrund der zusätzlichen Etherfunktion bildet und als Ligand ebenfalls nicht zu schnell hydrolysiert.³⁰

Die Röntgenpulverdiagramme ausgewählter Produkte zeigt Abbildung 4.10. In *Fenster a)* ist ein Vergleich der Produkte aus Synthesen mit den verschiedenen Stabilisatoren gezeigt. Mit allen verwendeten Stabilisatoren konnten mesostrukturierte Produkte erhalten werden. Mit Acetylaceton hergestellte Produkte weisen gegenüber den anderen Produkten einen etwas höheren Ordnungsgrad auf, erkennbar an den schmaleren und intensiveren Reflexen. Mit dem Ether werden bei ansonsten gleichen Syntheseparametern Strukturen mit 5-6Å größerem *d*-Wert erhalten als mit den Diolen bzw. Acetylaceton. Die Vermutung liegt nahe, dass diese Tatsache durch eine unterschiedliche Packung des Tensids in der lyotropen Phase hervorgerufen wird, welche wiederum durch den weitaus größeren und am Ende unpolaren Liganden hervorgerufen wird. Da bei allen Produkten oft schon der zweite Reflex sehr breit und intensitätsschwach ausfällt, ist die Zuordnung zu einer lamellaren Phase allein aufgrund der Röntgenpulverdiffraktometrie nicht unbedingt eindeutig. Es kommen ebenfalls schlecht geordnete hexagonale Phasen mit wurmförmigen Poren oder Phasen mit schwammartigem Aufbau in Betracht (siehe auch die verschiedenen Silica-Phasen in der Einleitung). Ein erster Hinweis auf die ausschließliche Bildung lamellarer Phasen unter Verwendung des mono-Dodecylphosphats, ergibt sich aber aus Röntgenkleinwinkelbeugungsuntersuchungen an reinen Tensid/Wasser-Mischungen in denen nur lamellare Phasen festgestellt werden können.³¹

Eine fortschreitende Reaktionsdauer führt ab 2 Tagen lediglich zu einer geringfügigen Verbesserung der Struktur, wie es im *Fenster b)* für die Synthese mit 1,5-Pentandiol bei 80°C

²⁹ D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, „Metal Alkoxides“, Academic Press, New York, 1. Aufl., **1978**

³⁰ N. Ya. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, N. I. Kozlova, A. I. Belokon, *Russian J. Inorg. Chem.*, **1992**, 37, 26-32

³¹ a) M. Tiemann, S. S. Funari, G. Rapp, M. Fröba, *EMBL annual report.*, **1998**, 481-482; b) persönliche Mitteilung

zu sehen ist. Allerdings ist hier eine, wenn auch kleine, so doch stetige Vergrößerung des d-Wertes von 33.0 auf 34.3 Å zu erkennen.

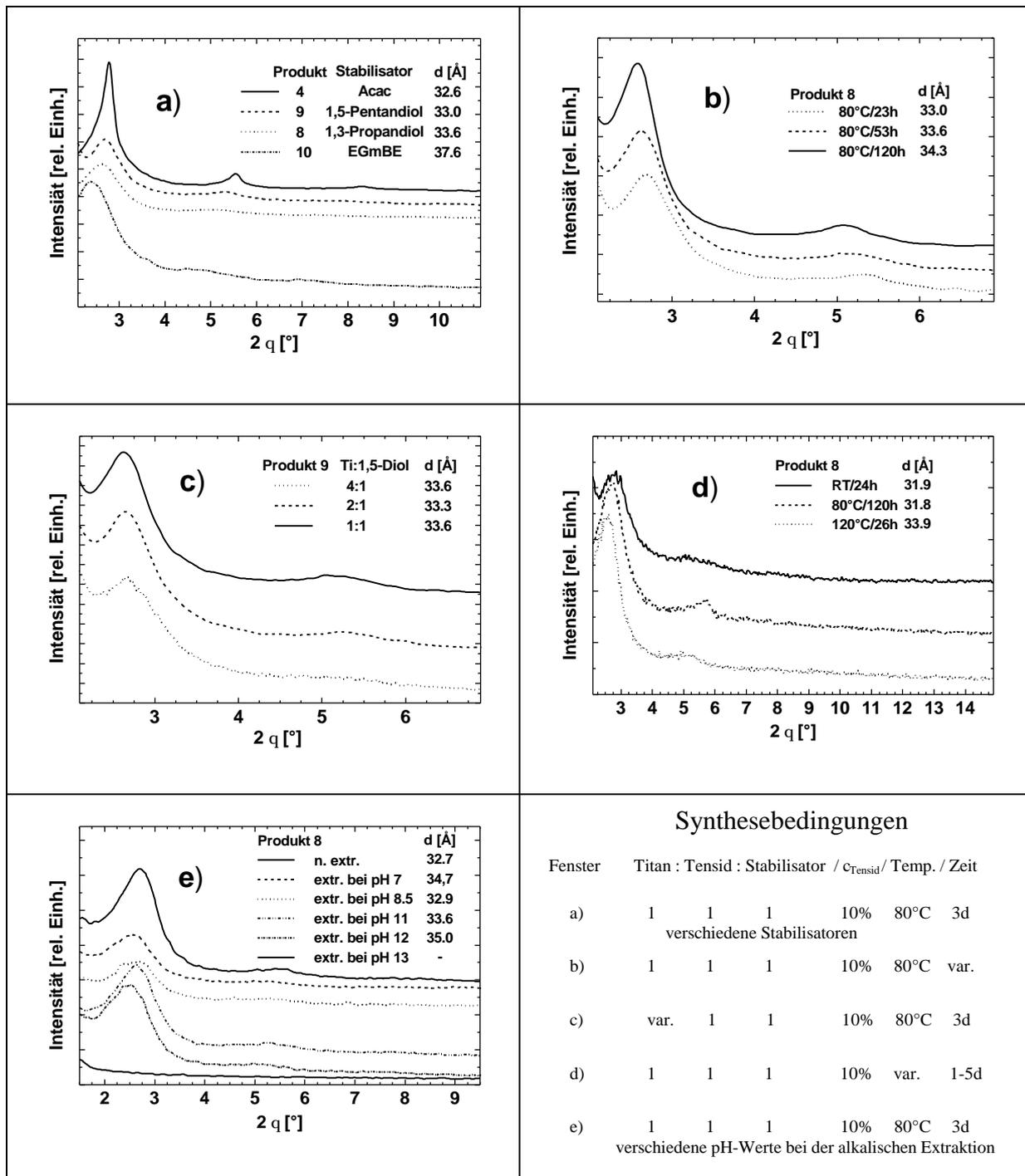


Abbildung 4.10: Röntgenpulverdiagramme von mesostrukturierten Produkten aus Synthesen mit koordinierenden Stabilisatoren

Auch die Erhöhung der Synthesetemperatur (*Fenster d*) bewirkt eine Vergrößerung des d-Wertes. Längere Synthesedauern $>1d$ übersteht die Mesostruktur bei 120°C jedoch nicht ohne größeren Verlust der Ordnung. Das Verhältnis von Titanatomen zum Stabilisator in *Fenster c*) zeigt insbesondere auf den d-Wert nur einen geringfügigen Einfluss. Bei sehr kleinen Stabilisatorkonzentrationen verschlechtert sich die Mesostruktur allerdings aufgrund des nun unzureichenden, stabilisierenden Effekts erwartungsgemäß.

Nach Extraktionsversuchen mit konzentrierten Säuren in alkoholischer Lösung zeigen die Produkte eine geringfügige Entfernung des Tensids (ca. 3% weniger C in der Elementaranalyse) und nur einen geringfügigen Verlust der Ordnung in den Produkten. Auch unter stark oxidierenden Bedingungen (konz. HNO_3 oder H_2O_2 (30%ig)) ergeben sich keine größeren Änderungen. Extraktionsversuche im alkalischen Milieu konnten bis pH 12 ebenfalls ohne Strukturverlust durchgeführt werden (*Fenster e*). Die Entfernung des Templats durch alkalische Extraktion stellt sich in vergleichenden thermogravimetrischen Untersuchungen mit 2% Massenverlustdifferenz zum nicht extrahierten Produkt ebenfalls als geringfügig heraus. Insgesamt zeigen die thermogravimetrischen Messungen keinen wesentlichen Unterschied im Tensidanteil für die Produkte aus den Synthesen mit unterschiedlichen Stabilisatoren. Der Gesamtmassenverlust beträgt stets ca. 45-55%, ohne erkennbare Tendenz bezüglich der Variation von Syntheseparametern. Die Calcination zwischen 300°C und 500°C führt immer zu röntgenamorphen Produkten, selbst unter schonenden Bedingungen wie eine geringe Endtemperatur (350°C), geringe Heizrate ($1^{\circ}\text{K}/\text{min}$) und Stickstoffatmosphäre (Pyrolysebedingungen). Diese Tatsache deutet ebenso wie die Röntgenpulverdiagramme der Rohprodukte auf die ausschließliche Bildung lamellarer Phasen hin.

Es können somit über die beschriebene Methode sehr gut geordnete lamellare mesostrukturierte Komposite erhalten werden, die eine zufriedenstellende thermische Stabilität und eine hervorragende chemische Stabilität gegenüber Mineralsäuren und Oxidationsmitteln aufweisen.

4.3.1.3 Ethanolothermale Synthesen

Lyotrope Phasen bilden sich nicht nur in wässrigen Lösungen, sondern auch in anderen polaren Solventien aus. Da die Bildung, der von uns ebenfalls gewünschten nichtlamellaren Mesostrukturen durchaus in solchen Lösungsmitteln bevorzugt sein könnte und die Hydrolyse der Precursoren durch den einstellbaren geringen Wassergehalt des Solvens noch besser zu steuern ist, birgt diese Methode eventuell gewisse Vorteile.

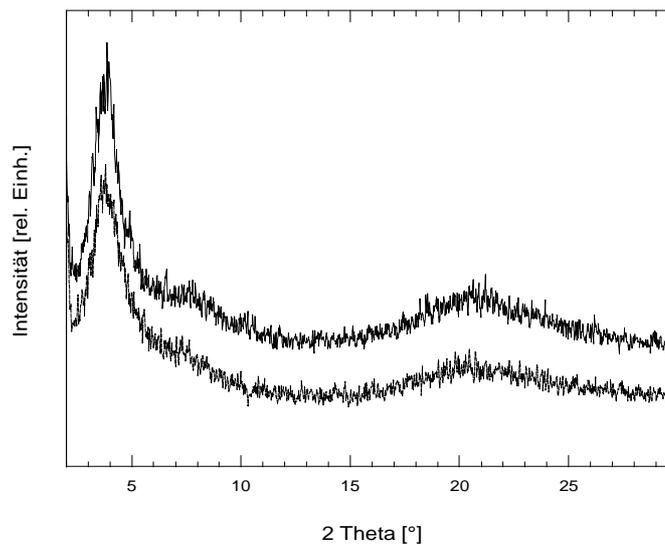


Abbildung 4.11: Mesostrukturierte Titandioxid-Komposite, die unter ethanolothermalen Bedingungen hergestellt wurden

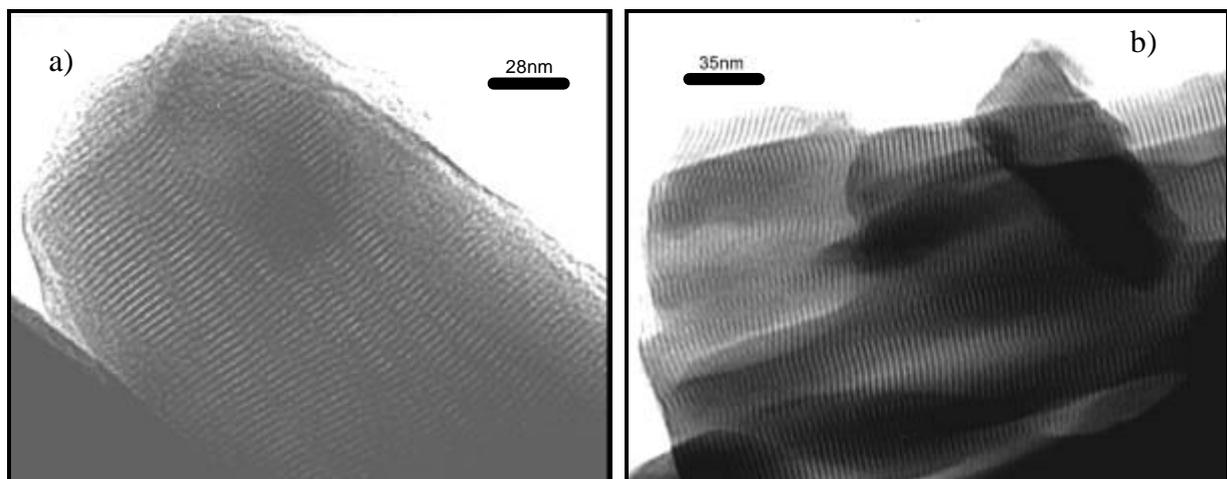
Abbildung 4.11 zeigt Röntgenpulverdiagramme von Produkten, die auf diesem Wege bei Raumtemperatur gewonnen wurden. Auffällig ist der mit ca. 20 Å extrem kleine d-Wert des ersten Reflexes, der nur durch ein ungewöhnlich starkes Ineinandergreifen der Alkylketten der Tensidmoleküle zu erklären ist. Die auftretenden Reflexe könnten teilweise mit einem hexagonalen Muster indiziert werden, wenn auch die höheren Reflexe mit hkl gleich 110 bzw. 100 recht breit und schlecht aufgelöst erscheinen. Alle Produkte erwiesen sich jedoch als thermisch instabil und ließen sich nicht zufriedenstellend extrahieren, was auf eine mangelnde Kondensation in den Wänden oder doch auf ein Vorhandensein von lamellaren Phasen hindeutet. Eine zweite Möglichkeit für die Interpretation des kleinen d-Wertes ist die Bildung einer inversen hexagonalen Phase, welche auch bereits für Produkte aus der Synthese von mesostrukturierten Aluminophosphaten diskutiert worden sind.³²

³² M. Tiemann, M. Fröba, G. Rapp, S. S. Funari, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1342-1348

4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Um nähere Informationen über die Art der Mesostruktur in allen Produkten zu erhalten wurden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

In den überwiegenden Fällen werden ausschließlich Streifenmuster in den strukturierten Bereichen der Proben beobachtet (Abbildung 4.12 a, b), welche auf lamellare Phasen hindeuten. Die Größe der lamellaren Domänen innerhalb der Teilchen ist dabei sehr unterschiedlich. Dagegen zeigen insbesondere Proben, die mit einem Diol hergestellt wurden oder aus einem lyotropen Ansatz stammen, neben den lamellaren Strukturen auch einen geringfügigen Anteil von ungeordneten Phasen (Abbildung 4.12 c, d), die auch als gestört hexagonal geordnete Bereiche interpretiert werden können. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine stärkere Tendenz zur Krümmung der Micellenwände während der Strukturierung. Sie ist aber gleichzeitig leider aufgrund des geringen Gesamtanteils innerhalb dieser Proben nur unzureichend. Bei lyotropen Ansätzen ohne Inhibitor weisen die Streifenmuster ebenfalls starke Krümmungen auf, wodurch es zu einem fingerabdruckähnlichen Erscheinen der Strukturierungsmuster kommt (Abbildung 4.12 e). Einige kleinere Bereiche erscheinen als hexagonal geordnet. Ihre Muster kommen jedoch höchstwahrscheinlich durch die Überlagerung mehrerer lamellarer Bereiche zustande. Die beobachteten Schichtabstände in den TEM-Aufnahmen korrelieren in allen Fällen sehr gut mit den Ergebnissen aus der Röntgenpulverdiffraktometrie ($\pm 2\text{\AA}$).



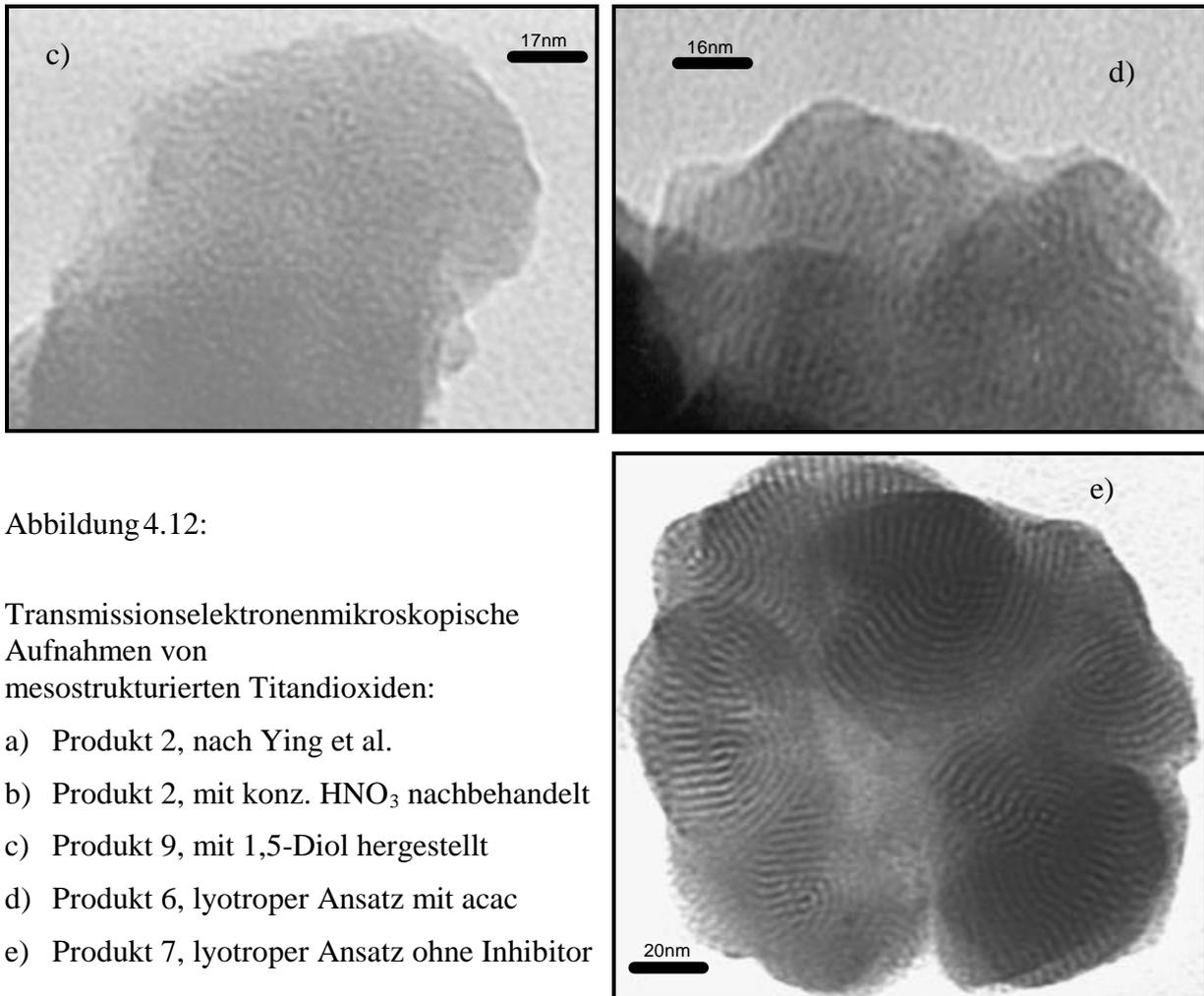


Abbildung 4.12:

Transmissionselektronenmikroskopische
Aufnahmen von
mesostrukturierten Titandioxiden:

- a) Produkt 2, nach Ying et al.
- b) Produkt 2, mit konz. HNO_3 nachbehandelt
- c) Produkt 9, mit 1,5-Diol hergestellt
- d) Produkt 6, lyotroper Ansatz mit acac
- e) Produkt 7, lyotroper Ansatz ohne Inhibitor

4.3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Um Aufschluss über die Art der Vernetzung und die vorliegenden Ti-O-Spezies in den Wänden der dargestellten Mesostrukturen zu bekommen, wurden röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

4.3.3.1 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

Die XANES kann gerade bei der Titan K-Kante neben der allgemein gebräuchlichen Fingerprint-Funktion des Verlaufs des Absorptionskoeffizienten im Nahkantenbereich zusätzlich nützliche Informationen über die Art der Koordination durch die Auswertung des

Vorkantenbereichs liefern.³³ Der Vorkantenpeak an der Ti-K-Kante wird im Allgemeinen Elektronenübergängen vom 1s-Orbital in hybridisierte 3d-4p Zustände zugeordnet, welche bei vorliegender Inversionssymmetrie (idealer Oktaeder) dipolverboten sind. Bei zunehmender Abweichung von der Inversionssymmetrie bis hin zum völligen Verlust derselben (Tetraeder) werden diese Übergänge wahrscheinlicher und der Vorpeak somit intensiver. So haben Farges et al. auf empirischem Wege anhand von XANES-Spektren zahlreicher Titanoxidverbindungen festgestellt, dass sich mit Änderung der Koordinationszahl immer auch die Energieposition und Höhe des Vorkantenpeaks charakteristisch variiert (Abbildung 4.13).³⁴

Für einen hohen Grad an Zuverlässigkeit muss bei der Auswertung der Rohdaten der Energiekalibrierung und Normalisierung der Spektren ebenso besondere Beachtung geschenkt werden, wie bei der Aufnahme der Spektren den experimentellen Bedingungen in Bezug auf die Energieauflösung (d.h. Art der Monochromatorkristalle, Öffnungsparameter an Ein- und Austrittsblenden). Nähere Informationen hierzu finden sich im Experimentellen Teil. Da bei Messung der XANES-Spektren der hier vermessenen mesostrukturierten Proben nur ein Monochromator mit etwas geringerer Energieauflösung zur Verfügung stand (Si-(111)), erscheint die Höhe des Vorkantenpeaks bei diesen Spektren im Vergleich mit den Daten von Farges et al. etwas zu niedrig. Die Energieposition ist aber relativ verlässlich*.

Die in Abbildung 4.14 graphisch dargestellten Ergebnisse für die mesostrukturierten Produkte deuten somit auf eine mittlere Koordinationszahl zwischen fünf und sechs hin. Nach abgeschlossener Hydrolyse der Precursoren kommt als Erklärung hierfür nur eine generell auftretende stärkere Verzerrung der für binäre Titanoxide normalen Oktaederkoordination in Frage, oder bedingt durch einen Teilchengrößeneffekt führt ein größerer Anteil von Oberflächenatomen mit fünffacher Koordination zu einer daraus resultierenden reduzierten mittleren Koordinationszahl. Aufgrund des relativ großen Effektes in der Energieverschiebung und der mit Pulver-XRD nachgewiesenen Mesostruktur (Schichtdicken $< 30\text{\AA}$) wird die zweite Variante als wahrscheinlichste angesehen.

³³ a) V. Luca, S. Djajanti, R. F. Howe, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10650-10657; b) B. Pillep, M. Fröba, M. L. F. Phillips, J. Wong, G. D. Stucky, P. Behrens, *Solid State Commun.*, **1997**, *103*, 203-207; c) T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, O. Durmeyer, J. P. Kappler, E. Beaurepaire, J. C. Parlebas, *Europhys. L.*, **1992**, *18*, 85-90

³⁴ a) F. Farges, G. E. Brown Jr., J. J. Rehr, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **1996**, *60*, 3023-3038; b) F. Farges, G. E. Brown Jr., A. Navrotsky, H. Gan, J. J. Rehr, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **1996**, *60*, 3039-3053

* beschränkt auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Peakmaxima bei verbreiterten Peaks

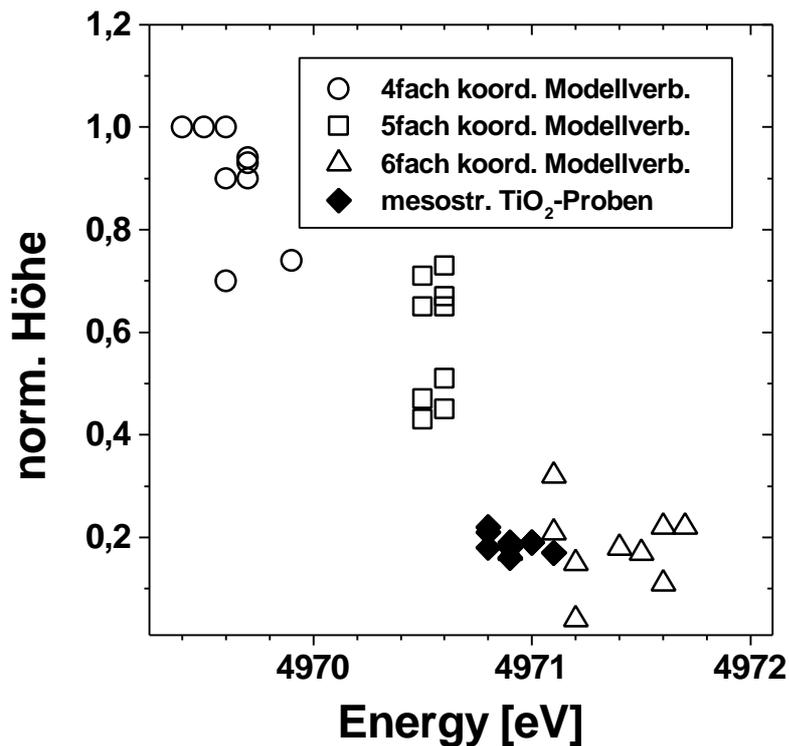


Abbildung 4.13: Darstellung der Höhe und Energielage des Vorkantenpeaks normalisierter Ti-K-XANES-Spektren zahlreicher TiO-Modellverbindungen mit unterschiedlicher Koordinationszahl³⁴ und mesostrukturierter Titandioxidproben

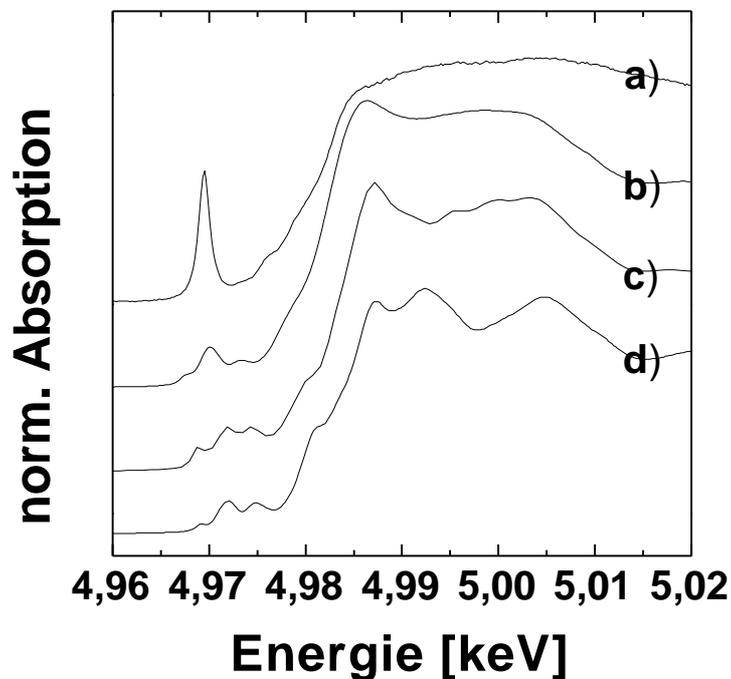


Abbildung 4.14: Normalisierte XANES-Spektren von: a) Spirotitanat*, b) mesostrukturiertes TiO₂, c) Anatas, d) Rutil

* Hexadecaphenyloctasiloxyspiro(9,9)titanat(IV) mit tetraedrischer Koordination des Titan; M. B. Hursthouse, Md. A. Hossain, *Polyhedron*, **1984**, 3, 95-97

Der „Fingerprint“-bereich eines repräsentativen XANES-Spektrums von mesostrukturiertem TiO₂ ist in Abbildung 4.14 im Vergleich zu einigen Referenzverbindungen dargestellt. Alle in dieser Arbeit vorgestellten mesostrukturierten TiO₂-Produkte zeigen einen ähnlichen Verlauf des Absorptionskoeffizienten mit Änderung der Energie. Er ähnelt sehr stark dem ebenfalls dargestellten Spektrum von Anatas, wobei die einzelnen Charakteristika besonders oberhalb der Absorptionskante alle etwas geglättet erscheinen, was auf einen geringeren Ordnungsgrad und/oder die Bildung nanostrukturierter Systeme hindeutet. Dies bestätigt die oben gezeigten Ausführungen zum Vorkantenbereich der Spektren.

Unseren Produkten ähnliche Spektren mit entsprechenden Daten für die Vorkantenpeaks konnten von Luca et al. für Anatas-Xerogele mit unterschiedlichen Partikelgrößen aus Sol-Gel-Prozessen erhalten werden.³⁵

4.3.3.2 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Für die Beurteilung der Vernetzung innerhalb der anorganischen Schichten wurden EXAFS-Untersuchungen an der Ti-K-Kante durchgeführt. Insbesondere die Verknüpfung der TiO₆-Oktaeder ist hierbei, ergänzend zur bereits besprochenen XANES-Analyse, sehr aufschlussreich bezüglich der Identifizierung der eigentlichen Struktur. Während im Rutil jedes Titanatom eine Kantenverknüpfung zu 2 benachbarten Oktaedern mit einem Ti-Ti-Abstand von 2.95Å aufweist, gibt es im Anatas jeweils vier mit einer Kantenverknüpfung benachbarte Oktaeder mit einem leicht größeren Ti-Ti-Abstand von 3.04Å. In beiden Fällen liegen verzerrte Oktaeder vor, deren Einzelparameter aufgrund der geringen Unterschiede nur schwer voneinander zu separieren sein sollten (Ti-O 1.95Å).

Abbildung 4.15 zeigt die FT der $\chi(k)*k^3$ von den Referenzverbindungen Rutil und Anatas und einer Reihe von verschiedenen mesostrukturierten Kompositen. Im Vergleich zu den Referenzverbindungen sind sowohl die erste als auch die zweite Schale in den mesostrukturierten Verbindungen stark in ihrer Amplitude reduziert, was sich leicht durch den hochkristallinen Aufbau der Referenzverbindungen und den amorphen Aufbau der Mesostrukturwände begründen lässt, da hierdurch auch eine verstärkte Störung der ersten und vor allem der zweiten Koordinationssphäre zu erwarten ist. Die Unterschiede zwischen den einzelnen mesostrukturierten Verbindungen sind dagegen recht klein. Eine größere

Abweichung ist nur bei der bei 450°C calcinierten Probe von Produkt 9 zu verzeichnen (Abbildung 4.15 c), bei der die zweite Schale zu größeren Abständen verschoben und stärker zweigeteilt erscheint.

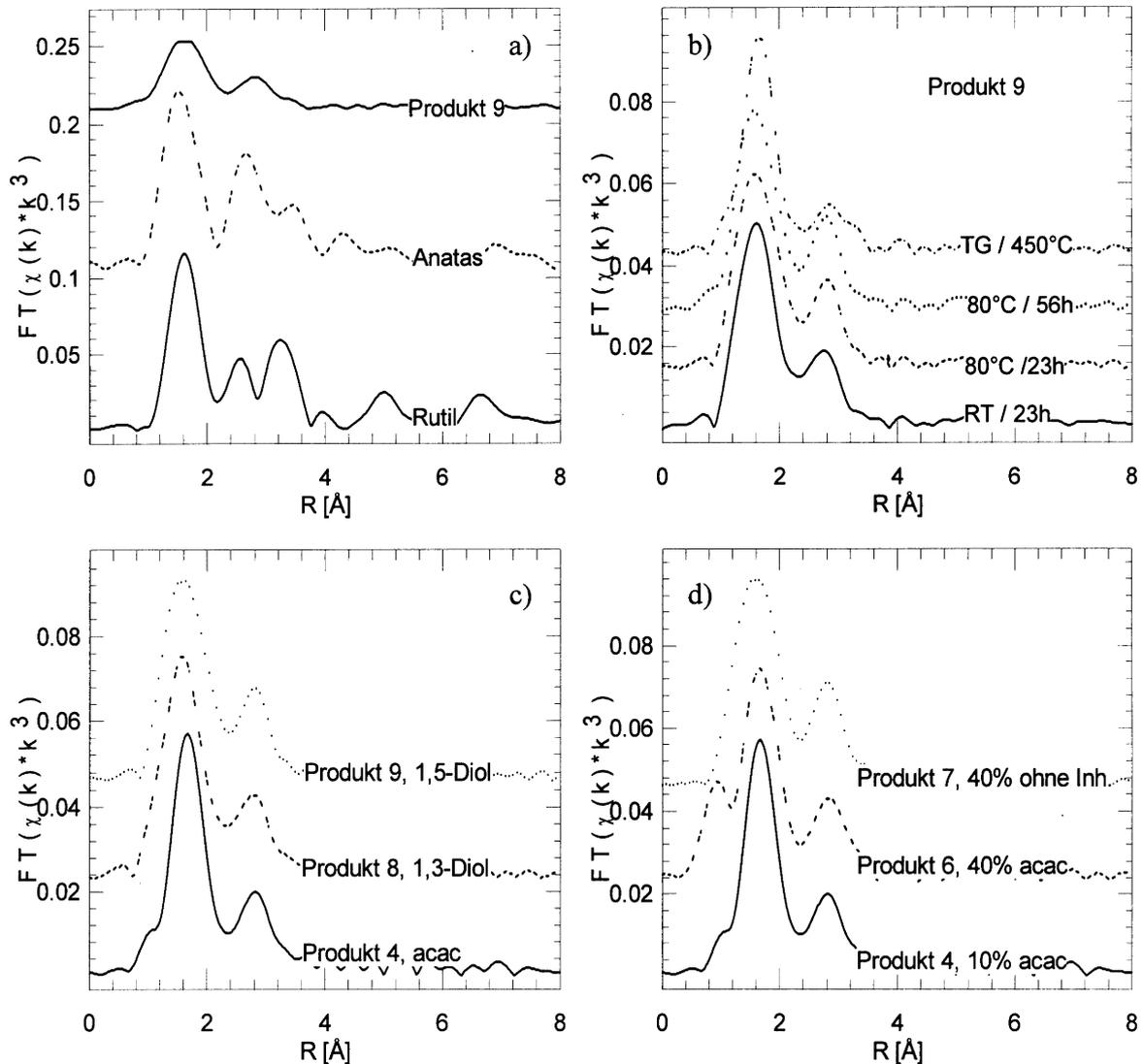


Abbildung 4.15 : $FT\chi(k) \cdot k^3$ von Anatas, Rutil und verschiedenen mesostrukturierten Titandioxidkompositen

Zur Extraktion der EXAFS-Parameter der mesostrukturierten Verbindungen hat sich die Rücktransformation der einzelnen Koordinationsschalen aus der FT und die anschließende Verfeinerung der jeweiligen $\chi(k) \cdot k^3$ bewährt (Abbildung 4.16).

³⁵ V. Luca, S. Djajanti, R. F. Howe, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10650-10657

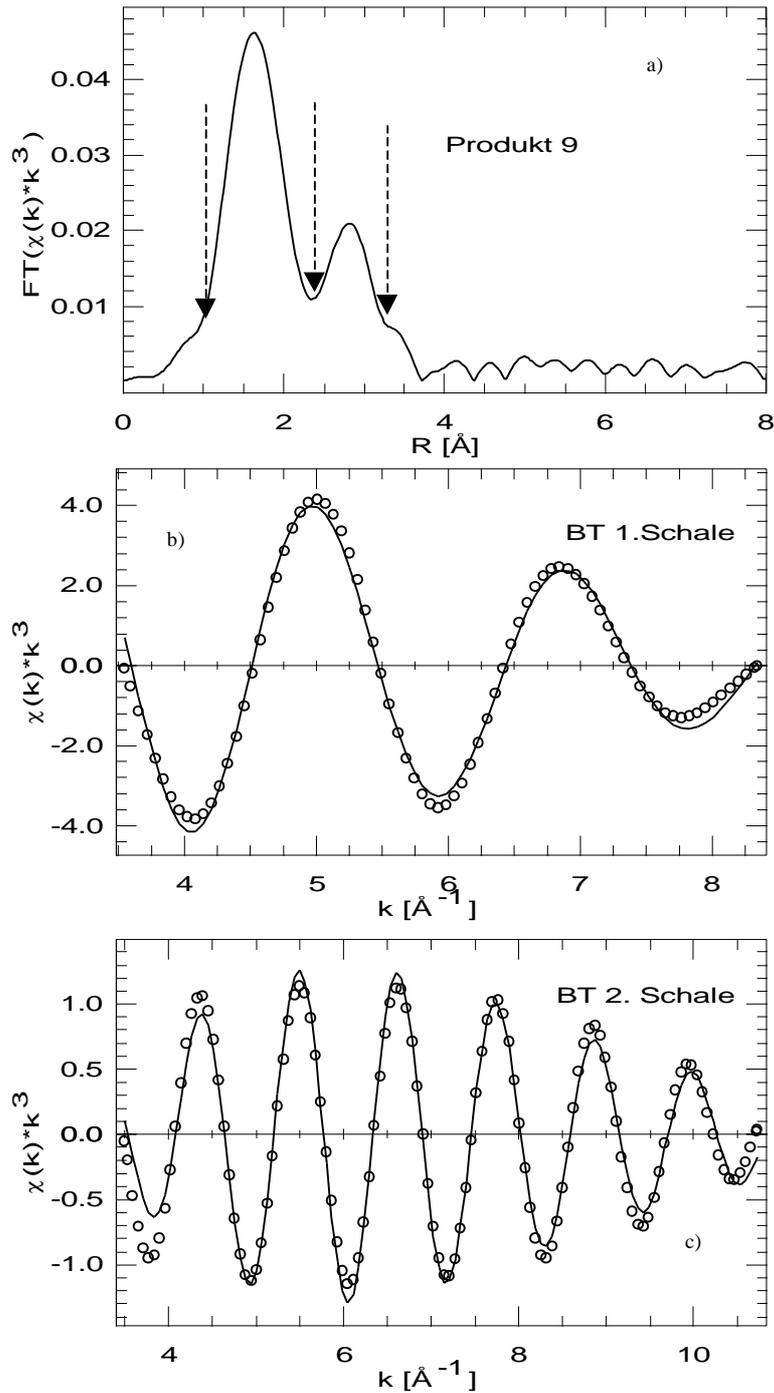


Abbildung 4.16: Darstellung der Fouriertransformaten von Produkt 9 unter Indikation der Transformationsbereiche für die Rücktransformationen (BT) der ersten beiden Koordinationsschalen und Darstellung der Rücktransformaten der ersten und zweiten Schale (Kreise) mit einem jeweiligen Least-Squares-Fit (Linie)

Die numerischen Ergebnisse der Least-Squares-Fits an den Rücktransformaten der ersten beiden Koordinationsschalen zeigt Tabelle 4.3, wobei hier für Anatas berechnet,

theoretische Phasen- und Amplitudenfunktionen* in der Verfeinerung verwendet wurden. Um bei der Beurteilung des Vernetzungsgrads zu vergleichbaren Koordinationszahlen zu kommen, wurde in den Fits sowohl S_0^2 als auch der Debye-Waller-Faktor festgehalten, da beide Faktoren stark mit der Koordinationszahl korreliert sind. Die Röntgenpulverdiagramme der hier untersuchten Proben (vgl. Abbildung 4.10) zeigen die größten Unterschiede bei den Produkten, die mit verschiedenen Liganden hergestellt wurden. Dieser Trend lässt sich, wie bei den Fouriertransformierten schon vermutet, in der quantitativen EXAFS-Analyse nicht weiter belegen.

$S_0^2=$ [0.994]	8 RT 23h	8 80°C 23h	8 80°C 53h	8 TG 450°C	4 acac	8 1,3-Diol	9 1,5-Diol	6 40% acac	7 40% ohne
Ti-O									
N	5,14	5,3	5,3	4,9	5,6	5,3	5,2	5,6	5,6
R[Å]	1,980	1,996	1,980	2,007	2,019	1,972	1,991	2,011	1,962
DS²[Å]	[0,014]	[0,014]	0,014	[0,014]	[0,014]	[0,014]	0,014	0,014	[0,014]
DE₀	11,5	12,6	11,9	13,1	14,3	10,4	12,8	13,9	11,2
Ti-Ti									
N	1,7	1,9	2,0	-	1,7	1,8	1,9	1,8	2,3
R[Å]	3,077	3,111	3,096	-	3,110	3,097	3,111	3,108	3,112
DS²[Å]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	-	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]
DE₀	10,1	12,1	12,9	-	12,8	10,8	12,6	11,6	13,0

Tabelle 4.3: Numerische Ergebnisse von Least-Squares-Fits an den Rücktransformierten der ersten beiden Schalen der $FT\mathcal{C}(k) * k^3$ von verschiedenen mesostrukturierten TiO₂-Kompositen (festgesetzte Werte in [])

Die numerischen Ergebnisse zeigen im Gegensatz hierzu nur sehr geringfügigen Unterschiede zwischen diesen mesostrukturierten Produkten. Einige Trends sind dennoch zu verzeichnen. Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur (Produkt 9) nimmt die Ordnung beider Schalen erwartungsgemäß aufgrund einer höheren Vernetzung (Kondensation) etwas zu, erkennbar an der höheren Koordinationszahl. Die Verlängerung der Reaktionsdauer zeigt in der zweiten Schale ebenfalls einen kleinen Zuwachs in der Koordinationszahl. Während der Ti-Ti-Abstand mit ca. 3.1Å eher für eine Struktur wie im Anatas spricht, ist die Koordinationszahl dieser

* mit Atoms 2.42 und Feff 7.02 berechnet (s. Kapitel 2)

Schale stets etwas zu niedrig. Da aber 1. aufgrund struktureller Störungen in den Mesostrukturen die Koordinationszahlen sowieso verringert sind und 2. die Koordinationszahlen bei der Extraktion der EXAFS-Parameter mit Abstand den größten Fehler aufweisen (10-20%), wird hier im Zusammenhang mit den bereits vorgestellten XANES-Analysen von einer Anatas ähnlichen Struktur ausgegangen. Der Vergleich der für die Synthesen verwendeten unterschiedlichen Inhibitoren zeigt (s.o.) nur sehr geringfügige Unterschiede, wobei mit dem 1,3-Propandiol hergestellte Produkte etwas kleinere Bindungsabstände aufweisen als die mit den anderen Inhibitoren hergestellten. Insgesamt erscheinen die Bindungslängen signifikant länger ($\approx 0.3\text{-}0.5\text{\AA}$) als für Anatas erwartet. Auch die mit hohen Tensidkonzentrationen hergestellten Produkte unterscheiden sich hiervon kaum, allerdings zeigt das ohne Inhibitor hergestellte Produkt eine etwas höhere Koordinationszahl in der Ti-Ti-Schale, was auf eine höhere Vernetzung hinweist, die aufgrund der fehlenden Inhibitorwirkung auch plausibel erscheint. Zudem gleicht hier der Ti-O-Abstand wesentlich mehr dem Erwartungswert für Anatas, wodurch die stärkere Vernetzung noch weiter belegt wird.

Die Rücktransformierte der zweiten Schale des calcinierten Produktes ließ sich nicht mit einer einzelnen Ti-Ti-Schale verfeinern. Es musste hier eine zusätzliche Ti-P-Schale mit einem üblichen Ti-P-Abstand von ca. 3.2\AA als Startparameter hinzugenommen werden, wie er z.B. im KTiOPO_4 vorkommt.³⁶ Für die zweite Schale ergaben sich somit folgende Werte:

$S_0^2 =$ [0.994]	N	R[\AA]	$DS^2[\text{\AA}]$	DE_0
Ti-P	2.3	3.244	0.010	5.9
Ti-Ti	1.6	3.598	0.010	14.1

Dies bestätigt zum Teil Ergebnisse, die Navrotsky et al. für calcinierte mesostrukturierte Titandioxidproben aus Röntgenpulverdaten erhalten haben.²⁶ Sie haben bei höher calcinierten Proben (700°C), die ebenfalls mit Dodecylphosphat hergestellt wurden, im Röntgenpulverdiagramm sowohl Reflexe von Anatas als auch von KTiOPQ und $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ gefunden. Bei den hier vorgestellten Produkten führt die Calcination somit zum Teil zur Bildung phosphathaltiger Titanverbindungen. Die Kopfgruppe des Phosphattensids ist in den Mesostrukturen vor der Calcination jedoch nicht in größerem Umfang in der unmittelbaren

³⁶ P. A. Thomas, A. M. Glazer, B. E. Watts, *Acta Cryst.*, **1990**, *46*, 333-343

Nachbarschaft der Titanatome nachzuweisen, ebensowenig, wie eventuell noch vorhandene organische Liganden mit entsprechenden Ti-C-Abständen (2.95\AA).³⁷

4.3.4 SAXS (Small Angle X-ray Scattering)

Mit der Small Angle X-ray Scattering Technik (Röntgenkleinwinkelbeugung) ist man in der Lage, besonders die frühen Stadien des Strukturierungsprozesses in-situ zu verfolgen, ganz im Gegensatz zu den hier bisher vorgestellten ex-situ gemessenen Röntgenpulverdiagrammen der Produkte, nachdem diese entsprechende Aufarbeitungsschritte durchlaufen haben. Mit einer entsprechend starken Röntgenquelle wie der Synchrotronstrahlung und einem ortsempfindlichen Detektor können Reaktionsmischungen in Kapillaren direkt in Transmission vermessen werden, wobei die Reaktionstemperatur durch eine geeignete Heizquelle eingestellt werden kann. Dabei wird die Zeit zwischen Probenpräparation und Messung möglichst gering gehalten (10-20min). Durch diese Untersuchungen sollte geklärt werden, ob zu irgendeinem Zeitpunkt während der Synthese bzw. bei Ansätzen mit unterschiedlichem Tensidgehalt die Anwesenheit einer hexagonalen Phase nachgewiesen werden kann, die eventuell bei der Aufarbeitung oder der vorhergehenden thermischen Beanspruchung verloren geht.

In Abbildung 4.17 sind beispielhafte Röntgenbeugungsdiagramme von Reaktionsmischungen mit 5%, 10%, 40% und 60% Gewichtsanteil des Tensids bei Temperaturen zwischen 20°C und 110°C dargestellt. Neben den sehr breiten Beugungsreflexen in den Diagrammen der Reaktionsmischungen mit 5% und 60% Tensidanteil sind auch Diagramme mit relativ scharfen Reflexen zu finden, z.B. bei 10% und 40% Tensidanteil, ein Zeichen für die jeweilige Güte der Ordnung innerhalb der Mischungen. Während die Diagramme der Mischung mit 40% Tensidanteil eine eindeutig lamellare Anordnung zeigen, ist dies bei allen anderen Tensidkonzentrationen, wieder aufgrund der schlechten Auflösung der Reflexe höherer Ordnung, nicht mehr ohne Zweifel zu behaupten.

³⁷ F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3166-3172

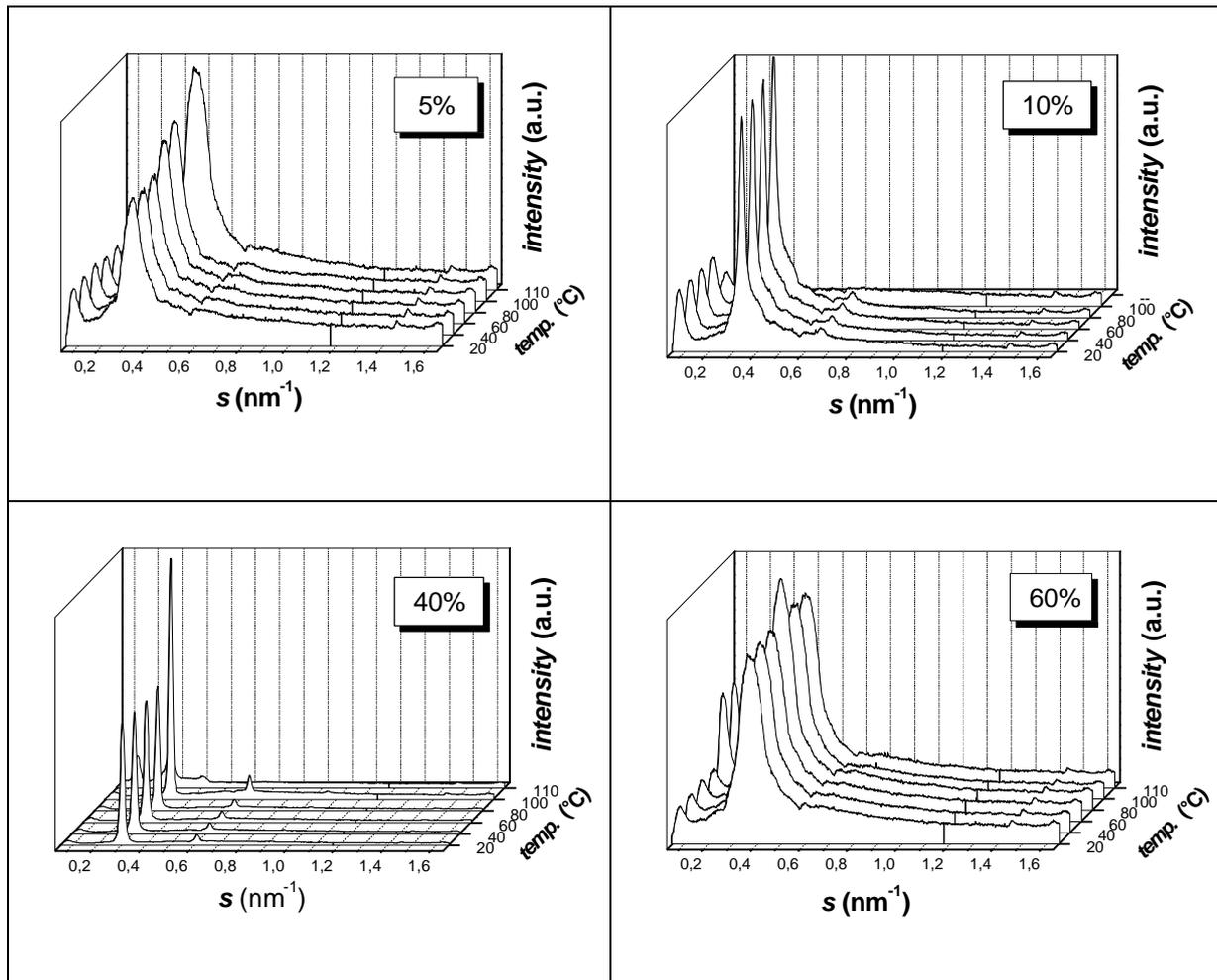


Abbildung 4.17: In situ Röntgenbeugungsdiagramme von Reaktionsmischungen mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen und Reaktionstemperaturen

Die Proben mit 10% Gewichtsanteil zeigen jedoch ein interessantes Tailing des ersten Reflexes zu höheren Beugungswinkeln hin, was für die Anwesenheit bzw. zunehmende Bildung einer zweiten, nicht näher zu bestimmenden Phase oder eine Phasenumwandlung sprechen könnte. Des Weiteren scheint die Temperatur nur eine untergeordnete Rolle bezüglich der Güte der Ordnung zu spielen, da die Intensität und Schärfe der Reflexe sich bei den meisten Ansätzen nicht mehr mit der Temperatur ändert. Ausnahmen bilden die Ansätze mit 5 und 30% Tensidanteil. Hier gibt es immerhin eine mehr oder weniger kontinuierliche Zunahme an Intensität. In der Regel scheint die Strukturierung aber bereits während oder kurz nach der Präparation der Kapillaren fast ganz abgeschlossen zu sein, da die Proben jeweils erst ca. 15 min vor der ersten Messung (diejenige bei 20°C) angesetzt wurden.

Generell liegen die d-Werte der Reaktionsmischungen im Vergleich zu Lösungen des reinen Tensids in Wasser³⁸ sehr viel niedriger, wodurch der Einfluss der Anorganik in solchen Reaktionsmischungen eindrucksvoll manifestiert wird. Zwischen 40°C und 80°C variiert der d-Wert des reinen Tensids in Wasser z. B. von ungefähr 14nm bei einer 10%igen Lösung bis zu ungefähr 4.5nm bei einer 70%igen Lösung, während bei den hier gezeigten Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit mit der Anorganik nur um die 3nm über den Konzentrationsbereich von 5-60% erreicht werden. Allerdings ist auch ohne Anorganik der Einfluss der Temperatur zwischen 20°C und 100°C auf den d-Wert mit ca. 10% prozentual gesehen nur relativ gering.

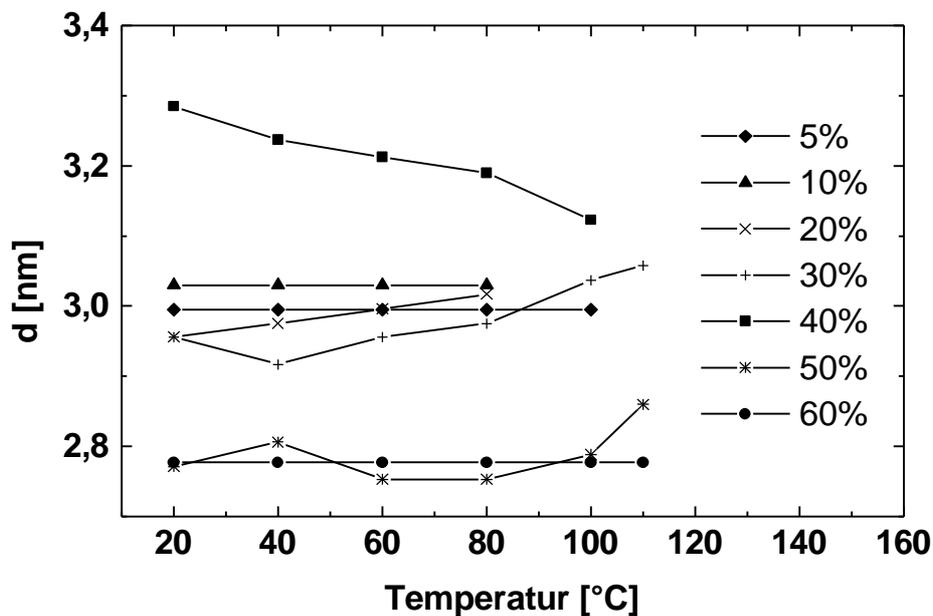


Abbildung 4.18: Diagramm zur Abhängigkeit der d-Werte des ersten Reflexes von der Temperatur für Reaktionsmischungen mit unterschiedlicher Tensidkonzentration

Das Diagramm in Abbildung 4.18 bestätigt diesen Eindruck, da sich die d-Werte des ersten Reflexes für einzelne Reaktionsmischungen mit Erhöhung der Temperatur nur relativ wenig verändern. Die dennoch auftretenden geringen Änderungen zeigen leider auch kein konsistentes Bild, weil mit Erhöhung der Temperatur sowohl Vergrößerung als auch Verkleinerung des d-Wertes ohne erkennbaren Zusammenhang zur Tensidkonzentration auftreten, wodurch eine sinnvolle Interpretation schwer fällt. Weiterhin zeigt sich beim Vergleich der d-Werte bei gleicher Temperatur aber stets steigender Tensidkonzentration kein absolut einheitlicher Trend. Die d-Werte für sehr hohe Tensidkonzentrationen (50%, 60%) scheinen aber vergleichsweise niedrig zu liegen (bei ca. 27,5Å), während bei niedrigeren

³⁸ M. Tiemann, S. S. Funari, G. Rapp, M. Fröba, *EMBL annual report 1998*, EMBL HAMBURG

Konzentrationen ein höherer d -Wert von ca. $30\text{\AA} \pm 1\text{\AA}$ bevorzugt wird. Die Kapillare mit 40% Tensidkonzentration kann möglicherweise ein Ausreißer sein, bei dem die Homogenisation des Ansatzes bei der Präparation unzufriedenstellend war. Eine Erklärung des bei grober Betrachtung festzustellenden Trends im d -Wert kann in einem unterschiedlichen Volumenanteil des Wassers zwischen den Tensidschichten bzw. -micellen liegen. Da die d -Werte jedoch nicht sehr stark von den Werten der getrockneten Rohprodukte abweichen, fällt dieser Effekt nur relativ gering aus.

4.3.5 UV-VIS Spektroskopie

Die UV-VIS Spektroskopie bietet die Möglichkeit, durch Messung von Absorptionsbanden und -kanten Informationen über die elektronische Struktur von Festkörpern zu erhalten. Beim Titandioxid ist vor allem aufgrund seiner photokatalytischen Eigenschaften die Größe der Bandlücke dieses Halbleiters von Interesse.

Die hier vorgestellten mesostrukturierten Verbindungen können einen sogenannten „quantum size“-Effekt zeigen. Durch Veränderung der Teilchengröße in den Bereich des Exitonradius der Elektronen im Festkörper kommt es zur zunehmenden Diskretisierung der Energieniveaus der Elektronen, wobei sich gleichzeitig die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband vergrößert. Bei Messung der Absorptionskante eines Halbleiters macht sich die Verkleinerung der Teilchen letztlich durch eine zunehmende Verschiebung ins Blaue bemerkbar. Da es sich bei unseren Proben um stark streuende Materialien handelt, müssen sie zu diesem Zweck in diffuser Reflexion vermessen werden, wobei die absolute Reflektivität mittels der phänomenologischen Kubelka-Munk-Theorie beschrieben wird.⁹ In der Regel werden zur einwandfreien Bestimmung der absoluten Reflektivität einer Probe simultan Standardverbindungen vermessen (z.B. BaSO_4), welche zusätzlich als Verdünnungsmittel dienen, da eine zu starke Eigenabsorption der Probe die Messung der absoluten Reflektivität verfälschen würde. Für erste qualitative Betrachtungen genügt hier jedoch die Messung der unverdünnten Proben.

OUTSTATION, 1998. 481-482

⁹ J. Klaas, „Diffuse Reflexionsspektroskopie an hochdisperssem Titandioxid in einer Zeolithmatrix“, Dissertation, Universität Bremen, 1995

Abbildung 4.19 zeigt ausgewählte UV-Spektren der hergestellten mesostrukturierten Titandioxid-Phasen. Zum Vergleich sind im oberen Teil der Abbildung die Spektren von nanokristallinem Anatas mit einer Partikelgröße von 4-10 nm und einem titanhaltigem NaY-Zeolithen beigelegt, in welchem die Titanatome oktaedrisch koordiniert und molekulardispers vorliegen. Die hier gezeigte nanokristalline Form weist im Gegensatz zur makroskopischen Form des Anatas (370 nm) eine etwas größere Bandlücke mit einer entsprechend kürzeren Wellenlänge von 364 nm auf (-6 nm). Im molekular dispergierten TiO₂-Oktaeder in NaY hat sich die Blauverschiebung aufgrund der „Clustergröße“ schließlich bis auf 43 nm vergrößert. Die Spektren der mesostrukturierten Proben sind sich alle sehr ähnlich und zeigen mindestens eine ebenso große Blauverschiebung der Absorptionskante wie die nanokristalline Anatasprobe. Bis auf die mit Acetylaceton hergestellten Proben fällt sie zudem meistens etwas größer aus, bis zu einer Differenz von 23 nm im Falle der mit 1,3-Propandiol hergestellten Probe.

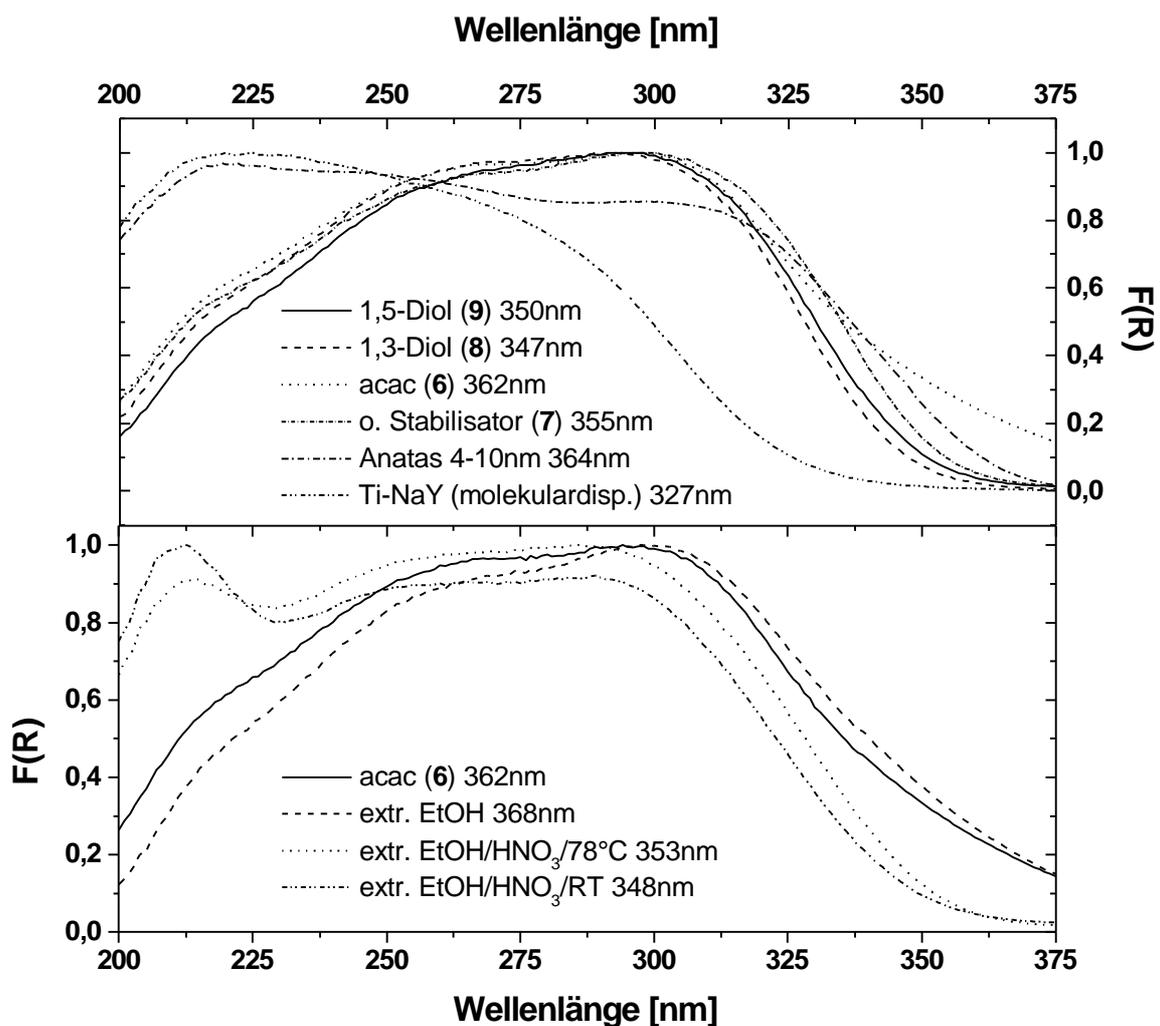


Abbildung 4.19: UV-VIS-Spektren von mesostrukturierten Titandioxiden mit den daraus bestimmten Wellenlängen der dazugehörigen Bandlücke

Dies kann als Hinweis auf den gewünschten Größeneffekt in der elektronischen Struktur dieser Materialien gewertet werden, obwohl sich die Restriktionen bezüglich der Ausdehnung der TiO-Matrix in allen Mesostrukturen nur auf eine Raumdimension beschränkt und nicht wie z.B. bei Kolloiden auf drei. Die Größenordnung der hier verzeichneten Vergrößerung der Bandlücke um bis zu 0.2 eV* entspricht ungefähr dem von anderen Gruppen erzielten Ergebnissen, wobei die Korrelation zur Teilchengröße stets noch kontrovers diskutiert wird.³⁵ Die Verschiebung der Absorptionskante hängt anscheinend oft stärker von der Darstellungsweise der Proben und strukturellen Details, als von der Teilchengröße ab. Die Ergebnisse aus unseren Messungen sind zudem aus einem zweiten Grund mit einer gewissen Skepsis zu betrachten. Der Verlauf der Absorptionskante ist signifikant anders geformt als bei den Vergleichsverbindungen. So ist unterhalb 250 nm stets ein starker Abfall in der Reflektivität zu verzeichnen, welcher, bei den mit Salpetersäure zu Extraktionszwecken behandelten Produkten, teilweise durch eine intensive Bande bei ca. 210 nm aufgefangen wird. Da die Zuordnung der einzelnen Charakteristika in der UV-Absorption von TiQ nicht genau bekannt ist, bleibt ein gewisser Zweifel bezüglich der Aussagekraft der festgestellten Blauverschiebung bestehen. Insbesondere muss man von der Anwesenheit von Phosphatgruppen und noch vorhandenen Teilen der Stabilisatorliganden in der Koordinationssphäre des Titans in diesen Materialien ausgehen mit einem entsprechend großen Einfluß auf die elektronische Struktur. So liegt die Absorptionskante von reinem KTiOPQ zum Beispiel bei 358 nm⁴⁰, wodurch die erreichten Blauverschiebungen, aufgrund der Nähe zu den beobachteten Kantenlagen, mit Vorsicht betrachtet werden müssen.

* direkt aus dem shift der Absorptionskante errechnet ($E = h \cdot \nu$)

⁴⁰ M. T. Anderson, M. L. F. Phillips, M. B. Sinclair, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 248-256

5 Mesostrukturiertes Chrom(III)oxid

5.1 Allgemeines

Von den wichtigsten bekannten Chromoxiden, CrO_3 , Cr_2O_3 und CrO_2 sind die letzten beiden sicher die bedeutendsten Vertreter mit Blick auf den wirtschaftlichen Nutzen. Während Chrom(III)oxid und seine Hydrate als Grünpigmente aus der Farben- und Textilindustrie nicht mehr wegzudenken sind, wurde Chrom(IV)oxid aufgrund seiner hervorragenden ferromagnetischen Eigenschaften in der Herstellung von Magnetbändern für Ton-, Bild- und Datenspeicherungszwecke verwendet. Insbesondere die ferromagnetischen und antiferromagnetischen Eigenschaften von CrO_2 und Cr_2O_3 können bei gezielter Synthese von Materialien mit unterschiedlichen Größenabmessungen im Nanometerbereich interessante magnetische Effekte zeigen. Aus den aufgezeigten Gründen erscheint die Darstellung von mesostrukturierten oder auch mesoporösen Chromoxiden mit maßgeschneiderten Strukturen und Größen im Nanometerbereich als besonders lohnenswert, wobei die entsprechenden Cr^{3+} -Verbindungen wegen ihrer thermodynamischen Stabilität am einfachsten zu verwirklichen sein sollten. So ergeben die meisten Chrom(III)-verbindungen beim Calcinieren als Endprodukt Cr_2O_3 . Auch Verbindungen wie z.B. Chromate und Dichromate, in denen Chrom in höherer Oxidationsstufe vorkommt, bilden mit Reduktionsmitteln oft Chrom(III)oxid. Während Cr_2O_3 die hexagonale Korundstruktur (Al_2O_3) aufweist, nimmt das metallisch leitende CrO_2 eine tetragonale Struktur des Rutiltyps an. Zur Zeit ist nicht zweifelsfrei geklärt, ob Chrom(III)hydroxid, welches eine wichtige Vorstufe auf dem Weg zum Oxid darstellen kann, eine definierte Verbindung ist, oder ob es sich stets um eine Mischung aus mehreren Hydratformen handelt. Verschiedene Arten der Darstellung liefern in den meisten Fällen in der Tat Produkte mit verschiedenen Eigenschaften.¹ Das ausgeprägt vielseitige Hydrolyseverhalten von Chrom(III)verbindungen trägt zudem dazu bei, dieses System als besonders reich an Einflussmöglichkeiten zur Steuerung von Hydrothermalsynthesen anzusehen (s.u.). Die extremen hydrothermalen Synthesebedingungen (250°C-500°C und 50-3000bar), unter denen Chrom(IV)oxid normalerweise hergestellt wird, legen nahe, dass es nur schwer auf direktem Wege zugänglich sein wird. Die Strukturierung von

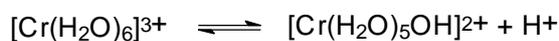
¹ C. L. Rollinson in: J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickinson (Eds.), *Compr. Inorg. Chem.*, **1973**, 3, 623-769, Pergamon Press, Oxford

Chrom(III)oxid im Nanometerbereich könnte durch eine erhöhte Reaktivität einen neuen Weg zur Oxidationsstufe +4 in den Oxiden eröffnen.

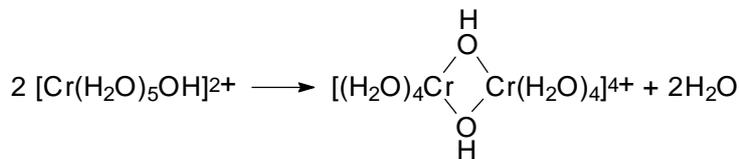
5.2 Hydrolyseverhalten von Chrom(III)-Verbindungen

In wässriger Lösung zeigt Chrom(III) eine sehr starke Tendenz zur Bildung mehrkerniger Komplexe, die in den meisten Fällen kaum umgangen werden kann. Die Größe dieser Komplexe variiert dabei zwischen Dimeren, höheren Oligomeren und Clustern mit kolloidalen Ausmaßen bis hin zum gefällten Chrom(III)hydroxid. Einfache Salze wie die Halogenide, Nitrate oder Sulfate bilden zunächst Aquakomplexe, wobei das Ausmaß dieser Reaktion deutlich von der Koordinationsstärke beteiligter Liganden abhängt. Im Allgemeinen reagieren die entstehenden Aquakomplexe zunächst als Säure. Sowohl Temperaturerhöhung als auch die Zugabe von Basen fördern diese Reaktion (Abbildung 5.1 a). Durch Olationsreaktionen und Oxolationsreaktionen können ähnlich dem Titan (s. Kapitel 4.2) zunehmend mehr Hydroxo- und Oxobrücken gebildet werden (Abbildung 5.1 b,c).

a) saure Reaktion der Aquakomplexe des Cr(III)



b) Olationsreaktionen der Aquakomplexe des Cr(III)



c) Oxolationsreaktionen der Hydroxokomplexe des Cr(III)

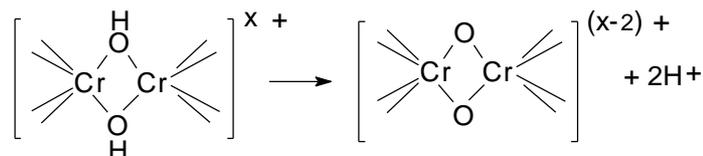


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung relevanter Hydrolysereaktionen von Chrom(III)-Komplexen

Wiederum können auch diese Reaktionen durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. Sind chelatisierende Liganden vorhanden, kann die Oligomerisierung allerdings merklich zurückgedrängt werden. Ist die koordinierende Kraft dieser Liganden groß genug, können nicht nur einfach gebundene, schwache Liganden ersetzt werden, sondern zum Beispiel auch stärker gebundene, verbrückende Hydroxylgruppen, so dass durch vorherige Hydrolyse entstandene Oligomere und Kolloide sogar wieder aufgelöst werden können. Die Fähigkeit in diesem Sinne zu koordinieren nimmt dabei in der folgenden Reihe von Liganden stetig ab¹:



Sowohl Olations- als auch Oxolationsreaktionen lassen sich dabei allerdings nur sehr langsam umkehren und in letzterem Fall bei Bildung ausgedehnter Oxide auch gar nicht.

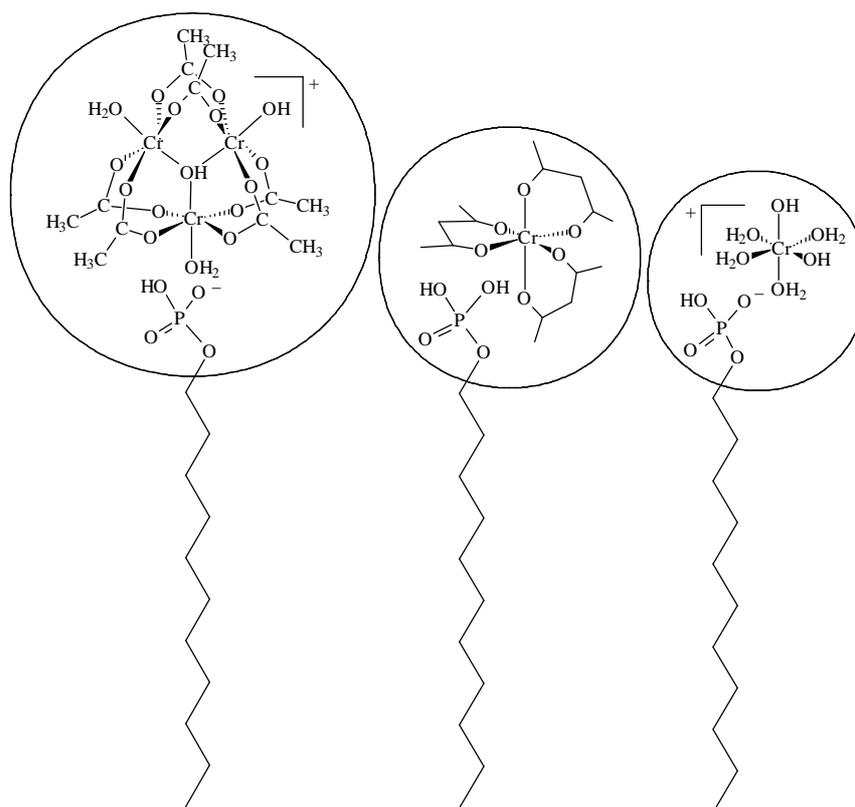


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Raumerfüllung der eingesetzten Precursoren in wässriger Lösung: $\text{Cr}_3(\text{OOCCH}_3)_7(\text{OH})_2$ (links), $\text{Cr}(\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}_3)_3$ (Mitte), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (rechts)

Für die Synthese mesostrukturierter Chromoxide hat dies weitreichende Folgen, insbesondere bei der Auswahl der Precursoren. Es erscheint sinnvoll, das Ligandenspektrum voll auszunutzen, um die besten Bedingungen für eine Strukturierung zu erhalten. Neben dem schwach koordinierenden Nitrat, welches in wässriger Lösung sofort Aquakomplexe bildet, sollen daher das stark koordinierende Acetat und das sehr stark koordinierende Acetylacetonat zum Einsatz kommen. Betrachtet man zudem die Raumerfüllung der einzelnen einzusetzenden Chromkomplexe (Abbildung 5.2), ist zu hoffen, dass durch die unterschiedliche Größe ein gewisser Einfluss auf die Krümmung der Micellenoberflächen während der Synthese erzielt werden kann, so dass auch nichtlamellare Phasen gebildet werden. Da die sonst in der Sol-Gel-Chemie so beliebte Substanzklasse der Alkoxide für das Element Chrom nur schwer zugänglich und handhabbar ist, kann sie hier nur am Rande als sehr spezielle Möglichkeit für eine Strukturierung angesehen werden.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Synthesen

5.3.1.1 Synthesen mit verschiedenen Tensiden

Auch bei der templatgesteuerten Synthese der Chromoxide ist die Wechselwirkung zwischen Precursor und den eingesetzten Templatmolekülen entscheidend für den strukturdirigierenden Effekt. Da die ersten Hydrolyseprodukte von Cr(III), die Aquakomplexe, stets positive Ladungen aufweisen, bieten sich zur Strukturierung Tenside mit anionischen Kopfgruppen oder mit neutralen Kopfgruppen an, welche freie Elektronenpaare aufweisen.

Abbildung 5.3 zeigt Beispiele für Röntgenpulverdiagramme von Rohprodukten, die mit verschiedenen Tensiden und Chrom(III)-acetat erhalten werden können. Augenscheinlich handelt es sich in allen Fällen um recht gut lamellar strukturierte Produkte, deren Röntgenreflexe im Pulver-XRD nicht denen des jeweiligen reinen Tensids entsprechen. Bei näherer Betrachtung stellen sich jedoch alle Tenside bis auf die mono-Dodecylphosphorsäure als ungeeignet heraus.

Während sich das mit dem Amin hergestellte Rohprodukt schon in heißem Wasser wieder auflöst und damit eine ungenügende Kondensation in den Cr/O-Schichten angezeigt wird, reagiert die Carbonsäure zu schnell mit der Chromlösung, so dass nur ein inhomogenes, violettes Gemisch ausfällt, welches sich mit verdünnten Mineralsäuren ebenfalls leicht wieder auflösen lässt. Das Rohprodukt aus der Synthese mit Natriumdodecylphosphat weist eine weiße Farbe auf, was für einen sehr geringen Gehalt an Cr(III)-Ionen spricht, die in der Regel starkfarbig erscheinen. Mit einem kationischen Tensid (CTAB) konnte erwartungsgemäß aufgrund der positiven Ladung der Kopfgruppe keine Mesostruktur erzeugt werden. Die Chrom-Ionen bleiben hier selbst nach hydrothormaler Behandlung in Lösung. Nur mit Dodecylphosphorsäure, deren pK_s-Wert dem der ortho-Phosphorsäure gleicht, ist es möglich, die stark koordinierenden Acetatliganden aus der Koordinationssphäre der Cr³⁺-Ionen zu verdrängen, so dass aus Lösungen des basischen Chrom(III)-acetats (pH=5-6) eine Mesostruktur erhalten werden kann, die zunächst einmal nicht nur aus kleinen, leicht löslichen Einheiten zu bestehen scheint.

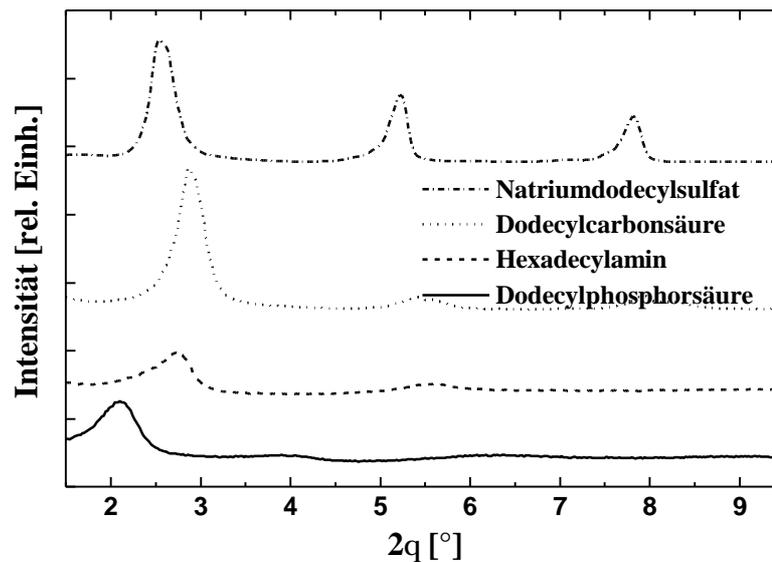


Abbildung 5.3: Röntgenpulverdiagramme von mesostrukturierten Rohprodukten aus der Synthese mit Chrom(III)-acetat und verschiedenen Tensiden

5.3.1.2 Synthesen mit verschiedenen Cr(III)-Quellen

Wird Dodecylphosphorsäure als Tensid in der Synthese eingesetzt, können mit verschiedenen Chrom(III)-Quellen unter ansonsten gleichen Bedingungen sehr unterschiedliche Produkte erhalten werden. Mit Chromnitrat werden sehr gut geordnete lamellare Mesostrukturen erhalten, die jedoch nur in geringer Ausbeute (<10%) anfallen (Abbildung 5.4). In der

Elementaranalyse zeigt sich für diese Produkte ein Cr:Tensid-Verhältnis von ca. 1:5 wodurch ein sehr geringer Chromgehalt zwischen den Tensidschichten manifestiert wird. Das restliche Chrom aus der Synthese verbleibt ungenutzt in Lösung, d.h. die Hydrolyse und Kondensation findet nur unzureichend statt. Ebenfalls in sehr geringer Ausbeute (<5%) fallen mesostrukturierte Produkte an, die mit Chromacetylacetonat hergestellt werden. Der größte Teil des Acetylacetonats wird trotz hydrothormaler Behandlung aufgrund der hohen Stabilität dieses Komplexes unzersetzt zurückgewonnen. Das hier gezeigte Röntgenpulverdiagramm zeigt dabei eine lamellare Phase für die Mesostruktur eines solchen Produktes an. Die Erhöhung des pH-Wertes führt zwar zu einer verstärkten Hydrolyse und Kondensation, jedoch bleibt bei hohen pH-Werten die Bildung von Mesostrukturen aus und es entsteht ein röntgenamorphes Oxyhydroxid.

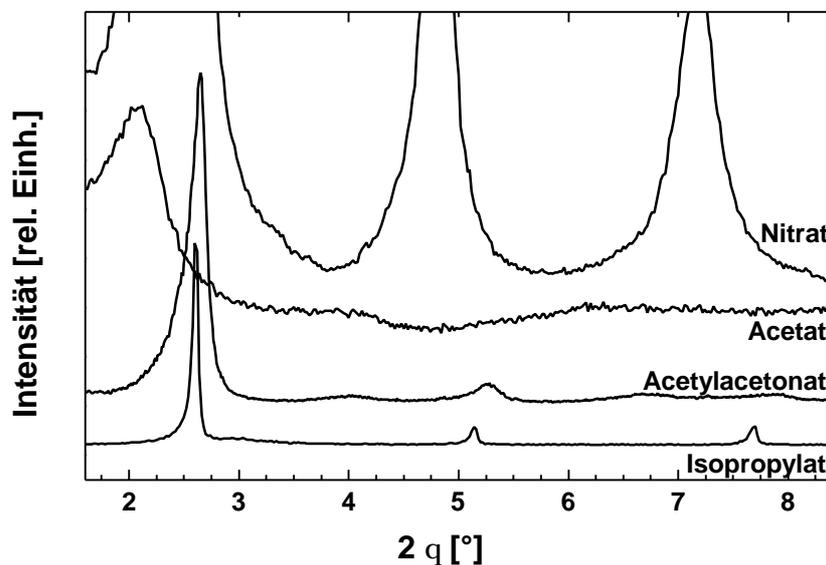


Abbildung 5.4: Röntgenpulverdiagramme von Produkten aus Synthesen mit Dodecylphosphorsäure und verschiedenen Cr(III)-Quellen unter ansonsten gleichen Bedingungen (Cr:DP = 5:1, 80°C, 40h, $c_{DP} = 10\%$)

Nur mit Chromacetat lassen sich Mesostrukturen in größerer Menge und Ausbeute erhalten, die zumindest nach dem P-XRD nicht zweifelsfrei lamellar sind. Nähere Ausführungen zu Synthesen mit dieser Cr^{3+} -Quelle finden sich im folgenden Kapitel. Als weitere Möglichkeit kann das Chromtriisopropylat als Edukt eingesetzt werden. Die hiermit erhaltenen mesostrukturierten, ebenfalls lamellaren Produkte ähneln jedoch sehr stark den Produkten, die mit dem Nitrat und Acetylacetonat hergestellt werden können. Bis auf eine kleine Änderung des d-Wertes sind sie vergleichbar. Daher wurde aufgrund der schlechten Verfügbarkeit und hohen Kosten des Isopropylats von weiteren Untersuchungen mit diesem Edukt abgesehen.

Die Koordinationsstärke der Liganden stellt sich entgegen den Erwartungen nicht als entscheidend für die Strukturierung heraus, da in allen Fällen mesostrukturierte lamellare Phasen erhalten werden. Jedoch liefern sowohl sehr schwach als auch sehr stark koordinierende Liganden (Nitrat/Acetylacetonat) nur sehr geringe Ausbeuten an mesostrukturierten Produkten und damit unzufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Auf die Fragestellung, inwiefern die in den lamellaren Strukturen vorliegenden Chromspezies allerdings zu vernetzten Chromoxid-Netzwerken gehören, wird später unter anderem auch in Kapitel 5.3.4 anhand der Röntgenabsorptionsspektroskopie eingegangen.

5.3.1.3 Synthesen mit Dodecylphosphat und basischem Chrom(III)acetat

Zur näheren Untersuchung der Strukturierungsmöglichkeiten mit dem offensichtlich am besten geeigneten System Dodecylphosphorsäure / basisches Chromacetat sollten verschiedene Syntheseparameter optimiert werden, vor allem im Hinblick auf: 1. eine bessere Ordnung der Mesostruktur, 2. eine eventuell auftretende nichtlamellare Struktur, 3. eine verbesserte Kondensation in den Wänden. Röntgenpulverdiagramme von Produkten, die durch Variation der Reaktionstemperatur und -zeit, der Tensidkonzentration und dem Chrom/Tensid-Verhältnis hergestellt werden können, sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Auf der rechten Seite ist zusätzlich die Entwicklung des d -Wertes des ersten Reflexes in Abhängigkeit von dem jeweils variierten Parameter in einem Diagramm dargestellt.

Die Reaktionstemperatur zeigt nur einen geringfügigen Einfluss auf den d -Wert. Der Ordnungsgrad der Mesostruktur wird aber entscheidend von diesem Parameter bestimmt. Dies ist ersichtlich an der unterschiedlichen Intensität der Reflexe der jeweiligen Produkte. Während bei Raumtemperatur noch fast keine Ordnung zu erkennen ist, durchläuft sie ein Maximum bei 80°C, um dann bei höheren Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels wieder stark abzunehmen. Zusammen mit der Tatsache, dass für diese Proben ein Cr:P Verhältnis von 2.5:1 festgestellt wurde, spricht dies für einen anfänglichen Ligandenaustausch von 1-2 Liganden am dreikernigen Chrom-Komplex des Chrom(III)-acetats (Abbildung 5.6 a,b). Durch die Erhöhung der Temperatur kann es zu einer verstärkten Ausbildung von Phosphatbrücken (Abbildung 5.6 c) und polymeren Spezies kommen, wie sie von Redfern und Salmon im

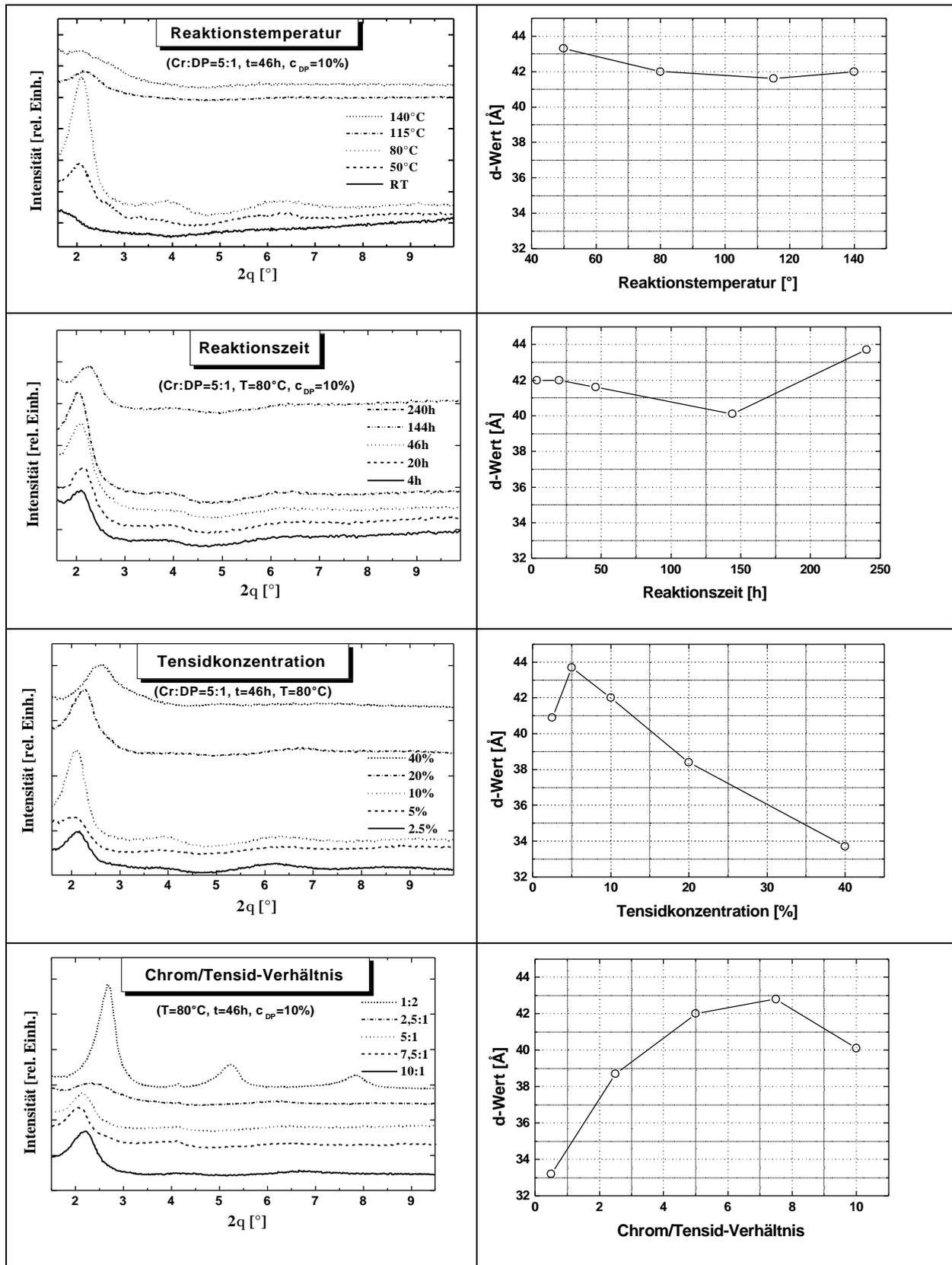


Abbildung 5.5: Vergleichende Darstellung von Röntgenpulverdiagrammen und d-Werten des jeweils ersten Röntgenreflexes von mesostrukturierten Produkten aus der Synthese mit Dodecylphosphorsäure und Chromacetat unter Variation verschiedener Syntheseparameter

System $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ in Form von Kettenbildungen ebenfalls erst bei Temperaturen von 70°C zu verzeichnen waren.² Die zunehmende Verbrückung muss dabei aber keinen Effekt auf den d-Wert ausüben, wohl aber auf den Ordnungsgrad (Abbildung 5.6 d). Bei höheren Temperaturen bricht dann allerdings aufgrund der zunehmenden thermischen Belastung die supramolekulare Ordnung innerhalb der Tensidschichten zusammen.

Bei der so optimierten Reaktionstemperatur zeigt sich im Verlauf der Reaktionsdauer, dass die Grundzüge der Struktur bereits kurz nach Beginn der Umsetzung (4h) vorhanden sind. Die Ordnung durchläuft hiernach ein Maximum bei ca. 2 Tagen Reaktionszeit, was wiederum durch eine zunehmende Vernetzung der Cluster über Phosphatbrücken erklärt werden kann. Bei fortdauernder Reaktion nimmt die Intensität der Reflexe jedoch aufgrund der längeren thermischen Belastung wieder ab. Der d-Wert verändert sich während der beobachteten Reaktionsdauer nur relativ gering mit $42\text{\AA} \pm 2\text{\AA}$.

Stärkere Veränderungen des d-Wertes resultieren beim Einsatz unterschiedlicher Tensidkonzentrationen. Ab einer Konzentration von 5% nimmt der d-Wert nahezu linear von einem relativ hohen Wert von 44\AA um 10\AA auf 34\AA bei einer Konzentration von 40% ab. Die Güte der Ordnung durchläuft allerdings auch hier ein Maximum, das bei ca. 10% liegt. Die Röntgenreflexe der Proben, die mit hohen Tensidkonzentrationen hergestellt wurden, erscheinen sehr breit und Reflexe höherer Ordnung sind nur noch mit Mühe zu erkennen. Elementaranalysen dieser Proben ergeben einen recht geringen Chromgehalt bezogen auf das Chrom/Tensid-Verhältnis, welches für die Synthesen eingesetzt wurde (5:1). Im kleinen Tensidkonzentrationsbereich von 2.5-10% ergibt sich ein Verhältnis von 2-2.5:1, während es im höheren Konzentrationsbereich bei 40% mit ca. 1:1 noch geringer ist. Das restliche Chrom verbleibt ungenutzt in Lösung. Die Abhängigkeit des d-Wertes kann hier durch die geometrische Anordnung der Dreiercluster in den Schichten erklärt werden. Koordiniert nur ein Tensidmolekül an solch einem Cluster, kann dieser aufrecht in die Schicht ragen (Abbildung 5.6 a, b, d), während ein dreifach mit Tensid belegter Cluster nur liegend zum Schichtaufbau beitragen kann (Abbildung 5.7 a, c). Durch einen vermehrten Ligandenaustausch bei hohen Tensidkonzentrationen kann es zum verstärkten Aufbrechen des Clusters und einer daraus resultierenden Störung der Ordnung kommen, die mit einer Intensitätsschwächung der Röntgenreflexe einhergeht. Eine stärkere Krümmung der Tensidschichten kann durch verminderte Packungseffekte in diesen Fällen eventuell vereinfacht werden.

² J. P. Redfern, J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1, 291-297

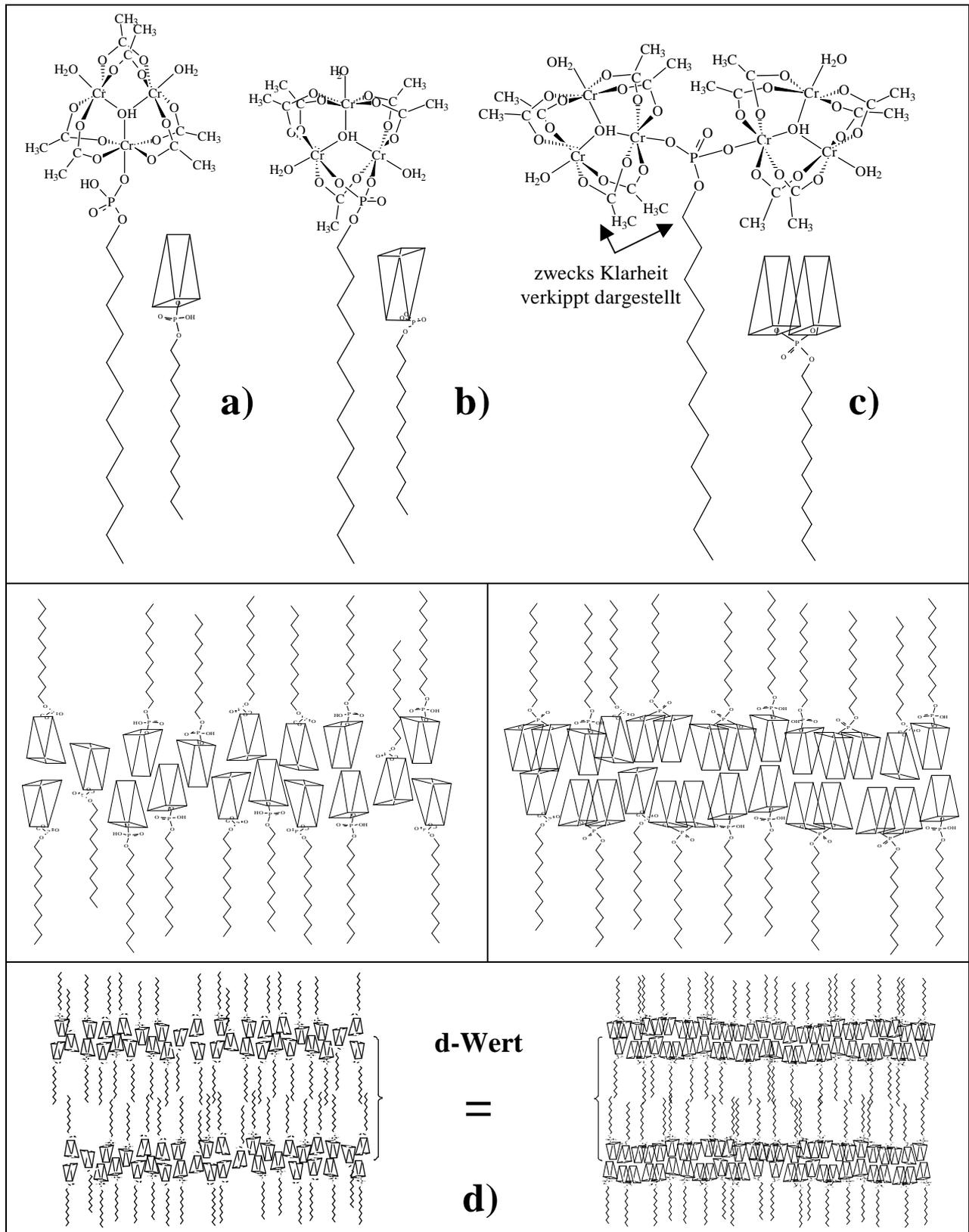


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des Ligandenaustauschs am $C_5(OOCCH_3)_7(OH)_2$ durch die Dodecylphosphorsäure, einfach koordinierend a), chelatisierend b) und Verknüpfung der Cluster durch Bildung von Phosphatbrücken c) und deren mögliche Auswirkung auf die Mesostruktur d) (\triangle = Platzhalter für den acetatverbrückten Dreiercluster)

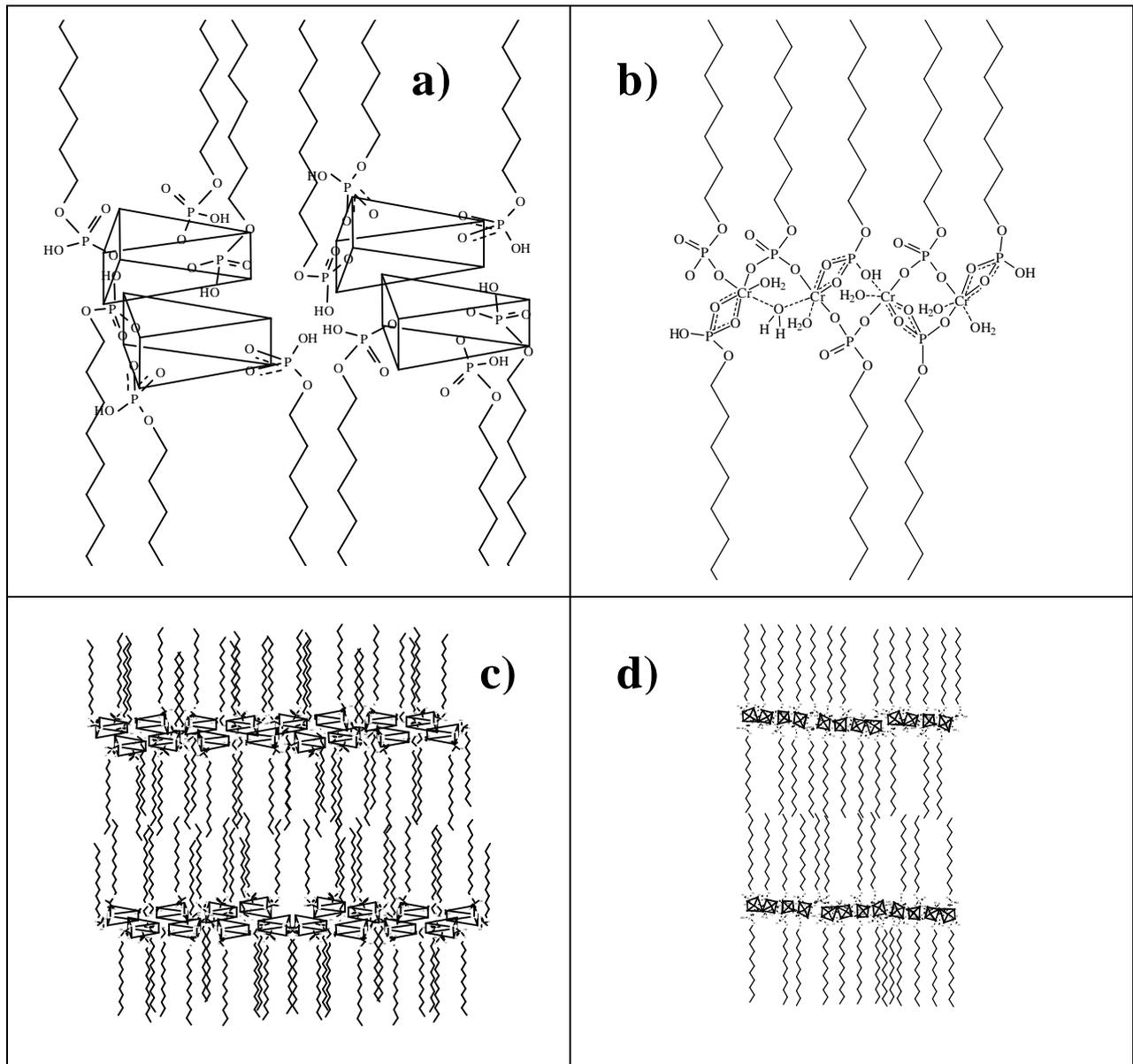


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Auswirkungen auf die Mesostruktur bei einem Ligandenaustausch am Cr bis zu einem Cr/DP-Verhältnis von 1:1 (links) und beim Aufbrechen des Clusters durch verstärkte Phosphatbrückenbildung (rechts)

Bei der so optimierten, günstigsten Tensidkonzentration von 10% zeigen sich mit steigendem Chrom/Tensid-Verhältnis ebenfalls größere Veränderungen im d-Wert. Ist das Verhältnis sehr klein, d.h. der Tensidanteil in der Reaktionsmischung sehr groß, treten sehr gut geordnete lamellare Phasen auf, die laut Elementaranalyse im Produkt das Chrom/Tensid-Verhältnis der Lösung widerspiegeln. Wird das Verhältnis jedoch größer, verringert sich zunächst die Intensität der Reflexe im Röntgenpulverdiagramm, die Ordnung nimmt ab. Der d-Wert wird hingegen größer. Ab einem Cr/DP-Verhältnis von 5:1 steigt der Grad der Ordnung wieder bis zu einem gleichbleibenden Wert. Der d-Wert hingegen durchläuft ein Maximum und sinkt oberhalb von 7,5:1 wieder leicht. Laut Elementaranalyse bleibt der Chromgehalt in diesen

mesostrukturierten Produkten zunehmend mehr hinter dem in der Reaktionslösung vorgelegten Cr/DP-Verhältnis zurück und ähnelt den Werten der Produkte, die in der vorigen Reihe bei geringen Tensidkonzentrationen erhalten wurden (ca. 2-2,5:1). Bei den ausgesprochen gut lamellar strukturierten, tensidreichen Produkten mit geringem d-Wert könnte wiederum der Cluster mit den Acetatbrücken aufgebrochen sein, wobei es gleichzeitig zur verstärkten Phosphatbrückenbildung mit einer entsprechenden Verbesserung der Ordnung kommen kann. Ebenfalls werden hierbei dünnere Schichten zu erwarten sein (Abbildung 5.7 b, d). Für die tensidarmen Produkte gelten an dieser Stelle dieselben Ausführungen, wie für die bei geringen Tensidkonzentrationen zuvor vorgestellten Produkte.

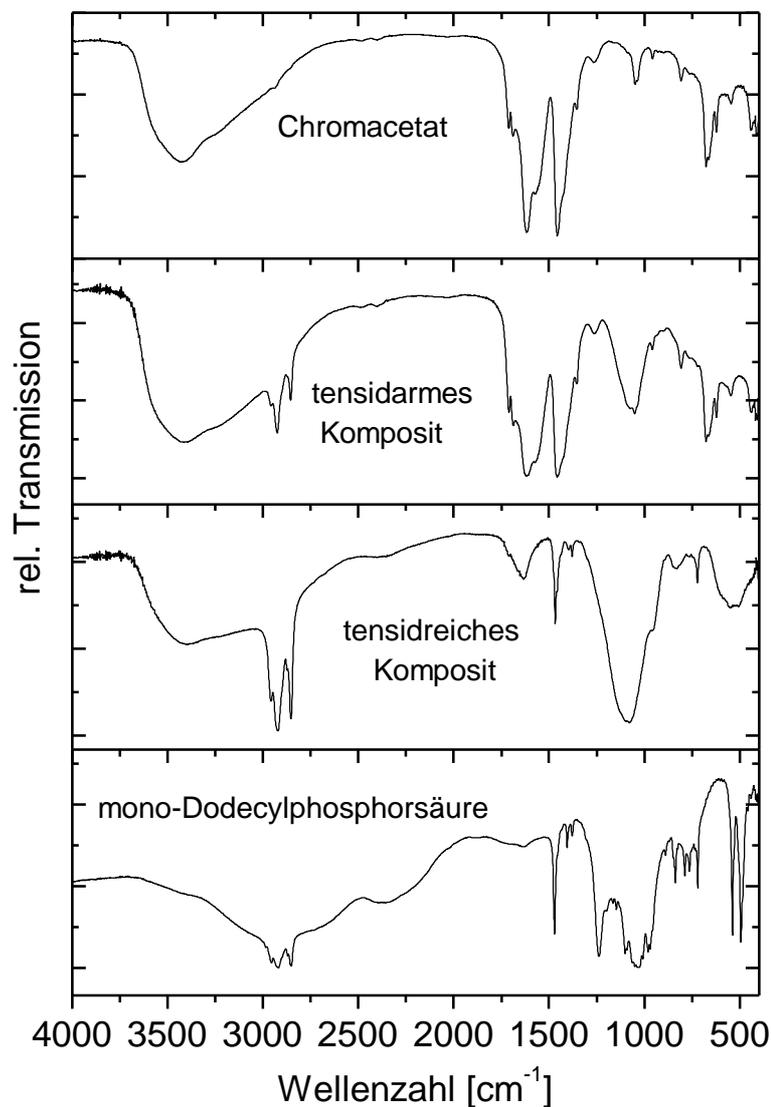


Abbildung 5.8: IR-Spektren von Chrom(III)-acetat, Dodecylphosphorsäure und je einem repräsentativen tensidarmen und tensidreichen Produkt

Die IR-Spektroskopie bestätigt die Vermutung der vermehrten Acetatabspaltung in den tensidreichen Kompositen, da in ihren Spektren die typischen Schwingungsbanden der

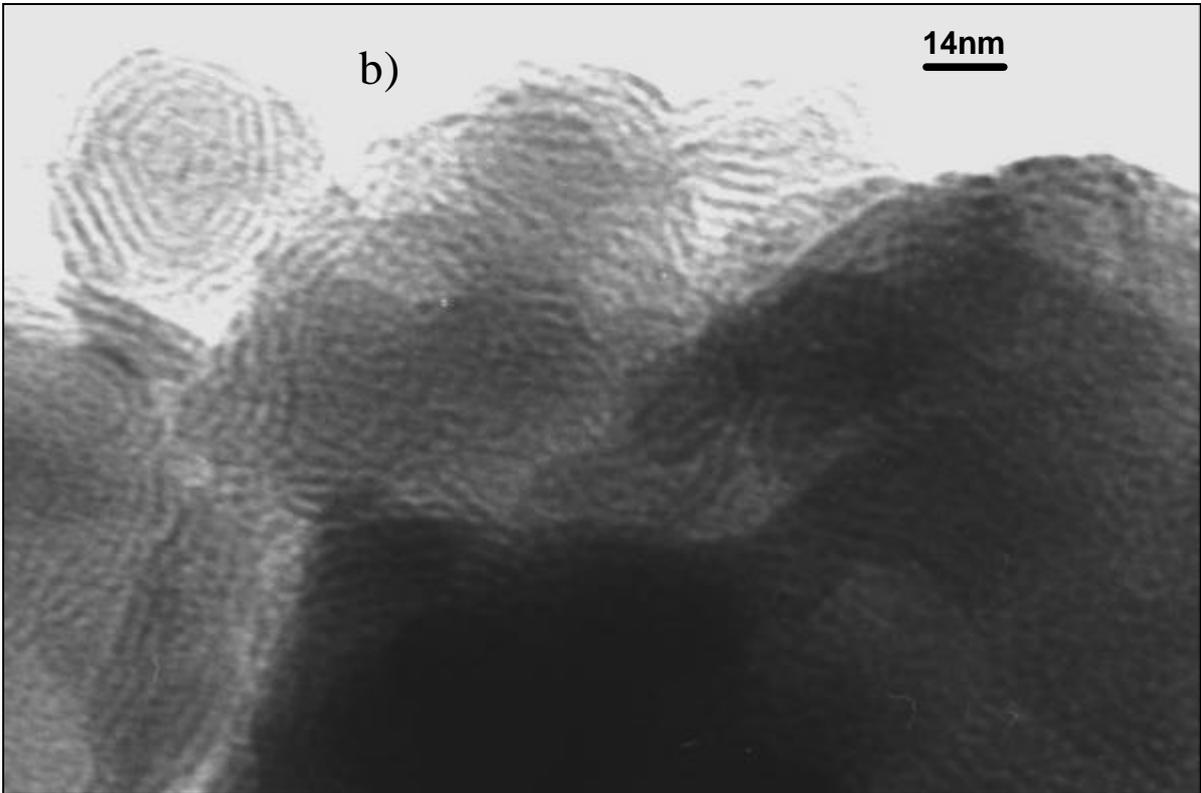
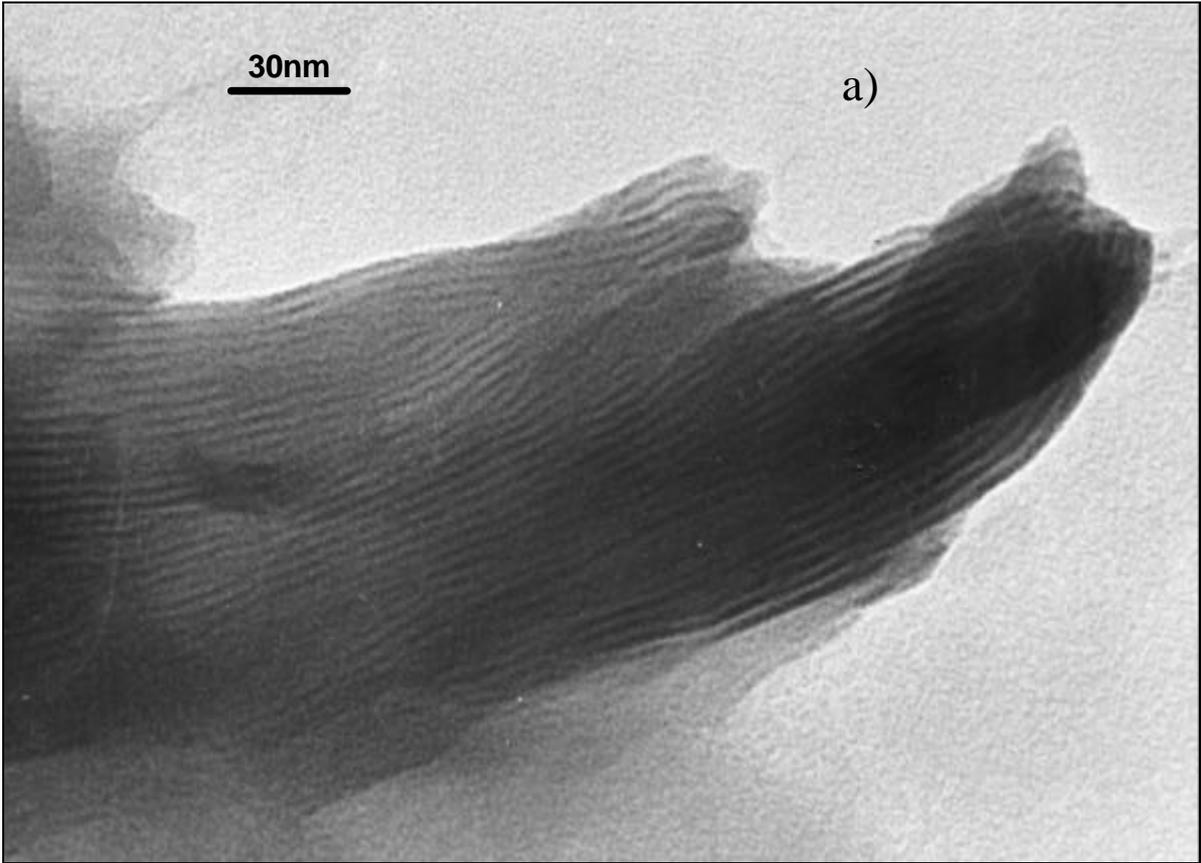
Carboxylgruppen innerhalb des Dreierclusters³ bei $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$ 1454cm^{-1} und $\nu_{\text{asym}}(\text{OCO})$ 1610cm^{-1} nur noch sehr schwach auftreten, während in den tensidarmen Produkten die Carboxylschwingungen nahezu unverändert zum reinen Chrom(III)-acetat zu beobachten sind. Genau gegenläufig ist der Trend bei der Phosphatbande (1052cm^{-1}), welche in den tensidreichen Produkten sehr intensiv und in den tensidarmen relativ schwach zu sehen ist. Zudem erscheint sie in den Kompositen sehr breit und zeigt keinerlei Aufspaltung mehr, wie sie in der freien Alkylphosphorsäure noch zu sehen ist. Weiterhin ist die scharfe Bande bei 1265cm^{-1} , die der P=O-Doppelbindung zuzuordnen ist⁴, in den Kompositen nicht mehr einzeln zu differenzieren. Durch beide Phänomene wird eine stärkere Vernetzung der Phosphatgruppen dokumentiert.

5.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie lässt sich der lamellare Charakter der Produkte weitgehend bestätigen. In den meisten Proben kommen mehrere der hier im Folgenden vorgestellten charakteristischen Formen gleichzeitig vor. Eine Quantifizierung im Sinne von absoluten Anteilen ist allerdings nicht möglich. Es können bestenfalls qualitative Aussagen getroffen werden, wobei die gezeigten Ausschnitte als möglichst repräsentativ gewählt wurden. Es finden sich neben Proben mit großen, ausgeprägt gut lamellar strukturierten Bereichen (Abbildung 5.9 a) auch andere, in denen sich der größte Teil der Probe aus strukturierten Bereichen mit kleineren Domänen zusammensetzt (Abbildung 5.9 b). In einigen Proben, die bei höheren Tensidkonzentrationen hergestellt wurden, ist eine verstärkte Bildung gekrümmter Formen bis hin zum zwiebelartigen Aufbau einzelner Teilchen zu beobachten (Abbildung 5.9 c), welche sich hier aus den in 5.3.1.3 besprochenen Gründen verstärkt bilden. Teilweise sind auch Bereiche zu erkennen, die den sogenannten schwammartigen Silica-Phasen ähneln. Besonders hoch ist der Anteil dieser Strukturen in Proben, welche mit Basenzugabe hergestellt wurden (Abbildung 5.9 d).

³ M. K. Johnson, D. B. Powell, R. D. Cannon, *Spectrochimica Acta*, **1981**, 37A, 995-1006

⁴ K. Nakamoto, „Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds“, Wiley, New York, **1978**, 3. Aufl., 172-173



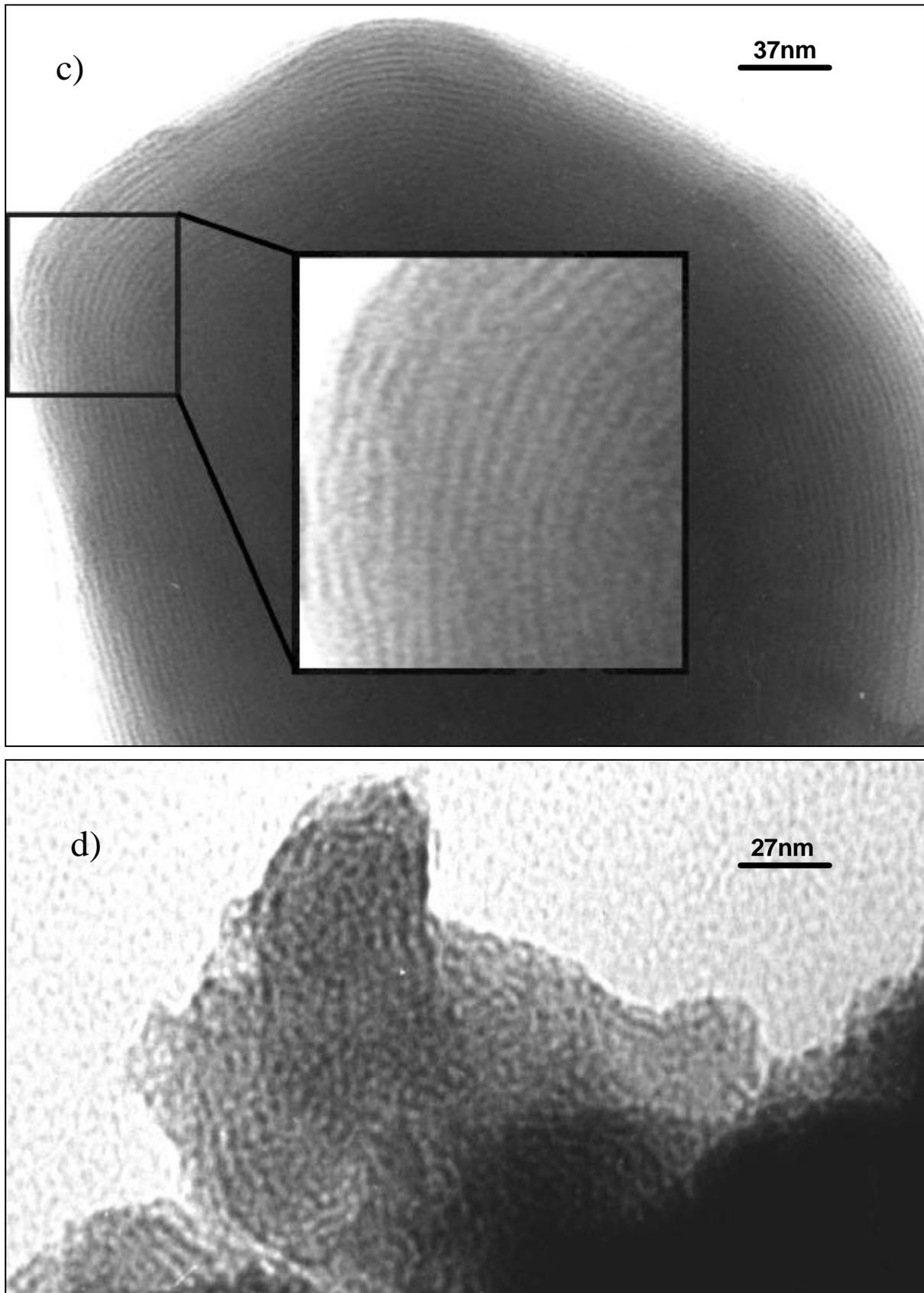


Abbildung 5.9: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von mesostrukturierten Chrom(III)-Kompositverbindungen: a) tensidarm (**17**), b) mit hoher Tensidkonzentration hergestellt 40% (**18**), c) siehe b), d) mit KOH hergestellt (**12**)

5.3.3 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Beurteilung der thermochemischen Reaktivität dargestellter, mesostrukturierter Phasen wurden thermoanalytische Untersuchungen mittels einer gekoppelten TG/DTA/MS-Anlage durchgeführt. Hierbei wird in einer Thermowaage beim Durchlaufen eines Temperaturprogrammes neben einem thermogravimetrischen Signal (TG) simultan ein differentielles thermoanalytisches Signal (DTA) aufgezeichnet, welches Wärmeeffekte in der Probe in Relation zu einer inerten Referenz detektiert. Zudem können freiwerdende Reaktionsgase über ein nachgeschaltetes Kapillarkopplungssystem einem Massenspektrometer zugeführt und somit qualitativ identifiziert werden (MS). Eine quantitative Detektion ist aus mehreren technischen Gründen leider nahezu undurchführbar.

Durch Vergleiche der erhaltenen Daten der mesostrukturierten Verbindungen mit denen der jeweiligen Edukte lassen sich teilweise Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkung zwischen Anorganik und Tensidmolekülen innerhalb der Mesostruktur ziehen und es ergeben sich bezüglich der Zusammensetzung der Proben ergänzende Informationen zu den elementaranalytischen Ergebnissen. Die Zersetzungen in der Thermowaage stellen aber zugleich immer eine Eignungsprüfung der mesostrukturierten Substanzen für die Herstellung poröser Materialien dar.

Die Zersetzung von Chrom(III)-acetat (Abbildung 5.10) zeigt einen klaren zweistufigen Verlauf. In der ersten Stufe 50°-300°C verliert es in einem endothermen Trocknungsvorgang in geringfügigem Maße (<10%) Wasser. Erkennbar ist dies an den Massensignalen 17 und 18 des Massenspektrometers, welche den Ionen OH^+ und H_2O^+ zugeordnet werden können. Über einen relativ kleinen Temperaturbereich von 300°-450°C findet daraufhin eine vollständige, stark exotherme Zersetzung zum Chrom(III)oxid statt, während derer vor allem Kohlendioxid frei wird, erkennbar an den Massen $M=12, 44$ (C^+ , CO_2^+). Höhere Kohlenwasserstoffanteile, so z.B. C_2 - oder C_3 -Fragmente ($M=25, 26, 41$ / C_2H^+ , C_2H_2^+ , C_3H_5^+), treten erwartungsgemäß kaum auf.

Die TG/DTA/MS-Messung eines tensidarmen, aus Chrom(III)-acetat hergestellten, mesostrukturierten Produktes (Abbildung 5.10) zeigt dagegen einen komplizierteren Zersetzungsverlauf. Hier handelt es sich mindestens um einen dreistufigen Prozess, bei dem die einzelnen Stufen nicht klar voneinander zu trennen sind. Auch hier erscheint zunächst ein endothermer Vorgang, bei dem das Produkt dehydratisiert. Mit 20% Massenverlust ist der Wasseranteil allerdings beträchtlich. Schon ab 180°C wird dieser Prozess aber von einer exothermen Zersetzung abgelöst, in deren Verlauf neben wenig Wasser hauptsächlich

Kohlenwasserstofffragmente frei werden. Ab 300°C wird CO₂ vermehrt als Zersetzungsprodukt gebildet und übernimmt ab 350°C die Rolle des Hauptreaktionsgases. Andere Kohlenstofffragmente werden ab dieser Temperatur nicht mehr gebildet. Die Endtemperatur der Zersetzung liegt mit ca. 500°C geringfügig höher als beim reinen Chrom(III)-acetat.

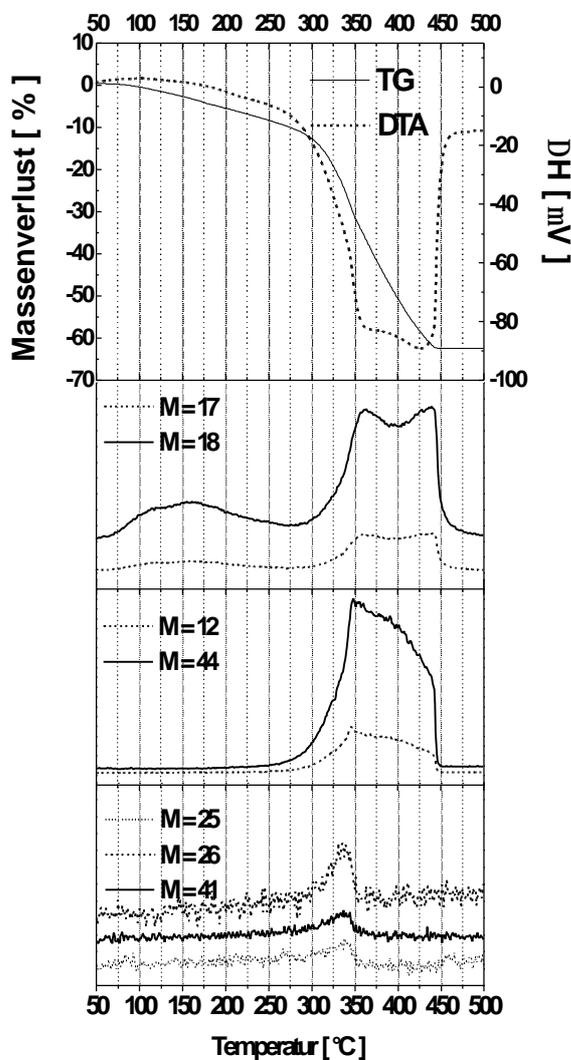


Abbildung 5.10: TG/DTA/MS-Diagramm von Chrom(III)-acetat

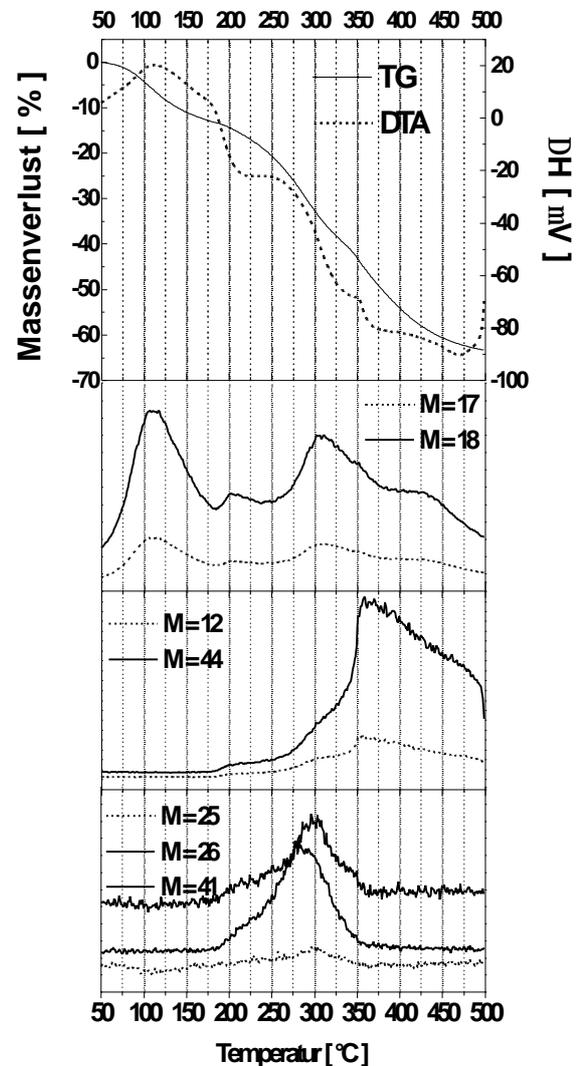


Abbildung 5.11: TG/DTA/MS-Diagramm eines tensidarmen, mesostrukturierten Produktes (Reaktionsbedingungen: 2d, 80°C, c_{DP} = 10%, Cr:T=5:1; EA: Cr:P=2.4:1)

Die Zersetzung eines tensidreichen Produktes verläuft dagegen in besser definierten Stufen ab (Abbildung 5.12). Nach einer sehr kleinen Trocknungsstufe (<5%) beginnt ab 150°C eine dreigeteilte, exotherme Zersetzung. Vor allem am DTA-Signal ist die sehr kleine erste Stufe zu erkennen. In der darauffolgenden, nicht klar von der ersten zu trennenden, stark exothermen zweiten Stufe werden sowohl Wasser als auch Kohlendioxid und andere Kohlenwasserstoffe frei. Schon bei 275°C ist diese Stufe mit 50% Massenverlust abgeschlossen. Darauf folgt noch eine weitere Stufe mit 10% Massenverlust, im Zuge derer nur noch Kohlendioxid frei wird, die

allerdings erst nach weiteren 200°C bei 475°C abgeschlossen ist. Insgesamt zeichnet sich diese Zersetzung durch bemerkenswert scharfe TG-Stufen, DTA-Peaks und Massensignale aus. Der Verlauf ähnelt mehr der Zersetzung des reinen Tensids, wie er in (Abbildung 5.13) dargestellt ist.

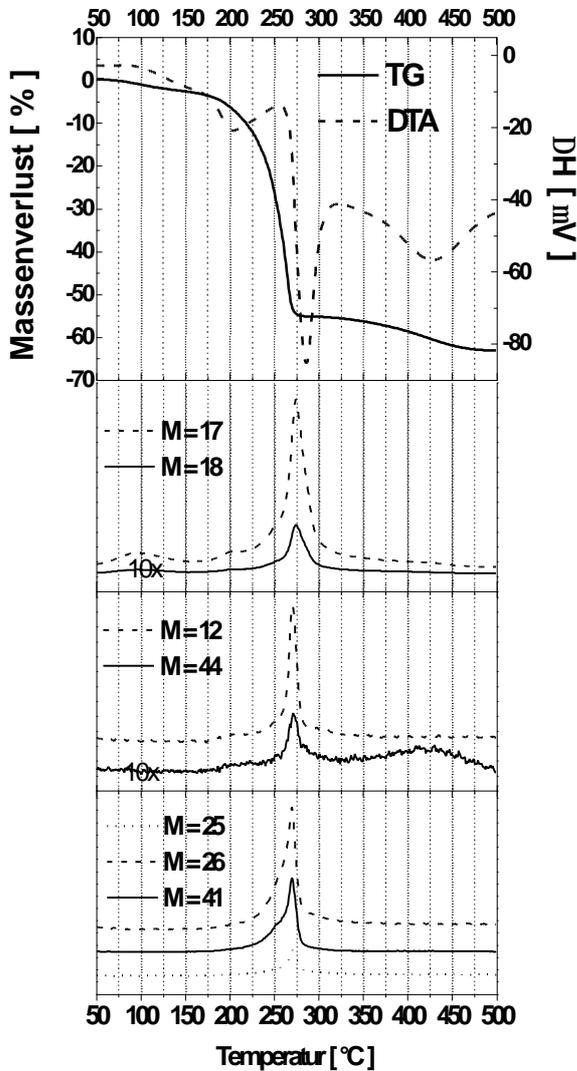


Abbildung 5.12: TG/DTA/MS-Diagramm eines tensidreichen, mesostrukturierten Produktes (Reaktionsbedingungen: 2d, 80°C, cDP =10%, Cr:T=1:2; EA: Cr:P=1:2)

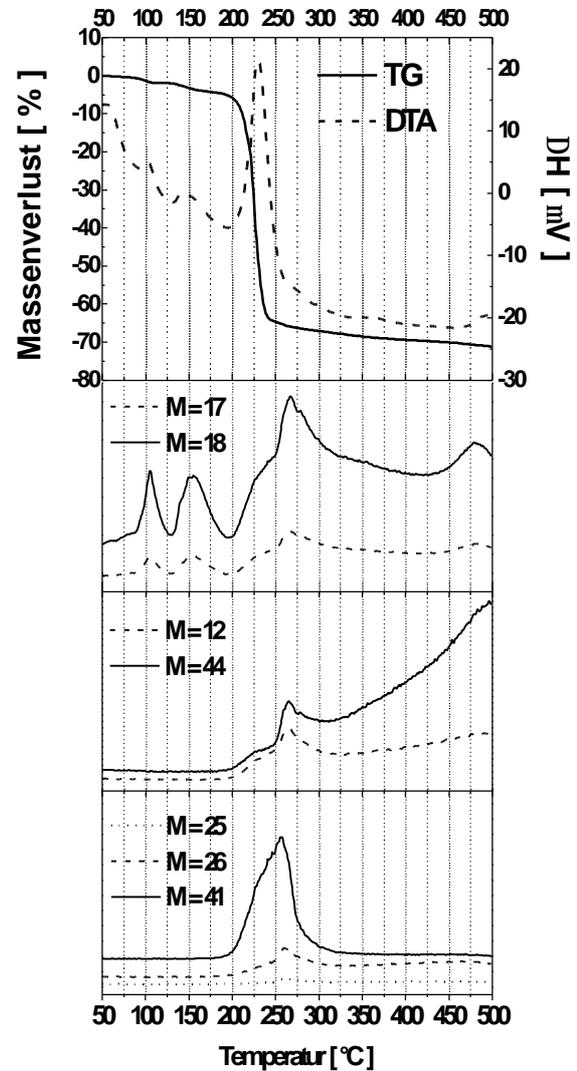


Abbildung 5.13: TG/DTA/MS-Diagramm von Dodecylphosphorsäure

Bei der Dodecylphosphorsäure tritt nach zwei anfänglichen sehr kleinen endothermen Trocknungsstufen mit der Stufe des größten Massenverlustes ebenfalls ein endothermer Prozess auf, der als Verdampfungsvorgang interpretiert werden kann. Damit ist er von der Zersetzung des tensidreichen, mesostrukturierten Produktes absolut verschieden. Ein Teil des Tensides scheint allerdings zu verkoken, so dass in einer nachfolgenden Zersetzungsstufe bis 650°C (-10%, nicht mehr abgebildet) hauptsächlich Kohlendioxid frei wird.

Da die Gesamtmassenabnahmen bis 500°C bei allen untersuchten mesostrukturierten Proben und den Edukten Dodecylphosphorsäure und Chromacetat sehr ähnlich ist, können keine unmittelbaren Rückschlüsse auf den Chromgehalt oder das Chrom/Tensid-Verhältnis gezogen werden. In Anbetracht des tatsächlich unterschiedlichen Chrom/Tensid-Verhältnisses der Proben, welches aus der Elementaranalyse erhältlich ist, kann somit kein Hinweis über den Fortschritt bzw. Nicht-Fortschritt von Hydrolyse und Kondensation der Anorganik aus der Thermoanalyse gewonnen werden. Allein der generelle Verlauf der TG-Kurven lässt Interpretationen bezüglich der Natur der mesostrukturierten Verbindungen zu. Diese können jedoch nicht über eine qualitative Betrachtung hinausgehen.

Bei der tensidreichen, mesostrukturierten Phase (Abbildung 5.10) spiegelt die frühe Zersetzung den Verlauf des reinen Tensides annähernd wieder. Anstatt aber, wie beim reinen Tensid unzersetzt in die Gasphase überzugehen, findet ein exothermer Verbrennungsvorgang statt, der dafür spricht, dass die Dodecylphosphorsäure durch das Chrom stärker gebunden und damit nicht mehr flüchtig ist. Durch den erhöhten organischen Anteil in der Mesostruktur findet schon bei niedriger Temperatur (ca. 250°C) ein zügiger Abbrand statt, der möglicherweise auch durch die Anwesenheit des Chroms katalysiert wird. Das Auftreten des beträchtlichen CO₂-Signals im Massenspektrometer kann ebenfalls als Hinweis für eine vollständigere Verbrennung gelten, obwohl auch verdampftes, reines Tensid ein CO₂-Signal hervorruft.

Die tensidarme, mesostrukturierte Phase hingegen zeigt einen sehr langwierigen Verbrennungsverlauf, der für mehrere überlagerte Prozesse spricht. Zunächst scheint bei niedrigeren Temperaturen (200°-325°C) das Tensid zu verbrennen, erkennbar an erhöhten MS-Signalen der Kohlenwasserstofffragmente, woraufhin dann am Chrom verbliebene Acetat-Gruppen ab 325°C verstärkt abbrennen, was ein Vergleich mit der Zersetzung des reinen Chrom(III)-acetats klar zeigt. Der höhere Wassergehalt dieser lamellaren Phase legt die Vermutung nahe, dass dieses sich zum größten Teil in der anorganischen Schicht befindet und zu deren Aufweitung beiträgt. Somit kann es zusätzlich zu den in 5.3.1.3 beschriebenen geometrischen Gründen, die aus einer unterschiedlichen Ligandensubstitution resultieren, auch zum Auftreten unterschiedlicher d-Werte bei einem variierenden Wassergehalt kommen. Eine systematische Untersuchung dieses Phänomens wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

Während Chrom(III)-acetat bei der Calcinierung Cr_2O_3 liefert, ergeben alle mesostrukturierten Phasen unter Verlust der Mesostruktur röntgenamorphe Produkte. Dies ist wiederum ein Hinweis auf lamellare Phasen. Physisorptionsmessungen an ausgewählten Proben ergeben BET-Oberflächen von unter 50m²/g, vergleichbar mit nichtporösen Festkörpern.

5.3.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

5.3.4.1 XANES

Die Röntgenabsorptionsspektren der mesostrukturierten Komposite zeigen in der XANES-Region der Cr-K-Kante nur sehr geringfügige Unterschiede. Während bei den Referenzverbindungen Kaliumchromat und Chrom(III)oxid (Abbildung 5.14) aufgrund ihrer hohen Kristallinität stark ausgeprägte und gut aufgelöste Banden zu beobachten sind, zeigen sowohl das reine Chromacetat als auch alle Komposite (Abbildung 5.14/Abbildung 5.15) nur sehr verschmierte und gedämpfte Merkmale, welche auf einen hohen Grad von struktureller Unordnung hinweisen. Als einzigen Unterschied des Chromacetats zu den Kompositen und damit auch als Hinweis auf eine chemische Veränderung wird die sehr breite erste Bande der XANES aufgespalten.

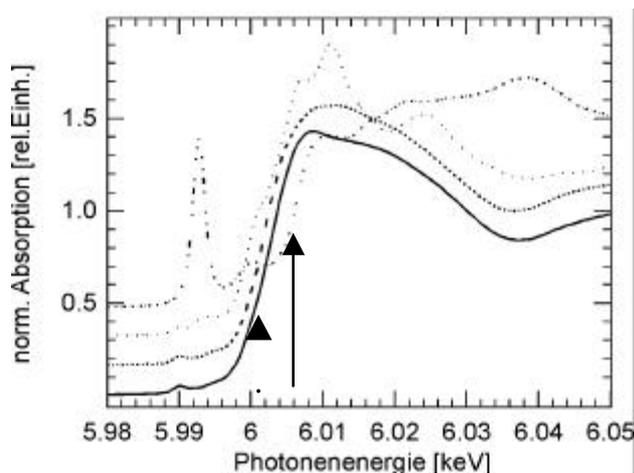


Abbildung 5.14: Cr-K-XANES von K_2CrO_4 (Punkte/Striche), Cr_2O_3 (Punkte), Chromacetat (Striche), Komposit - 240h/80°C (Linie)

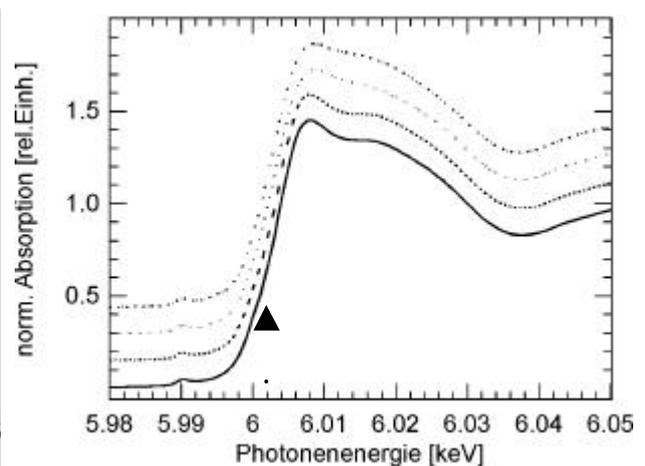


Abbildung 5.15: Cr-K-XANES von verschiedenen Kompositen: 240h/80°C (Punkte/Striche), 40h/140°C (Punkte), nachbehandelt mit $H_2O_2/3\%$ (Striche), nachbehandelt mit $H_2O_2/15\%$ (Linie)

Anhand des Kaliumchromats lässt sich sehr gut der Einfluss der Oxidationsstufe auf die Kantenlage verdeutlichen. Im Gegensatz zum K_2CrO_4 mit der Oxidationsstufe +VI (Pfeil/durchgezogen) ist die Kante beim Cr_2O_3 mit der Oxidationsstufe +III (Pfeil/gepunktet) um ca. 5 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Zudem ist beim Kaliumchromat aufgrund der tetraedrischen, nicht inversionssymmetrischen Koordinationsgeometrie ein sehr intensiver Vorkantenpeak zu beobachten. Die restlichen hier untersuchten Chromverbindungen der Oxidationsstufe +III weisen eine vergleichbare Verschiebung der Kante auf, die sich auch bei der Nachbehandlung mit oxidierenden Agentien nicht merklich ändert. Als einzige Veränderung zeigt

sich bei dieser Art der Nachbehandlung eine kleine Zunahme an Intensität bei der weißen Linie, die für eine teilweise Oxidation sprechen könnte, da hiermit eine erhöhte Anzahl an unbesetzten Zustände in Kantennähe verbunden ist.

5.3.4.2 EXAFS

Anhand von EXAFS-Untersuchungen an der Cr-K-Kante soll die Vernetzung innerhalb der anorganischen Schichten der Mesostrukturen beurteilt werden. Hierzu wurden zunächst die Referenzverbindungen Chrom(III)oxid (Cr_2O_3), Kaliumchromat (K_2CrO_4) und Chrom(III)-acetat ($\text{Cr}_3(\text{OOCCH}_3)_7(\text{OH})_2$) vermessen und ihre Daten analysiert. Über die Fouriertransformation der $\chi(k) \cdot k^3$, die anschließende Rücktransformation der einzelnen Schalen und die Anwendung von Least-Squares-Fits an diesen Rücktransformierten lassen sich hier die Strukturparameter der drei Verbindungen gut extrahieren (Abbildung 5.16). Wie bei Referenzverbindungen üblich, wurden hierzu theoretische Koordinationszahlen, Bindungsabstände, Streuamplituden und Phasenverschiebungen mit Hilfe von Strukturdaten aus Einkristallröntgenuntersuchungen mit den Programmen Atoms und Feff berechnet und dann als Startparameter für die Least-Squares-Fits verwendet. Die erhaltenen numerischen Ergebnisse für die Strukturdaten (Tabelle 5.1) stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten dieser Verbindungen überein.

Beim Vergleich der $FT\chi(k) \cdot k^3$ von verschiedenen Kompositen, die bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen synthetisiert wurden (Abbildung 5.17), mit denen der Referenzverbindungen fällt zunächst die große Ähnlichkeit mit dem Chromacetat auf. Die numerischen Ergebnisse der Least-Squares-Fits der Rücktransformierten der ersten Schale zeigen auch keine signifikanten Unterschiede in den Werten, welche auf eventuelle Verzerrungen in der ersten Koordinationssphäre bei den mesostrukturierten Proben hinweisen könnten (Tabelle 5.2). Bei sorgfältiger Betrachtung (Abbildung 5.18) gleicht aber nur das bei Raumtemperatur hergestellte mesostrukturierte Produkt dem Chromacetat nahezu vollständig. Bei erhöhten Synthesetemperaturen verschiebt sich die zweite Schale bei Werten von ca. $2,9\text{\AA}$ für den nichtphasenkorrigierten Abstand in der FT zu etwas niedrigeren R-Werten und eine dritte Schale bei ca. $3,4\text{\AA}$ tritt auf. Noch deutlicher wird dieser Effekt bei der Betrachtung der Rücktransformierten über diese beiden Schalen (Abbildung 5.18). Die bei Raumtemperatur

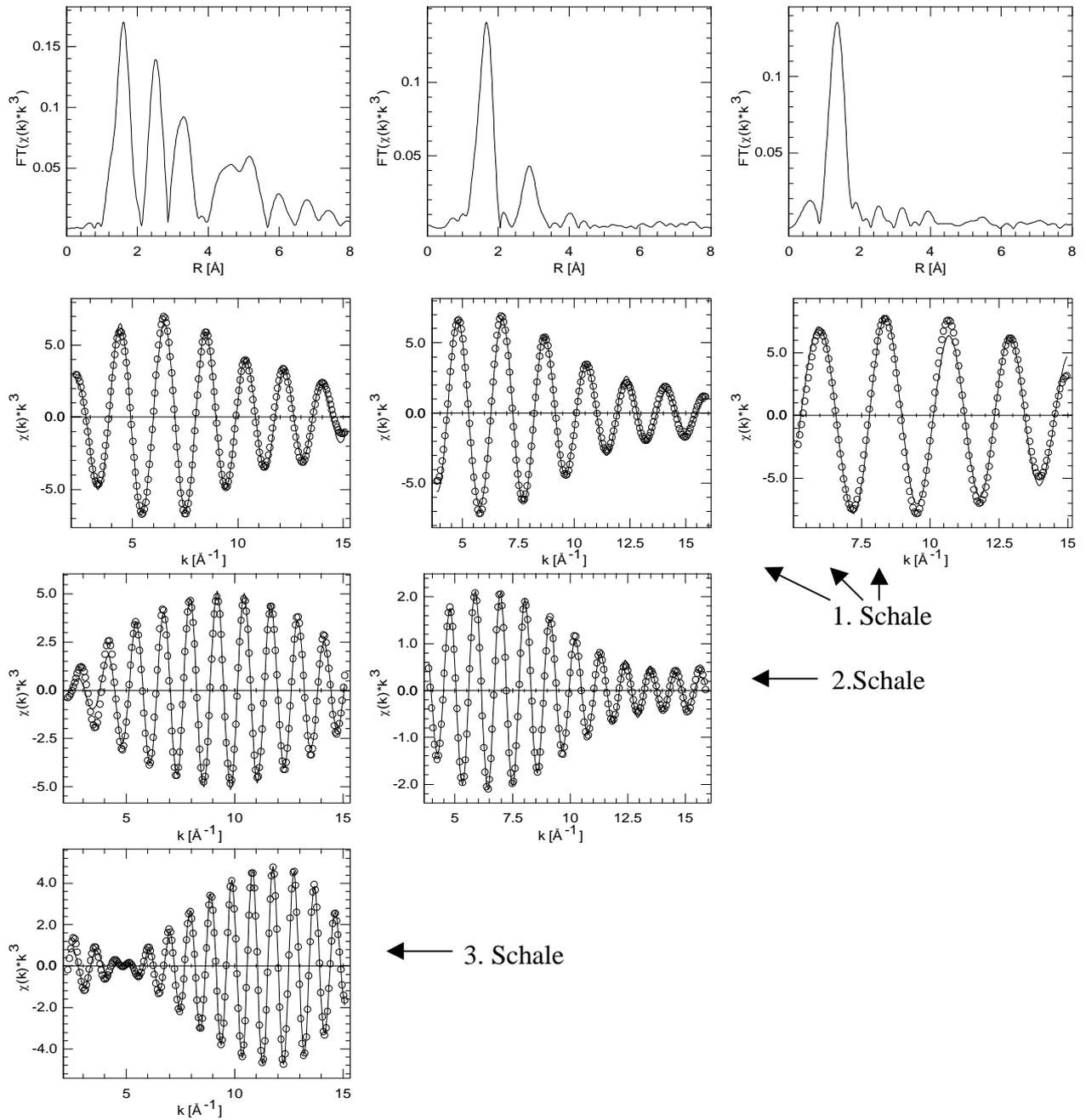


Abbildung 5.16: Fourier-Transformierte der $\chi(k)*k^3$ der Cr-K-Kante und Least-Squares-Fits der Rücktransformierten der ersten, zweiten und dritten Schale für Cr_2O_3 (links), $\text{Cr}_3(\text{OOCCH}_3)_7(\text{OH})_2$ (Mitte) und K_2CrO_4 (rechts)

hergestellte Probe lässt sich noch sehr gut mit den drei Schalen des Chrom(III)-acetats - Cr-C / Cr-Cr / Cr-O – anfitzen. Für die weiteren Produkte ab Synthesetemperaturen von 80°C muss stets ein zweiter Cr-Cr-Abstand von ca. 3.65\AA und teilweise eine weitere Cr-O Schale bei ca. 3.75\AA zusätzlich mit angepasst werden muss, um den Least-Squares-Fit zu verbessern (Tabelle 5.3).

1.Schale	Rückstreuer	N	R[Å]	$\Delta S[\text{Å}^2]$	ΔE_0
Cr_2O_3	Cr-O	6,0 [6]	1,980 [1,986]	0,003	1,4
$\text{Cr}_3(\text{OOCCH}_3)_7(\text{OH})_2$	Cr-O	5,9 [6]	1,975 [1,978]	0,005	3,5
K_2CrO_4	Cr-O	3,8 [4]	1,664 [1,646]	0,001	9,8
2.Schale	Rückstreuer	N	R[Å]	$\Delta S[\text{Å}^2]$	ΔE_0
Cr_2O_3	Cr-Cr	0,9 [1]	2,621 [2,651]	0,007	-7,2
	Cr-Cr	3,2 [3]	2,894 [2,885]	0,003	-2,7
$\text{Cr}_3(\text{OOCCH}_3)_7(\text{OH})_2$	Cr-C	4,1 [4]	2,932 [2,956]	0,009	10,2
	Cr-Cr	2,0 [2]	3,280 [3,277]	0,001	4,4
	Cr-O	4,3 [4]	3,324 [3,337]	0,001	-11,3
3.Schale	Rückstreuer	N	R[Å]	$\Delta S[\text{Å}^2]$	ΔE_0
Cr_2O_3	Cr-Cr	5,9 [6]	3,462 [3,416]	0,004	3,5
	Cr-Cr	8,8 [9]	3,610 [3,645]	0,004	-5,9
	MS	6,2 [6]	3,797 [3,801]	0,005	-10,4
	Cr-O	4,2 [4]	3,958 [3,960]	0,008	3,4

Tabelle 5.1: Numerische Ergebnisse der Least-Squares-Fits an den Rücktransformierten der $FT\mathcal{C}(k)*k^3$ von Cr_2O_3 , $\text{Cr}_3(\text{OOCCH}_3)_7(\text{OH})_2$ und K_2CrO_4 aus Abbildung 5.16 (theoretische Koordinationszahlen und Bindungsabstände in [])

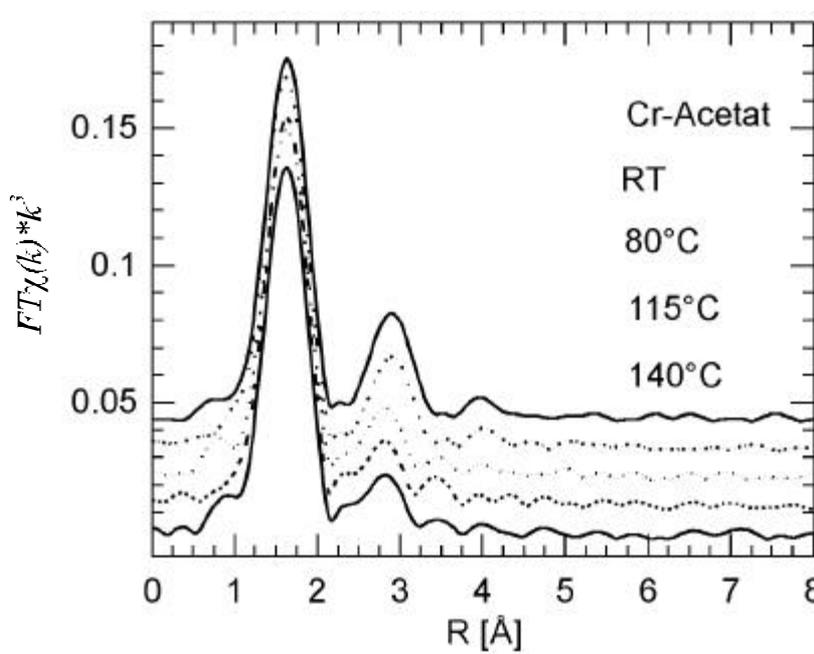


Abbildung 5.17: $FT\mathcal{C}(k)*k^3$ von verschiedenen Kompositen mit unterschiedlichen Synthesetemperaturen

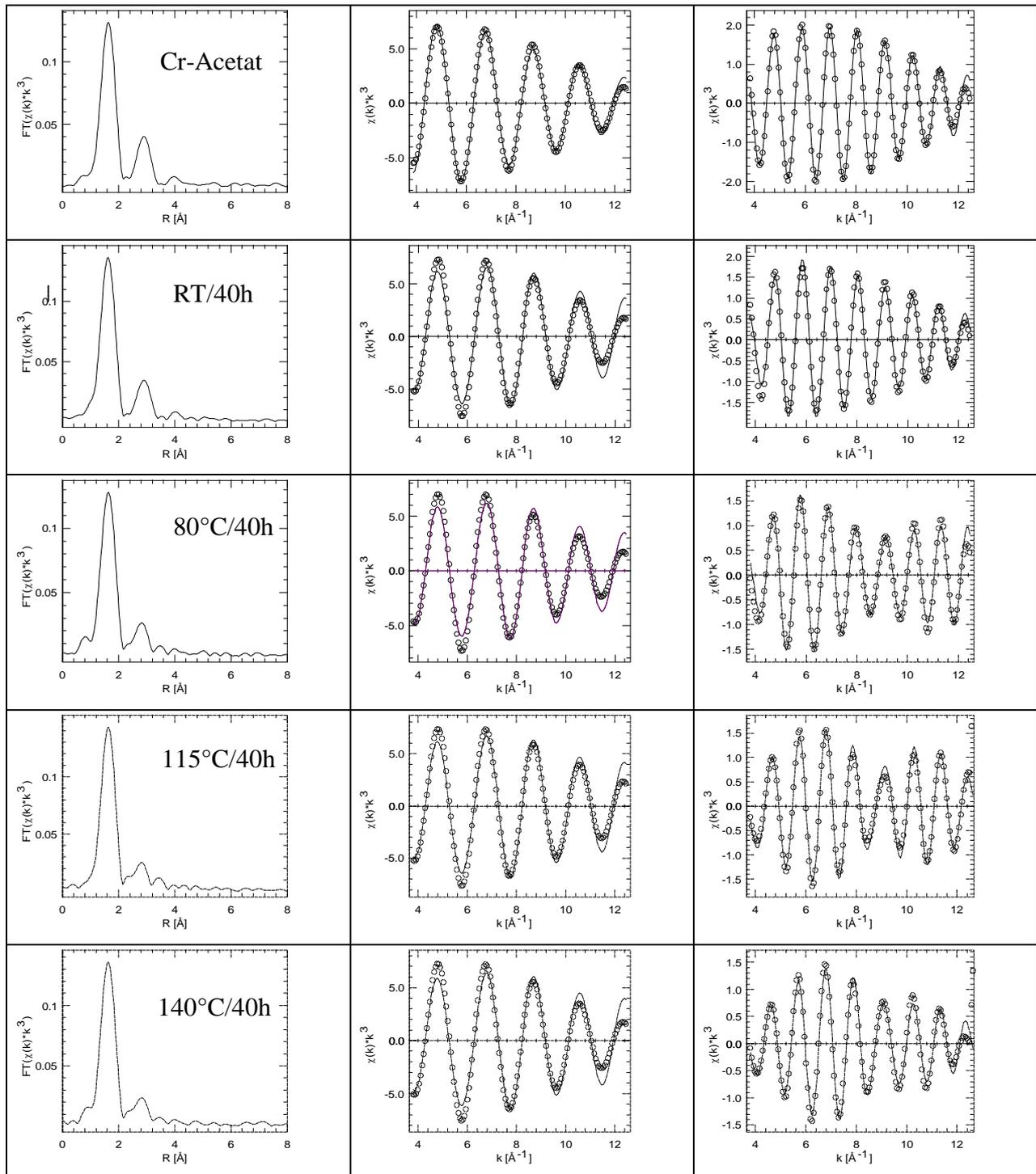


Abbildung 5.18: Fourier-Transformierte (links) der $c(k) \cdot k^3$ der Cr-K-Kante und Least-Squares-Fits der Rücktransformierten der ersten (Mitte) und zweiten (rechts) Schale von mesostrukturierten Produkten aus Synthesen mit unterschiedlicher Synthesetemperatur

<i>1.Schale (Cr-O) $S_0^2=0.97$</i>	N	R[Å]	$\Delta s[\text{Å}^2]$	ΔE_0
Cr-Acetat	6.2	1.974	0.005	11.0
RT/40h	5.9	1.968	0.004	13.0
80°C/40h	5.8	1.971	0.004	13.3
115°C/40h	6.0	1.971	0.003	13.1
140°C/40h	5.8	1.970	0.003	12.9
20h/80°C	5.9	1.968	0.005	12.8
46h/80°C	6.0	1.967	0.006	12.7
240h/80°C	6.0	1.977	0.004	5.70

Tabelle 5.2: Numerische Ergebnisse von Least-Squares-Fits der Rücktransformierten der ersten Schale der $FT\mathcal{C}(k)*k^3$ von mesostrukturierten Kompositen aus Synthesen mit unterschiedlicher Synthesetemperatur (Fits aus Abbildung 5.18) und verschiedener Synthesedauer

<i>2.Schale $S_0^2=0.97$</i>		RT 40h	80°C 40h	115°C 40h	140°C 40h	20h 80°C	46h 80°C	240h 80°C
Cr-C	N	1.4	1.2	1.7	2.9	1.0	0.4	1.8
	R[Å]	2.949	2.946	2.947	2.953	2.955	2.962	2.966
	$\Delta s[\text{Å}^2]$	0.009	0.006	0.001	0.005	0.009	-0.001	0.007
	ΔE_0	4.5	8.8	4.1	10.3	-0.5	5.7	4.1
Cr-Cr	N	2.2	1.6	1.6	0.42	1.651	1.5	1.8
	R[Å]	3.273	3.273	3.272	3.271	3.271	3.271	3.259
	$\Delta s[\text{Å}^2]$	0.008	0.006	0.008	0.003	0.007	0.007	0.006
	ΔE_0	5.6	8.2	2.8	-2.7	6.4	8.6	9.6
Cr-O	N	2.2	0.3	3.4	3.1	1.3	1.2	2.4
	R[Å]	3.359	3.351	3.389	3.396	3.381	3.361	3.331
	$\Delta s[\text{Å}^2]$	0.009	0.008	0.006	0.009	0.002	0.002	0.002
	ΔE_0	-11.0	-1.8	-11.3	-11.2	10.1	11.4	8.0
Cr-Cr	N	-	0.9	1.1	0.72	0.5	0.5	1.4
	R[Å]	-	3.639	3.650	3.653	3.651	3.651	3.668
	$\Delta s[\text{Å}^2]$	-	0.008	0.001	0.007	0.009	0.009	0.009
	ΔE_0	-	-11.1	-10.2	-5.7	2.2	-11.4	-7.7
Cr-O	N	-	2.4	2.3	2.2	4.2	3.7	3.0
	R[Å]	-	3.739	3.751	3.766	3.757	3.751	3.749
	$\Delta s[\text{Å}^2]$	-	0.004	-0.002	0.004	0.007	0.008	0.009
	ΔE_0	-	5.6	-3.6	7.6	10.0	10.2	6.1

Tabelle 5.3: Numerische Ergebnisse von Least-Squares-Fits der Rücktransformierten der zweiten Schale der $FT\mathcal{C}(k)*k^3$ von mesostrukturierten Kompositen aus Synthesen mit unterschiedlicher Synthesetemperatur (Fits aus Abbildung 5.18) und verschiedener Synthesedauer

Der Abstand von 3.65Å ist dabei charakteristisch für eckenverknüpfte Oktaeder, wie sie in kleinen Clustern und größeren Aggregaten von Chromhydroxiden und -oxyhydroxiden vorkommen.⁵ Der Cr-O Abstand von 3.75Å ist ebenfalls mit einer entsprechenden

⁵ D. J. Jones, J. Roziere, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, P. Olivera-Pastor, E. Rodriguez-Castellon, A. A. G. Tomlinson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4611-4617

Eckenverknüpfung in diesen Aggregaten in Einklang zu bringen. Ein entsprechender Abstand für kantenverknüpfte Oktaeder von 2.95\AA konnte bei den vorgestellten mesostrukturierten Produkten hingegen nicht festgestellt werden. Auch Cr-Cr Abstände, wie sie im Cr_2O_3 vorkommen, konnten nicht zufriedenstellend mit angepasst werden. Proben, die bei 80°C mit unterschiedlichen Reaktionszeiten von 4-240 Stunden hergestellt wurden, zeigen hingegen keine signifikanten Änderungen in der FT oder bei den numerischen Ergebnissen der Least-Squares-Fits der Rücktransformierten. Der einzige durchgehende Trend ist hier die Abnahme der Koordinationszahl der Cr-Cr Schale bei 3.27\AA , die für den Cr-Acetat-Cluster charakteristisch ist, mit steigender Synthesetemperatur. Das Auftreten der höheren Cr-Cr und Cr-O Schale (3.65\AA , 3.75\AA) der eckenverknüpften Oktaeder ab einer Mindestsynthesetemperatur kann ebenfalls als zentrale Aussage verstanden werden. Eine quantitative Beurteilung der Koordinationszahlen besonders der leichten Rückstreuer Kohlenstoff und Sauerstoff lässt sich hier nur schwer mit den relativ kleinen Amplituden dieser Schalen an der Gesamtamplitude vereinbaren, die im wesentlichen doch von den beiden Cr-Cr Schalen bestimmt wird. Das Vorhandensein einer zusätzlichen Cr-P Schale lässt sich hier nicht ganz ausschließen. Durch den hierfür erwarteten Abstand von ca. $3.1\text{-}3.25\text{\AA}$ und die fast genau umgekehrte Phasenverschiebung bei der Rückstreuung am P-Atom im Gegensatz zur Cr-Cr Schale im Abstand von 3.27\AA des Acetat-Clusters, sind diese beiden Schalen in den Least-Squares-Fits so stark korreliert, dass sie sich 1. nicht von einander trennen lassen und 2. beliebig stark anwachsen können, da sie sich gegenseitig auslöschen.

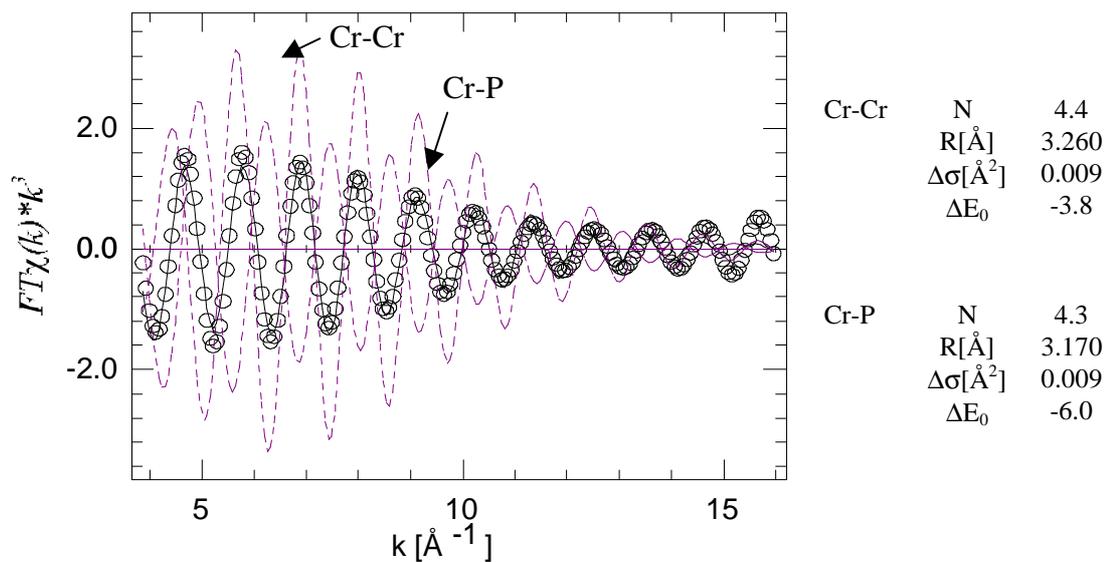


Abbildung 5.19: Darstellung eines beispielhaften Zwei-Schalen-Least-Squares-Fits (Linie) der Rücktransformierten (Kreise) der zweiten Schale der $FT\chi(k)*k^3$ eines mesostrukturierten Komposits mit einer Cr-P und einer Cr-Cr Schale und Darstellung der Anteile der beiden Schalen am Gesamtfit

Abbildung 5.19 zeigt beispielhaft eine Simulation zweier solcher Schalen mit der resultierenden Gesamtamplitude und den hierfür erhaltenen numerischen Werten, welche allerdings keine sinnvolle Entsprechung in einer einzigen Cr-Verbindung finden. Die zuvor postulierten Modellvorstellungen (Kap. 5.3.1.3) bezüglich des Schichtenaufbaus der Mesostrukturen mit den darin enthaltenen Phosphatbrücken können somit leider nicht bestätigt, aber auch nicht widerlegt werden. Die zur Aufklärung von strukturellen Fragen bei Phosphorverbindungen ansonsten sehr geeignete Methode der Kernresonanzspektroskopie, lässt sich aufgrund des hohen paramagnetischen Cr-Gehalts in unseren Proben leider nicht anwenden.

5.3.5 SAXS

Um den anfänglichen Strukturierungsprozeß in-situ verfolgen zu können, wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen mit frisch in Kapillaren präparierten Reaktionsmischungen am Synchrotron durchgeführt. In Abbildung 5.20 sind Beugungsdiagramme von Reaktionsmischungen mit Chrom(III)-acetat und Dodecylphosphorsäure mit unterschiedlichem Cr/DP-Verhältnis dargestellt.

Für die ersten drei Reaktionsmischungen mit einem Cr/DP-Verhältnis von 10:1, 5:1 und 2.5:1 sind nur sehr geringe Intensitäten der Beugungsreflexe zu verzeichnen, was für eine ausgesprochen schlechte Ordnung spricht. Diese verbessert sich auch mit zunehmender Reaktionszeit und Reaktionstemperatur nur wenig. Nur bei dem niedrigen Cr/DP-Verhältnis von 1:2 kommt es zur Ausbildung einer gut geordneten Phase bei Temperaturen über 80°C. Die d-Werte des jeweils ersten Reflexes der verschiedenen Reaktionsmischungen zeigen dabei eine ähnliche Entwicklung in Abhängigkeit vom Cr/DP-Verhältnis, wie die Ergebnisse der Röntgenpulveruntersuchungen von aufgearbeiteten Produkten aus vergleichbaren Reaktionsmischungen (s. 5.3.1.3). Allerdings sind die absoluten d-Werte der SAXS-Messungen um einiges größer als die d-Werte der späteren Pulver. Dies mag wiederum daran liegen, dass sich zwischen den Cr/DP-Schichten noch große Mengen an Wasser befinden, wodurch auch die schlechte Ordnung bei größeren Cr:DP-Verhältnissen erklärt werden kann. Auffällig ist auch das Auftreten eines Reflexes mit sehr großem d-Wert (142Å) in der Mischung mit Cr/DP = 2.5:1. Mit steigender Temperatur nimmt dieser Reflex stetig an Intensität zu. Er könnte durch eine lamellare Phase hervorgerufen werden, wie sie für das eine Tensid ebenfalls gefunden werden

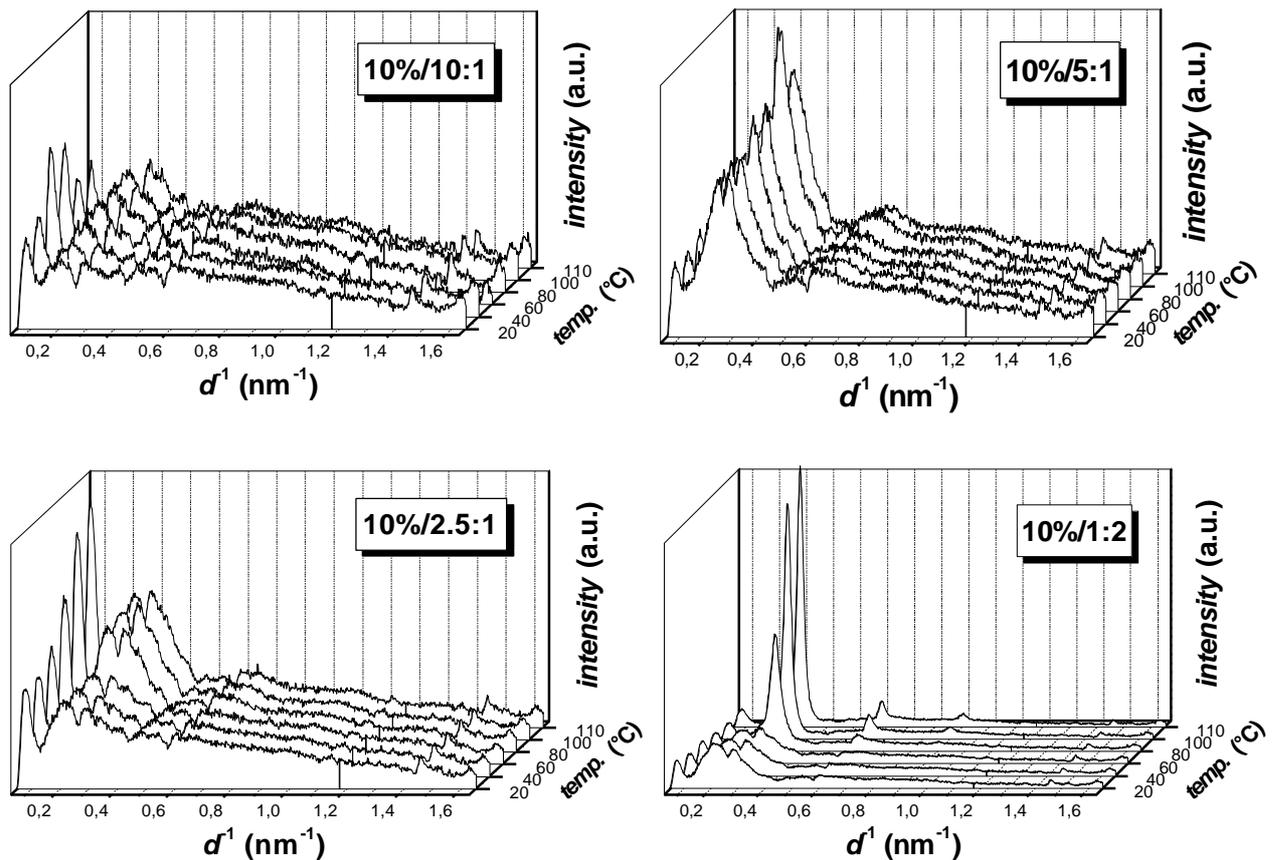


Abbildung 5.20: Temperaturabhängige Röntgenbeugungsdiagramme von mehreren Reaktionsmischungen mit unterschiedlichem Chrom/Tensid-Verhältnis ($\phi_p=10\%$)

kann.⁶ Hier befinden sich zwischen den ausgebildeten Tensiddoppelschichten ebenfalls große Mengen an Wasser. Bei hohem Tensidanteil kommt es anfänglich bei niedrigen Temperaturen zur Ausbildung einer ähnlichen Phase mit vergleichbar schlechtem Ordnungsgrad, wie bei den anderen Mischungen mit größerem Cr/DP-Verhältnis. Bei höherer Temperatur bildet sich hieraus eine gut geordnete lamellare Phase, die laut Röntgenpulverdiagramm mit dem Produkt, welches aus einer analogen Reaktionsmischung gewonnen werden kann, hervorragend übereinstimmt. Die beschriebenen Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die Ausbildung gut geordneter Phasen besonders für Chrom/Tensid-Verhältnisse über 1:2 neben einer erhöhten Temperatur (80 $^{\circ}\text{C}$) vor allem eine längere Reaktionszeit benötigen, als die bei den SAXS-Messungen üblicherweise benötigten Beobachtungszeiten von höchstens 2 $\frac{1}{2}$ h, um ein Temperaturprogramm für eine Reaktionsmischung durchzumessen. Zudem hat das Chrom/Tensid-Verhältnis offensichtlich einen entscheidenden Einfluss auf den Wassergehalt im Raum zwischen den Cr/DP-Schichten, da die

⁶M. Tiemann, S. S. Funari, G. Rapp, M. Fröba, *EMBL annual report 1998*, EMBL HAMBURG OUTSTATION, 1998. 481-482

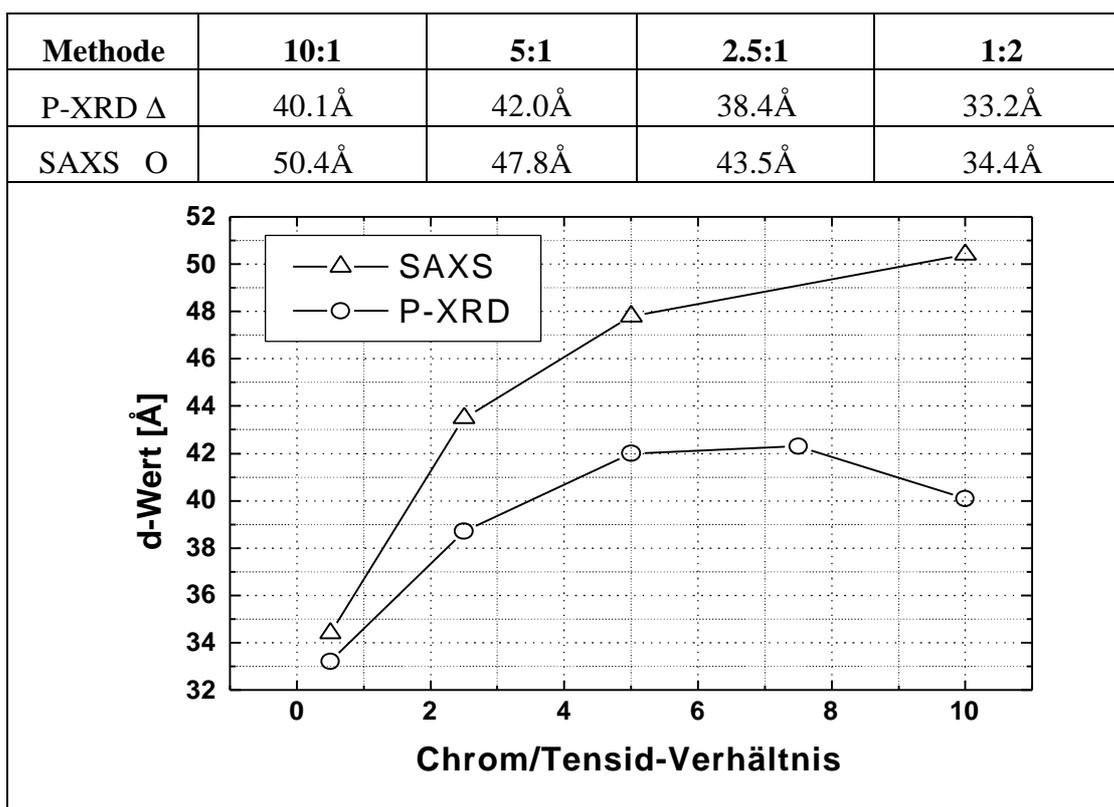


Abbildung 5.21: Vergleich der d-Werte ermittelt aus Reaktionsmischungen durch SAXS-Messungen und aus Pulverprodukten durch P-XRD in Abhängigkeit vom Cr/DP-Verhältnis

hier gezeigten Reaktionsmischungen alle dieselbe Tensidkonzentration hatten und somit das Wasserangebot insgesamt gleichbleibend war. Bei wechselnder Tensidkonzentration, jedoch gleichbleibendem Cr/DP-Verhältnis, zeigt sich ein ähnlicher Effekt (Abbildung 5.22). Große Tensidkonzentrationen fördern eine schnellere Ordnung in den Reaktionsmischungen, während niedrigere Konzentrationen im beobachteten Zeit- und Temperaturrahmen nur sehr schlechte Ordnungsgrade hervorzurufen vermögen. Bei steigenden Temperaturen $>80^{\circ}\text{C}$ vermindert sich zudem die Ordnung bei hohen Tensidkonzentrationen wieder, erkennbar an der schwindenden Intensität des Hauptreflexes. Der d-Wert des Hauptreflexes der Reaktionsmischung mit 40% Dodecylphosphorsäure (55.1Å) steht auch im krassen Widerspruch zu dem erhaltenen Wert aus dem P-XRD des aufgearbeiteten Produktes (33.7Å). Diese stellt einen weiteren Hinweis auf die Rolle des Wassers dar, welches bei der Aufarbeitung (inklusive Trocknung) aus den Zwischenräumen entfernt werden kann.

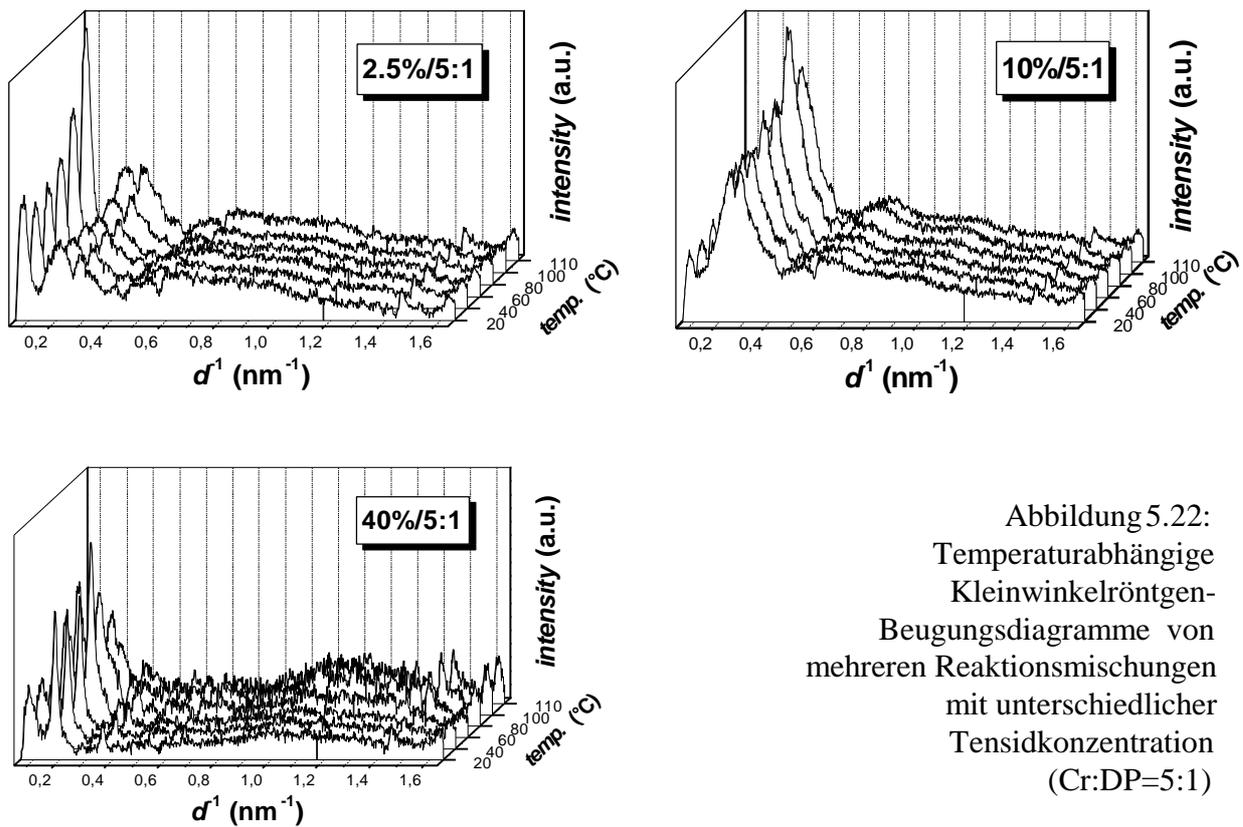


Abbildung 5.22:
Temperaturabhängige
Kleinwinkelröntgen-
Beugungsdiagramme von
mehreren Reaktionsmischungen
mit unterschiedlicher
Tensidkonzentration
(Cr:DP=5:1)

5.3.6 Magnetismus

Materialien lassen sich in zwei große Gruppen einteilen: In Diamagnetika und Paramagnetika. Sie sind durch ihr charakteristisches Verhalten im Magnetfeld gekennzeichnet. Dabei ist die magnetische Flussdichte in Diamagnetika stets geringer, in Paramagnetika stets größer als im äußeren Feld, was sich unter anderem in unterschiedlichen molaren Suszeptibilitäten manifestiert (Diamagnetika: $\chi_{\text{mol}} < 1$, Paramagnetika: $\chi_{\text{mol}} > 1$). Materialien sind mit einem gewissen Diamagnetismus behaftet, der von den gepaarten Elektronen herrührt. Das Auftreten des Paramagnetismus wird dagegen durch ungepaarte Elektronen verursacht und kann in den meisten Fällen gut durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden:

$$c_{\text{mol}} = \frac{C}{(T - q)} \quad (5.1)$$

mit c_{mol} = molare Suszeptibilität, C = Curie-Konstante, q = Weiss'sche Konstante,

T = Temperatur

dabei gilt für die Curie-Konstante:

$$C = \frac{N_A^2 \mu_0 m^2}{3R} \quad (5.2)$$

mit N_A^2 = Avogadro-Konstante, R = Gaskonstante, μ_0 = magnetische Feldkonstante,
 m = magnetisches Moment der Probe

Bei einigen Elementen und Verbindungen wird der Paramagnetismus unterhalb einer bestimmten Temperatur durch die Kopplung der einzelnen magnetischen Momente, d.h. durch kooperative magnetische Phänomene, gravierend verändert. Zu diesen zählen:

- Ferromagnetismus: Unterhalb der Curie-Temperatur T_C tritt eine spontane parallele Ausrichtung aller magnetischen Momente innerhalb kleiner Domänen ein (oberhalb T_C ist $q > 0$) z.B. im CrO_2
- Antiferromagnetismus: Unterhalb der Néel-Temperatur tritt eine spontane antiparallele Kopplung aller magnetischen Momente innerhalb kleiner Domänen ein (oberhalb T_C ist $q < 0$) z.B. im Cr_2O_3
- Ferrimagnetismus: Es liegen verschiedene Ionen mit jeweils unterschiedlich großen magnetischen Momenten vor, die sich unterhalb der Curie-Temperatur innerhalb kleiner Domänen antiparallel ausrichten (oberhalb T_N ist $\theta < 0$)

Das magnetische Moment von paramagnetischen Übergangsmetallionen lässt sich in vielen Fällen durch die Spin-Only-Formel berechnen (gilt bei A- und E-Grundtermen der elektronischen Konfiguration):

$$m = \mu_B g \sqrt{S(S+1)} \quad (5.3)$$

mit μ_B = Bohr'sche Magneton, g = gyromagnetisches Verhältnis, S = Spinquantenzahl

Bei T-Grundtermen muss zusätzlich auch die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden, die zu einer weiteren Aufspaltung der elektronischen Terme führt. Bei hohen Temperaturen stellen sich Spin- und Bahnmoment aber unabhängig voneinander ein, so dass hier gilt:

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_B g \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad (5.4)$$

mit L = Nebenquantenzahl

Für tiefere Temperaturen können komplizierte Ausdrücke gefunden werden, die hier die Temperaturabhängigkeit hinreichend beschreiben. Auf sie soll an dieser Stelle aber nicht näher eingegangen werden.

Im d^3 -System von Cr^{3+} -Ionen ist das Bahnmoment durch den A_{2g} -Grundterm im Oktaederfeld nahezu vollständig unterdrückt und es ergibt sich für das effektive magnetische Moment ($n_{\text{eff}} = \mu/\mu_B$) aus der Spin-Only-Formel ein theoretischer Wert von 3.87. Dieser gilt streng genommen aber nur für völlig isolierte Ionen. In vielen Festkörpern wird dieser Wert jedoch nicht erreicht. So ist auch beim Chrom(III)-acetat aufgrund von antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Chromionen innerhalb des schon früher vorgestellten Dreierclusters (Abbildung 5.2) n_{eff} sehr stark verringert auf einen Wert von ca. 2 Bohrschen Magnetonen. Die Art der Wechselwirkung ist bisher nicht bis ins Detail verstanden worden, obwohl mehrere Versuche einer theoretischen Betrachtung gerade an diesem System durchgeführt wurden. Kambe beschrieb 1950 ein Modell basierend auf drei Voraussetzungen⁷:

1. Das Bahnmoment ist durch ein Kristallfeld geringer Symmetrie unterdrückt, d.h. anstatt des Grundterms im freien Ion ${}^4F_{3/2}$ liegt effektiv ein ${}^4S_{3/2}$ Zustand vor.
2. Interclusterwechselwirkungen werden vernachlässigt.
3. Eines der drei isotropen Intraclusteraustauschintegrale ist verschieden von den anderen zwei.

Friedberg et al. schlugen aufgrund der röntgenographisch nachgewiesenen, symmetrischen, trigonal planaren Anordnung der Cr-Ionen innerhalb des Clusters eine zusätzliche Spin-Kopplung höherer Ordnung vor, da die dritte Voraussetzung von Kambe nicht wie vermutet aus dieser nunmehr bekannten Struktur abgeleitet werden kann. Mit dem neuen Modell lässt sich die sehr geringe spezifische Wärmekapazität besser erklären⁸.

Eine Zielsetzung der Darstellung mesostrukturierter bzw. mesoporöser Chromoxidmaterialien ist die Steuerung magnetischer Eigenschaften durch den Aufbau gezielter Strukturen. Um festzustellen inwieweit sich die in dieser Arbeit hergestellten Materialien dafür eignen, wurden magnetische Messungen an einem SQUID Magnetometer vorgenommen.

⁷ K. Kambe, *J. Phys. Soc. Japan*, **5** (1950) 48

⁸ N. Uryû, S. A. Friedberg, *Physical Reviews*, **140** (1965) A1803

Angaben zur Bearbeitung der Rohdaten finden sich im Experimentellen Teil. Röntgenpulverdiagramme der im SQUID-Magnetometer vermessenen mesostrukturierten Proben zeigt Abbildung 5.23. Es werden die Daten einer tensidreichen und einer tensidarmen Probe gezeigt, wobei die tensidarme Probe zusätzlich zum Zweck der Templatentfernung bzw. der Oxidation der Chromspezies auf unterschiedliche Weise nachbehandelt wurde.

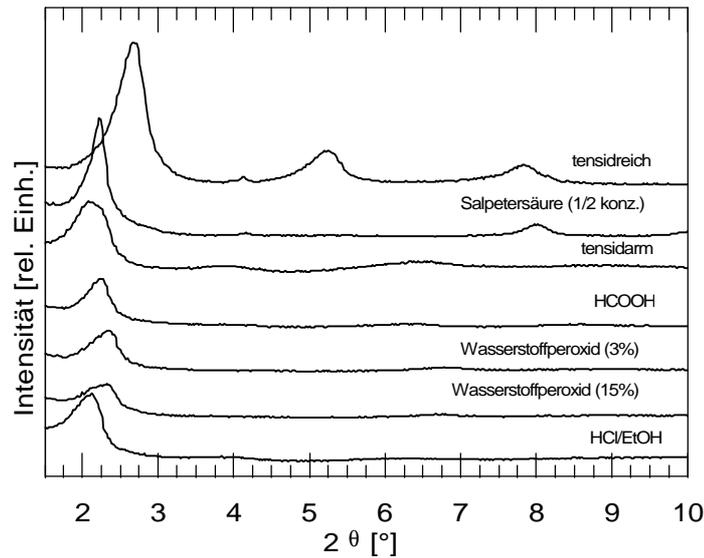


Abbildung 5.23: Röntgenpulverdiagramme von einer tensidreichen und einer tensidarmen, mesostrukturierten Chromoxidkompositverbindung sowie von Produkten aus der Nachbehandlung des tensidarmen Komposits

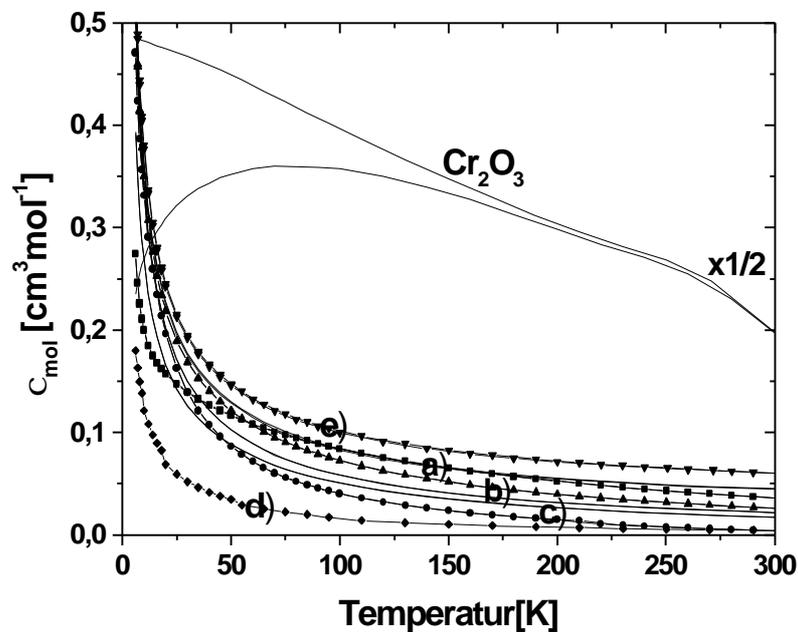


Abbildung 5.24 Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität von Cr(III)oxid, Chrom(III)-acetat a) und verschiedenen mesostrukturierten Produkten: b) tensidarmes, c) tensidreiches, d) mit Salpetersäure nachbehandeltes, e) mit 30%igem Wasserstoffperoxid nachbehandeltes Produkt

Die temperaturabhängigen molaren Suszeptibilitäten dieser mesostrukturierten Proben, von Cr_2O_3 und Chromacetat zeigen deutliche Unterschiede (s. Abbildung 5.24). Neben dem antiferromagnetischen Verhalten von Chrom(III)oxid ist deutlich das paramagnetische Verhalten der restlichen Proben zu erkennen. Besonders auffällig ist dabei die sehr geringe molare Suszeptibilität der mit Salpetersäure nachbehandelten Probe d). Tensidreiche, mesostrukturierte Proben c) zeigen bei gleichem Chromgehalt (EA) nur geringfügig größere molare Suszeptibilitäten. Mit Wasserstoffperoxid behandelte tensidarme Proben e) zeigen dagegen vielversprechende, erhöhte Werte.

Deutlicher wird dies mit Hilfe einer entsprechenden Curie-Weiß-Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur, in der für paramagnetische Substanzen ein linearer Zusammenhang zu erkennen sein sollte. Die Steigung der Geraden entspricht immer der reziproken Curie-Konstanten, aus der sich leicht die Anzahl der effektiven Bohr'schen Magnetone berechnen lässt (s.o.). Ergänzend zeigt Tabelle 5.4 die Ergebnisse der linearen Fits der in Abbildung 5.25 dargestellten Daten.

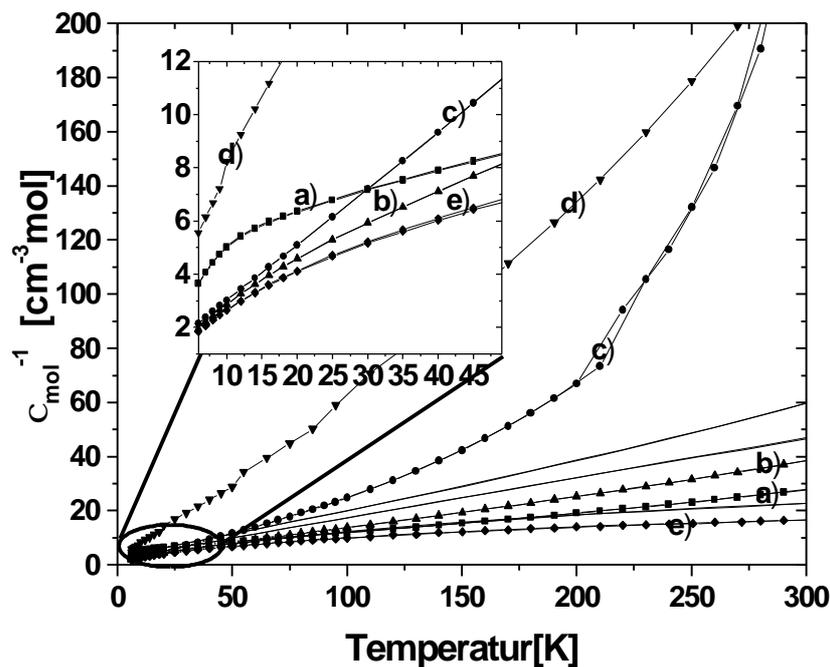


Abbildung 5.25 Darstellung des Curie-Weiß-Verhaltens von Chrom(III)-acetat a) und verschiedenen mesostrukturierten Produkten: b) tensidarm, c) tensidreich, d) mit Salpetersäure nachbehandelt, e) mit 30%igem Wasserstoffperoxid nachbehandelt

Das bereits bekannte antiferromagnetische Verhalten des Dreierclusters von Chrom(III)-acetat a) unterhalb 20K wird in der Curie-Weiß Darstellung sehr gut durch die verstärkte Abnahme der reziproken Suszeptibilität bestätigt. Die Nichtlinearität der Daten der tensidreichen und der mit Salpetersäure behandelten Probe kann besonders bei höheren Temperaturen

Probe	q [K]	C [mol ⁻¹ cm ³ K]	n _{eff} [n _B]	T _{Fitbereich} [°C]	Korr.- Faktor
Cr-Acetat a)	-63,28	13,49	2,9	20-300	0,99811
	-4,05	2,76	1,3	6-10	0,99869
tensidarm b)	-17,18	8,41	2,3	30-300	0,99932
tensidarm mit HCl/EtOH nachbehandelt	-19,04	6,85	2,1	95-300	0,99996
	-16,38	6,75	2,1	20-90	0,99994
tensidarm e) mit H ₂ O ₂ 15% nachbehandelt	-230,72	31,64	4,5	110-300	0,99546
	-41,16	13,79	3,0	20-95	0,99476
tensidarm mit H ₂ O ₂ 3% nachbehandelt	-179,29	20,81	3,6	140-300	0,99654
	-28,11	10,28	2,6	20-100	0,99742
tensidarm d) mit HNO ₃ halbkonz. Nachbehandelt	-11,34	5,48	1,9	35-240	0,99939
tensidarm mit HCOOH nachbehandelt	-3,48	1,96	1,1	6-120	0,99940
tensidreich c)	-1,35	4,27	1,7	10-95	0,99850

Tabelle 5.4 Numerische Ergebnisse von linearen Fits der Curie-Weiß-Auftragung der magnetischen Daten in Abbildung 5.25

aufgrund der hier auftretenden sehr geringen magnetischen Momente durch Messungenauigkeiten hervorgerufen werden. Die trotzdem durch Einschränkung des Temperaturbereiches für den Fit ermittelten Werte für n_{eff} sind mit 1,9 und 1,7 für diese Proben besonders niedrig und liegen weit unter dem theoretischen Wert von 3,87, der für ein d^3 -System aus der Spin-Only-Formel berechnet werden kann (s.o.). Die mit Wasserstoffperoxid behandelten tensidarmen Proben liegen dagegen mit 4,5 und 3,6 für n_{eff} in jedem Fall höher als das Edukt Chrom(III)-acetat ($n_{\text{eff}}=2,9$) und teilweise auch höher als der theoretische Wert für Cr^{3+} -Ionen. Es wird vermutet, dass Redoxreaktionen bei diesen Prozessen eine große Rolle spielen. Eine Oxidation zum Cr(VI) (d^0) könnte zur Verminderung von n_{eff} bei den mit Salpetersäure nachbehandelten Proben geführt haben, während eine Oxidation zum Cr(IV) (d^2) bei Wasserstoffperoxidbehandlung eine Vergrößerung von n_{eff} erklären könnte, da Cr(IV)oxid im bulk ferromagnetische Eigenschaften besitzt, welche sich durch wesentlich höhere magnetische Momente auszeichnen.

Eine postsynthetische Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften dieser Materialien ist demnach möglich. Inwiefern jedoch eine unterschiedliche Strukturierung im Nanometerbereich für die unterschiedlichen magnetische Eigenschaften verantwortlich ist, kann auch in Verbindung mit den gezeigten Röntgenpulverdiagrammen nicht genau gesagt werden, da insbesondere die Proben,

die eine erhöhte Anzahl effektiver Bohrscher Magnetone pro Cr-Atom aufweisen hier kleinere d-Werte und somit wahrscheinlich dünnere anorganische Schichten beinhalten. Zumindest im Hinblick auf die erhöhte postsynthetische Reaktivität ist die Strukturierung im Nanometerbereich allerdings sehr von Vorteil, da sich bei den hier vorgestellten Nachbehandlungsbedingungen Chrom(III)oxid im bulk nur sehr schwer bzw. geringfügig oxidativ umsetzen lassen würde.

6 Mesostrukturiertes Rheniumdioxid

6.1 Allgemeines

Von den bekannten stabilen binären Rheniumoxiden ReO_7 , ReO_3 , ReO_2 zeichnen sich die letzten beiden speziell durch ihre metallische Leitfähigkeit aus, eine für Übergangsmetalloxide ungewöhnliche Eigenschaft, die ansonsten nur noch bei Oxiden der frühen Übergangsmetalle (z.B. TiO) gefunden werden kann. Allein aus diesem Grund ist es interessant, sie für eine Strukturierung im Nanometerbereich in Betracht zu ziehen, um die zu erwartenden größeninduzierte Effekte dieser physikalischen Eigenschaft, wie z.B. das Auftreten einer Bandlücke, zu studieren. Aber auch aus katalytischer Sicht ist Rhenium mit seinen Verbindungen ein höchstinteressantes Element, welches im Falle mesoporöser Materialien auf Rheniumoxidbasis als besonders vielversprechend für die Anwendung in organischen Oxidationsreaktionen¹ und dem Hydroformingprozess² erscheint. Bisher waren mesostrukturierte bzw. mesoporöse Rheniumoxide mangels geeigneter Precursoren unzugänglich, da in allen Fällen die Hydrolyse der Vorläuferverbindungen, wie z.B. des ReO_7 , in wässriger Lösung nur zum unreaktiven Perrhenation ReO_4^- führte. Dieses eignet sich nicht für weitere Kondensationsreaktionen, welche zum Aufbau eines dreidimensionalen Oxidgitters notwendig wären. Es müssen daher Wege zur Umgehung dieser "thermodynamischen Falle" gefunden werden.

6.2 Synthesestrategien

Oft genügt eine geeignete Wahl des Precursors und der Reaktionsbedingungen, um den gewünschten Erfolg bei der Synthese mesostrukturierter Systeme zu erzielen. In seltenen Fällen müssen dennoch manchmal sehr spezielle Verbindungen als Precursor ins Auge gefasst werden. Die Synthese eines nanostrukturierten Rheniumoxids stellt diese Anforderung. Mit der

¹ B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz (Ed.), "Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Vol. A23, 5th edition, 1995

² K. Weissermel, H. J. Arpe, "Industrial organic chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 2nd edition, 1993

metallorganischen Verbindung Methyltrioxorhenium (MTO) steht hier allerdings ein geeigneter Kandidat zur Verfügung. Sie ist leicht unter Wasserausschluss aus Rhenium(VII)oxid in guten Ausbeuten (nach Sublimation 80%) herzustellen (Abbildung 6.1).

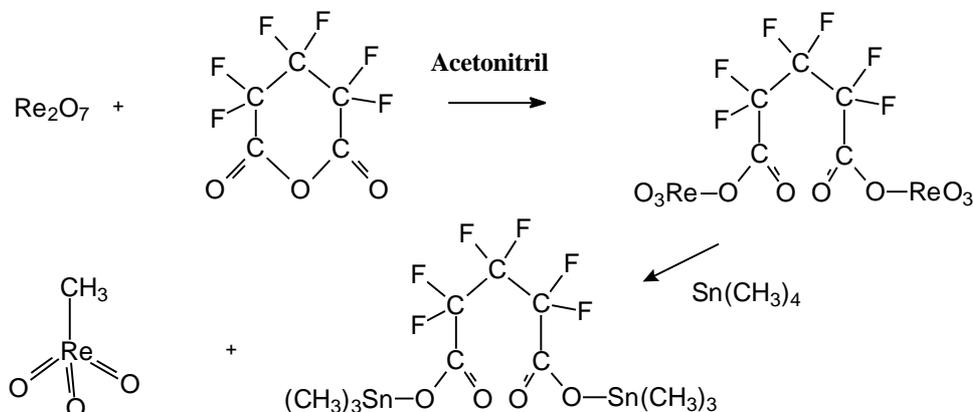


Abbildung 6.1: Synthese von Methyltrioxorhenium (MTO) nach Herrmann et al.³

Herrmann et al. haben gezeigt, dass MTO in wässrigen Lösungen bei Temperaturen oberhalb 80°C eine polymere Form ausbildet (Abbildung 6.2).⁴ Die Einstellung des pH-Wertes spielt dabei eine entscheidende Rolle. Während hohe OH^- -Ionenkonzentrationen zwar die Kondensation fördern, sinkt gleichzeitig aber auch die Ausbeute, da die Zersetzung des Poly-MTO unter Perrhenatbildung ebenfalls gefördert wird. Ähnlich den oben bereits erwähnten Oxiden ReO_2 und ReO_3 besitzt Poly-MTO außergewöhnliche Eigenschaften. Es weist neben einer goldfarbenen Erscheinung (Abbildung 6.3) sowohl metallische Leitfähigkeit als auch eine graphitartige Duktilität auf. Zum Teil sind diese Eigenschaften direkt mit der einprägsamen Schichtstruktur des Poly-MTO in Verbindung zu bringen. Die Schichten bauen sich aus eckenverknüpften ReO_5CH_3 -Oktaedern auf, wobei ca. 10% der Rheniumatome keine Methylgruppe mehr tragen. Hierbei ist die Stellung der restlichen Methylgruppen bisher nicht zweifelsfrei geklärt. Von Herrmann et al. wird jedoch vermutet, dass pro Schicht nur auf einer Seite Methylgruppen zu finden sind, während sich gleichzeitig stets zwei dieser Seiten direkt gegenüberstehen (Abbildung 6.3 links). Durch die Schichten aus eckenverknüpften Oktaedern ist im Poly-MTO bereits eine gewisse Analogie zur ReQ -Struktur vorgezeichnet, die sich

³ W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romao, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4431-4432

⁴ a) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3223; b) W.A. Herrmann, W. Scherer, R.W. Fischer, J. Blümel, M. Kleine, W. Mertin, R. Gruehn, J. Mink, H. Boysen, C. Wilson, R. M. Ibberson, L. Bachmann, M. Mattner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3231

durch eine einfache Eckenverknüpfung der Oktaederschichten ergeben würde (vgl. Abbildung 6.4).

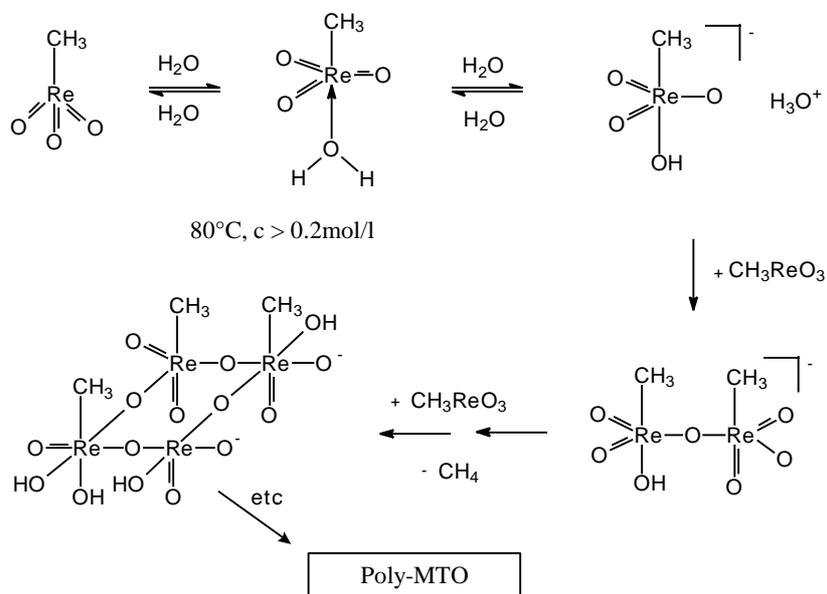
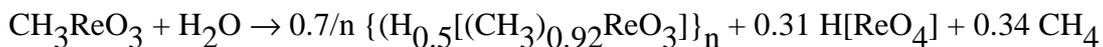


Abbildung 6.2: Synthese von Poly-MTO durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von MTO^{4a)}

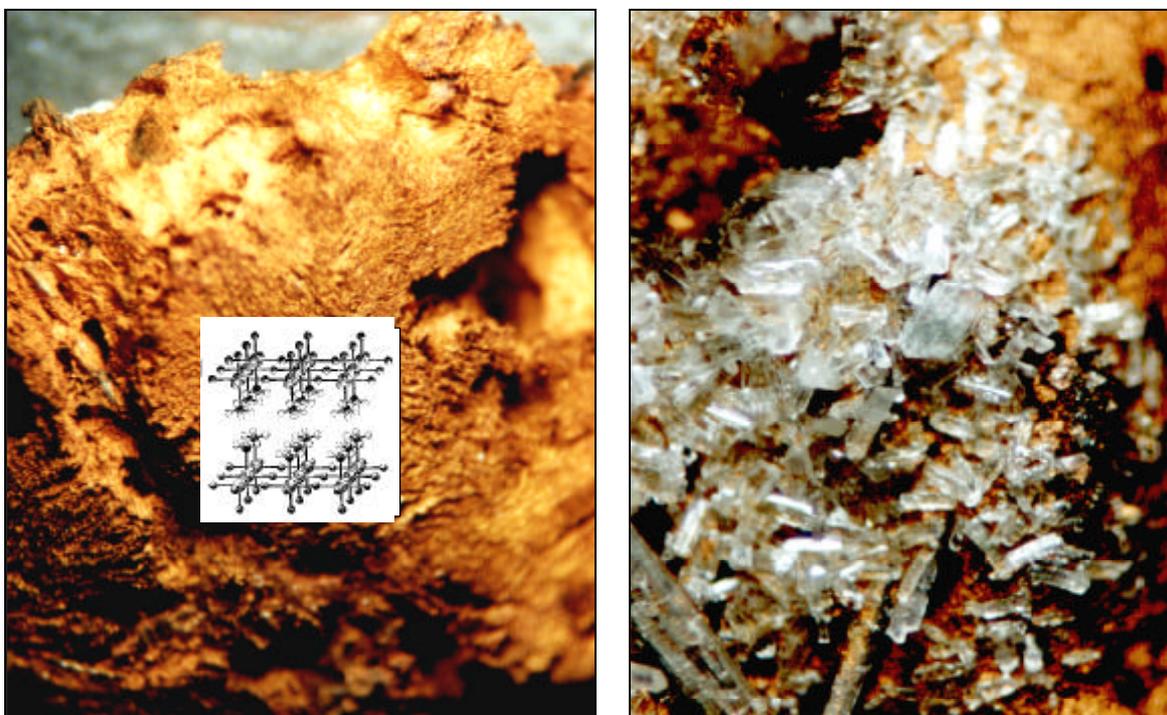


Abbildung 6.3: links: Von Herrmann et al. vorgeschlagenes Strukturschema^{4c)} und optisches Erscheinungsbild von Poly-MTO, rechts: MTO-Kristalle auf Poly-MTO

Die polymere Form des MTO lässt sich in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen unter Kohlenwasserstoffbildung in die entsprechenden Rheniumoxide überführen (Abbildung 6.4). Eine Rückbildung des Eduktes MTO kann dabei nicht immer gänzlich verhindert werden.⁵ Dennoch bietet sich hier eine vorzügliche Möglichkeit, um unter relativ milden Bedingungen über das Poly-MTO zu den gewünschten Oxiden in sehr guter Reinheit zu gelangen.*

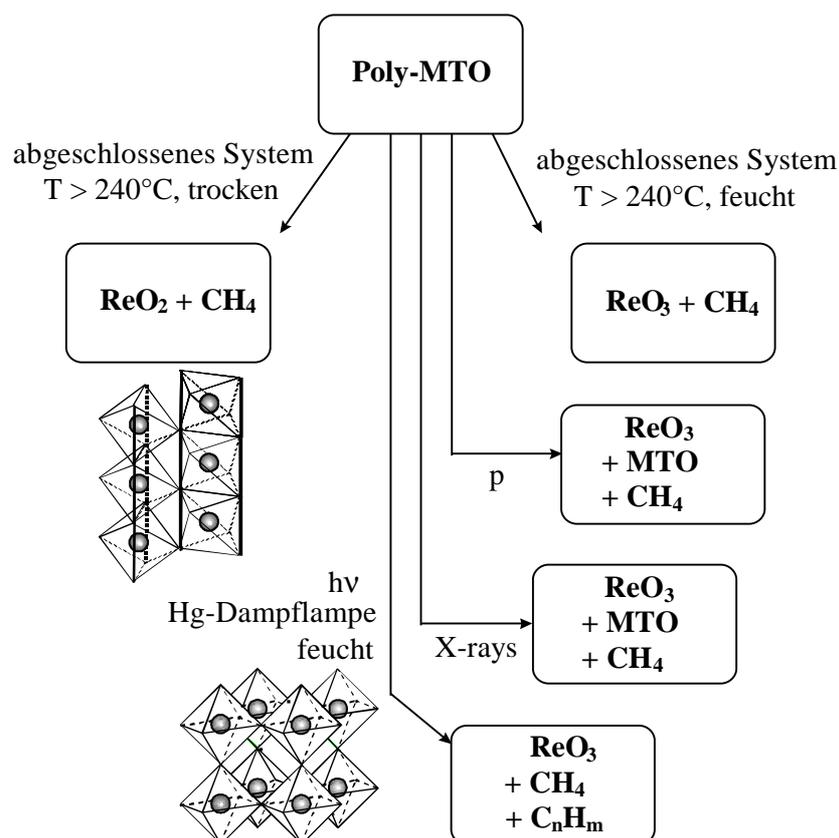


Abbildung 6.4: Zersetzungsmöglichkeiten von Poly-MTO

Um aus den eben beschriebenen Synthesewegen einen Nutzen für die Synthese mesostrukturierter Rheniumoxide zu ziehen, muss ein geeignetes strukturdirigierendes Agens gefunden werden. Da MTO mit nukleophilen Lewis-Basen leicht Addukte bildet,⁶ sollte mit Aminen z.B. eine hinreichende Wechselwirkung an der Grenzfläche von Organik und Anorganik im Strukturierungsprozess etabliert werden können. Dabei sollte es zunächst nicht

⁵ R. W. Fischer, Dissertation, **1994**, Universität München

* Ansonsten sind Rheniumoxide nur unter erhöhtem Aufwand von chloridischen Verunreinigungen zu befreien.

⁶ a) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, M. U. Rauch, J. D. G. Correia, G. Artus, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2914-2920;

b) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, C. C. Romao, H. T. Huy, M. Wang, R. W. Fischer, P. Kiprof, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 45-50; c) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 169-180

erheblich sein, ob es sich um einen neutralen SI^0 Templatprozess oder einen über kovalente Bindungen vermittelten Prozess handelt.

Es lassen sich unter diesen Voraussetzungen nun verschiedene Ansatzpunkte für die Strukturierung finden, die in Abbildung 6.5 schematisch skizziert sind. Die linke Seite würde über definierte Zwischenprodukte zum Ziel führen, als da wären die Basenaddukte des MTO mit langkettigen primären Alkylaminen und das Poly-MTO. Die Strukturierung würde dann in einem nachgeschalteten Prozess unter hydrothormaler Behandlung erfolgen, wobei im Falle des Basenadduktes gegebenenfalls auf eine weitere Zugabe von strukturdirigierenden Agentien verzichtet werden könnte. Ob zwischenzeitlich zunächst mesostrukturiertes Poly-MTO entstehen würde und im Nachhinein erst zu den mesostrukturierten Oxiden umgesetzt werden müsste, oder ob die Oxide sogleich anfallen, ist fraglich. Auf der rechten Seite würde hingegen das MTO direkt der Strukturierung unterworfen werden. Dabei soll zwischen einem kooperativen Strukturierungsprozess bei kleinen, und einem lyotropen Ansatz bei hohen Tensidkonzentrationen unterschieden werden, wobei die lyotropen Phasen sich im ersten Fall erst in der Reaktionsmischung in Verbindung mit der Anorganik bilden, während im zweiten Fall der Flüssigkristall in der Tensidlösung bereits vor Zugabe der Anorganik vorgebildet sein soll. Alle diese Wege sind auf ihre Möglichkeiten hin getestet worden und werden im Folgenden näher beschrieben.

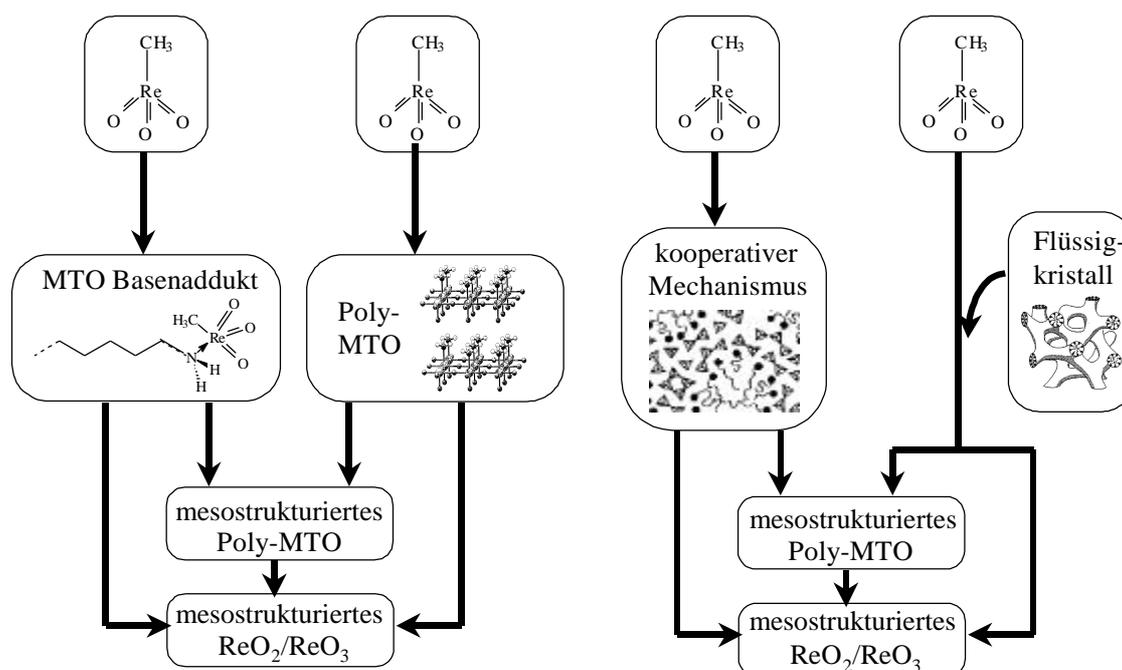


Abbildung 6.5: Strategien für die Synthese von mesostrukturierten Rheniumoxiden aus MTO

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Es stellte sich heraus, dass von den oben skizzierten Strategien die ersten beiden Wege auf der linken Seite von Abbildung 6.5 unvorteilhaft sind. Die Basenaddukte des MTO mit Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecylamin ließen sich nicht in reiner Form herstellen, weder aus der Lösung in unterschiedlichen Lösungsmitteln noch durch die schonenden Reaktionsbedingungen, die sich ergeben, wenn das flüchtige MTO unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur über die Gasphase in ein Gefäß mit dem jeweiligen Amin diffundierte. In allen Fällen traten zuvor Redoxreaktionen auf, ähnlich den Erfahrungen die Herrmann et al. bereits bei der Synthese einiger anderer Aminaddukte gesammelt haben.⁷ Der zweite Weg auf der linken Seite zerschlug sich durch die unvollständige Umsetzung des MTO. In allen Poly-MTO-Synthesen blieben auch nach der Literaturvorschrift^{4a)} neben dem Poly-MTO stets noch größere Mengen an MTO zurück (Abbildung 6.3 rechts). Der Unterschied der anderen beiden Synthesewege besteht vornehmlich im Zeitpunkt, zu dem sich eine flüssigkristalline Struktur ausbildet. Da über die Bildung von flüssigkristallinen Phasen von Tensiden in Anwesenheit von anorganischen Komponenten nur sehr wenig bekannt ist, kann hier im Falle eines angenommenen kooperativen Prozesses in aller Regel nur explorativ bei der Syntheseplanung vorgegangen werden. Entsprechende Phasendiagramme sind nicht zugänglich. Die Bildung des flüssigkristallinen Templats aus Tensid und Lösungsmittel im Falle des lyotropen Ansatzes lässt sich dagegen hervorragend mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie aufgrund der doppelbrechenden Eigenschaften der Flüssigkristalle kontrollieren. Auch die Röntgenkleinwinkelbeugung kann zur Bestimmung der Flüssigkristallphasen herangezogen werden, wobei sich die Anwendung der jeweiligen Methode meistens nach ihrer Verfügbarkeit richtet. In einigen wenigen Fällen sind die lyotropen Phasendiagramme der Tenside allerdings bereits bekannt.

6.3.1 Polarisationsmikroskopie

Durch verschiedene flüssigkristalline Phasen werden in der Polarisationsmikroskopie bei gekreuzten Polarisationsfiltern normalerweise auch verschiedene charakteristische Texturen

⁷ a) A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3596-3610; b) W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *327*, 371-389

erzeugt. Kürzlich wurde dabei sogar über polarisationsmikroskopische Untersuchungen von flüssigkristallinen Reaktionsmischungen berichtet, in denen die Anorganik mit enthalten ist.⁸ Das lyotrope Phasenverhalten der in dieser Arbeit verwendeten langkettigen Alkylamine ist nur äußerst wenig untersucht.⁹ Dagegen ist das thermotrope Phasenverhalten der reinen langkettigen Amine¹⁰ und ihrer Salze¹¹, wie bei den meisten Tensiden, gut bekannt. Lediglich vom Dodecylamin in Wasser findet sich ein Phasendiagramm bei Ralston et al., in dem für das Dihydrat (93% Tensid) ein smektischer Flüssigkristall im Temperaturbereich zwischen 15 und 35°C angezeigt wird, wogegen das Tetrahydrat (70% Tensid) zwischen 38 und 48°C einen nematischen Flüssigkristall bildet. Die Phase oberhalb dieser Temperatur ist nicht näher identifiziert worden. Aus diesem Grund wurde für den lyotropen Ansatz das Phasenverhalten von Dodecylamin in Wasser bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Abbildung 6.6 zeigt beispielhaft Aufnahmen einer Mischung von C₁₂H₂₅NH₂ und H₂O im Gewichtsverhältnis 30/70 bei verschiedenen Temperaturen. Durch eine konstante Aufheizrate bei der Beobachtung ergibt sich aufgrund der meist sehr langsamen Phaseneinstellung oftmals ein dynamisches Bild, in welchem Phasengrenzen quer über den Bildausschnitt fortschreiten. Zudem wird das Bild oftmals auch durch Konvektion der Mischung innerhalb der Kapillare gestört (Luftblaseneinschlüsse, ungleichmäßige Erwärmung).

Im ersten Bild der Mischung bei 50°C sieht man das zunehmende Verschwinden einer Streifentextur auf Kosten einer flächigen, fransenartigen Textur, die im zweiten Bild bei 70°C die gesamte Bildfläche beherrscht. Diese Textur könnte auf eine mögliche hexagonale Struktur hinweisen und wird mit Sicherheit durch eine flüssigkristalline Phase hervorgerufen, welche nicht typischerweise lamellar aussieht. Im dritten Bild bei 90°C, im Abkühlungszyklus aufgenommen, sieht man in der Mitte (schwarz) noch die isotrope Lösung, die bei 100-110°C den gesamten Bildausschnitt beherrschte. Am Rande des schwarzen Bereichs sieht man hieraus entstandene, tropfenartige Gebilde unterschiedlicher Größe, die malteserkreuzartige Muster aufweisen, ein Charakteristikum für lamellare Strukturen. Diese Muster verschwinden jedoch wiederum zunehmend unter Bildung der im ersten Bild schon gezeigten Streifentextur, deren Herkunft nicht genau zu belegen ist.

⁸ Ö. Dag, A. Verma, G. A. Ozin, C. T. Kresge, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1475-1482

⁹ A. W. Ralston, C. H. Hoerr, E. J. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 1516-1523

¹⁰ M. Nishida, S. Miyagishi, T. Tarutani, M. Okano, *Yukagaku*, **1975**, 24, 687-688

¹¹ a) M. Nishida, T. Tarutani, S. Miyagishi, *Yukagaku*, **1974**, 23, 416-419; b) J. D. Gault, H. A. Gallardo, H. J. Müller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 130, 163-177

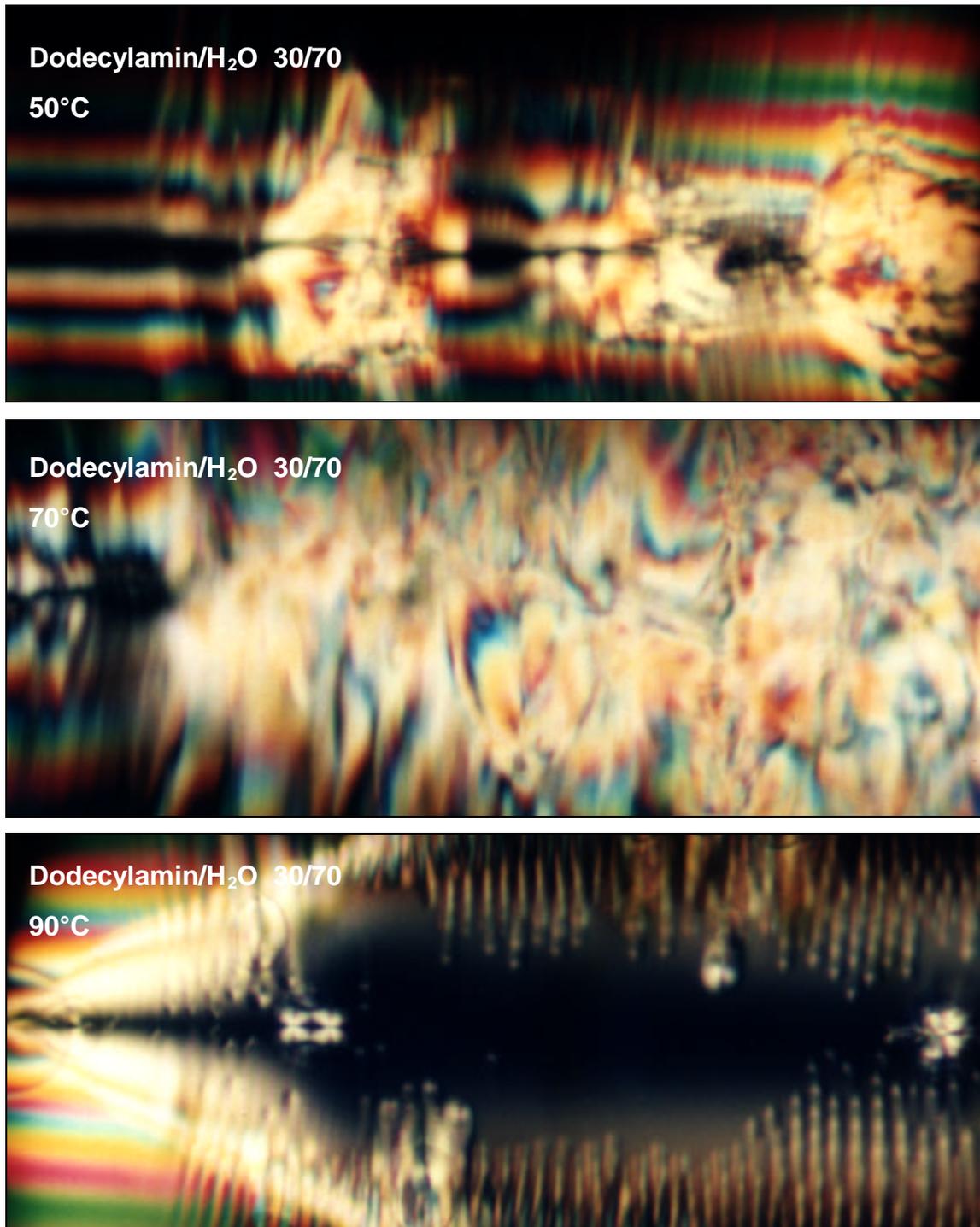


Abbildung 6.6: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von DodecylaminWasser-Mischungen mit gekreuzten Polfiltern*

Die weiteren untersuchten Proben mit Gewichtsverhältnissen von 40/60 und 50/50 zeigten ein ähnliches Verhalten, wobei eine genaue Zuordnung der Temperaturen zu den Phasenumwandlungen aufgrund des dynamischen Bildes nicht getroffen werden konnten.

* Die schlechte Bildqualität ergibt sich u.a. aus der Beobachtung in runden Kapillaren, wodurch nur eine geringe Tiefenschärfe gegeben ist. Die charakteristischen Grundmuster sind jedoch ausreichend zu erkennen.

Aufgrund der zeitaufwendigen Präparation, des bis dahin nicht gelösten Problems der Präparation in runden Kapillaren mit den daraus resultierenden schlechten Abbildungsbedingungen und dem sehr stark erhöhten Zeitaufwand, der sich aus dem Warten auf Gleichgewichtseinstellungen ergeben würde, ist von weiteren Untersuchungen abgesehen worden. Zudem wurde das Vorhandensein von flüssigkristallinen Phasen im Temperaturbereich von ca. 70-90°C für den untersuchten Konzentrationsbereich eindeutig nachgewiesen, und erscheint somit für den lyotropen Ansatz geeignet.

6.3.2 Synthesen

Bei Synthesen mit niedrigen Tensidkonzentrationen <5%, in denen ein kooperativer Templatmechanismus vorausgesetzt wurde, entsteht in allen Fällen ein Hauptprodukt mit lamellarer Struktur, das aufgrund seiner relativ kristallinen Struktur auch bei höheren Beugungswinkeln Reflexe aufweist. Letztlich stellte sich dieses Produkt aufgrund seines Löslichkeitsverhaltens und seiner spektroskopischen Eigenschaften als Perrhenatsalz des jeweiligen Tensids heraus (s. Kap.6.3.5, 6.3.6.1, 6.3.6.2). Wird der Anfangs pH-Wert bei der Synthese mit HCl in den leicht sauren Bereich eingestellt um die Bildung dieser Alkylammoniumperrhenate zu verhindern, entsteht neben dem Perrhenatsalz zusätzlich Poly-MTO*, welches jedoch nicht mesostrukturiert vorliegt (Abbildung 6.7 a). Bleibt der anfängliche pH-Wert unangetastet (pH 8 aufgrund der Basizität der Amine), so lassen sich von allen drei Aminen die Perrhenatsalze isolieren (Abbildung 6.7 b). Der d-Wert des ersten Reflexes ist dabei in idealer Weise linear von der Kettenlänge des Tensides abhängig (Abbildung 6.8 a). Der Aufbau der Tensidschichten lässt sich dabei aus der Steigung von 1.5Å/C-Atom beurteilen (Abbildung 6.9). Bei einer Tensiddoppelschicht, in der die Tensidmoleküle beider Schichten nicht verzahnt vorliegen, erwartet man bei einer trans-Konfiguration aller Methylengruppen eine Steigung von 2.52Å/C-Atom. Dagegen sollte sie bei vollständiger Verzahnung die Hälfte betragen (1.25Å/C-Atom).¹² Der hier erhaltene Wert spricht daher entweder für eine sehr starke Verzahnung der Tensidmoleküle, oder eine ebenfalls mögliche Verkippung der Tensidmoleküle in Bezug zur Flächennormale der Tensidschichten bzw. eine Kombination beider Varianten. In einigen Fällen tritt neben den

* Röntgenpulverdaten von Poly-MTO aus Referenz⁵

¹² A. Weiss, in *Organic Geochemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1969, 737

Perrhenatsalzen in geringem Anteil noch ein weiteres mesostrukturiertes Produkt auf, wie es z.B. bei einem zu dem in Abbildung 6.7 b gezeigten analogen Ansatz mit Dodecylamin zu sehen ist, der bei höherer Reaktionstemperatur und längerer Reaktionsdauer durchgeführt wurde (Abbildung 6.7 c). Dieses zweite Produkt ist durch einen relativ breiten Röntgenreflex bei einem wesentlich niedrigeren Beugungswinkel gekennzeichnet. Wird das Tensid für die Synthesen in höheren Konzentration eingesetzt, lässt sich vor Zugabe der Anorganik bereits ein Flüssigkristall vorbilden (s.o.). Wird das MTO als anorganische Quelle erst jetzt zu dieser lyotropen Lösung gegeben, kann dieses mesostrukturierte Produkt zum Hauptbestandteil des Produktgemisches werden (Abbildung 6.7 d). Es lassen sich somit für alle drei untersuchten langkettigen Alkylamine mesostrukturierte Komposite erhalten (Abbildung 6.7 d), deren d -Wert des ersten Reflexes wiederum in nahezu idealer Weise linear von der Kettenlänge des Tensides abhängig ist (Abbildung 6.8 b).

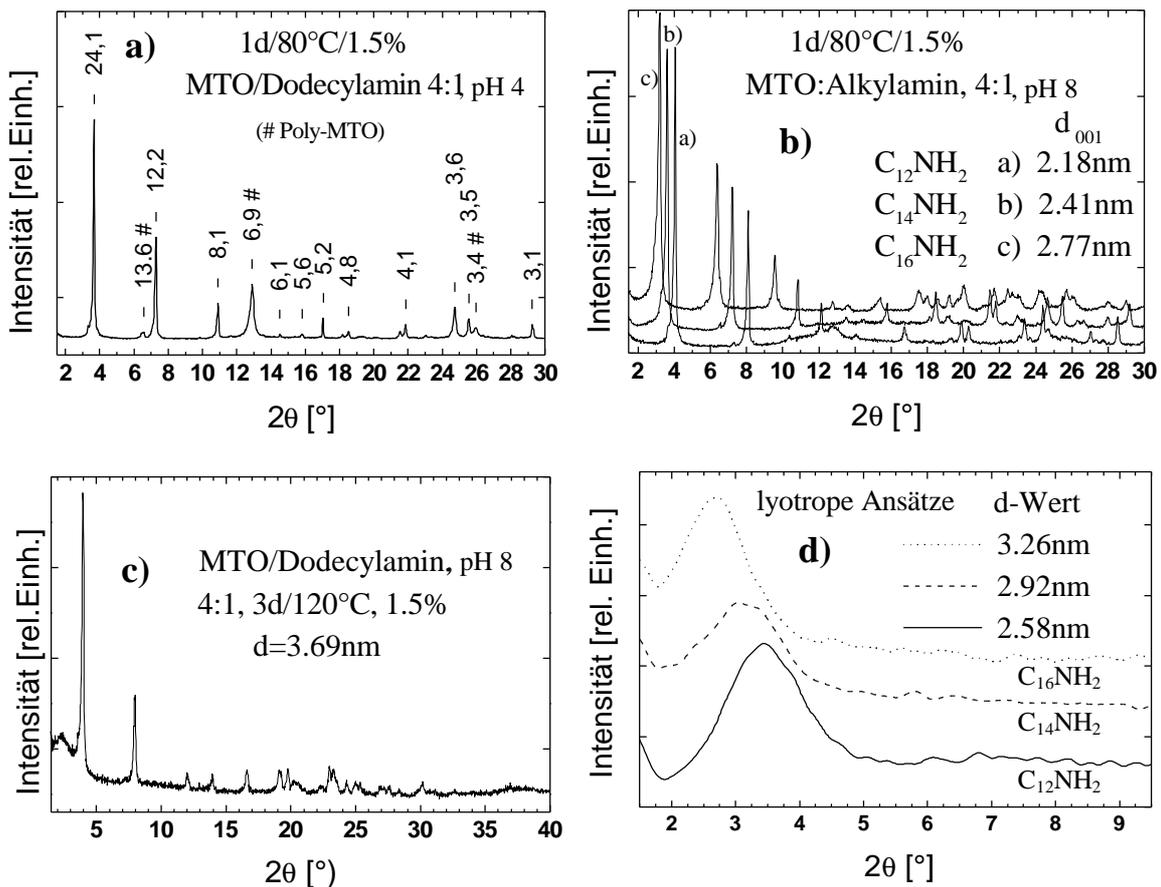


Abbildung 6.7: Röntgenpulverdiagramme von mesostrukturierten Produkten aus Synthesen mit MTO und Alkylaminen unterschiedlicher Kettenlänge

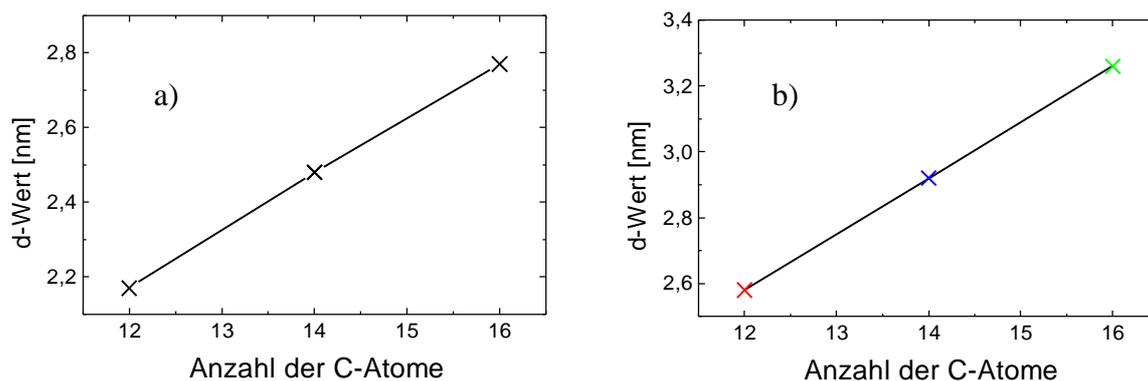


Abbildung 6.8: Darstellung der linearen Abhängigkeit des d-Wertes von der Tensidkettenlänge bei den Alkylammoniumperrenaten (a) und den Produkten der lyotropen Ansätze (b)

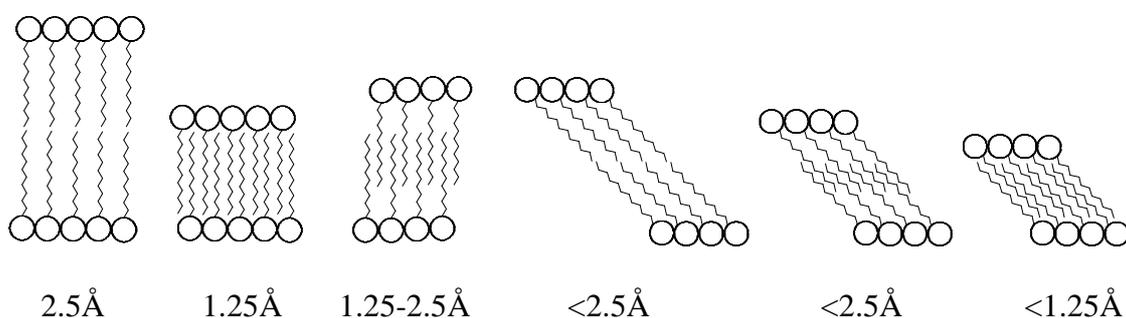


Abbildung 6.9 : Mögliche Anordnungen von Tensidmolekülen innerhalb von Doppelschichten und Erwartungswerte für die Änderung der Schichtdicke der jeweiligen Anordnung bei Verlängerung der Tensidkettenlänge um 1 C-Atom*

Durch Interpolation auf eine Kettenlänge von 0 C-Atomen und Abzug der Größe der Kopfgruppe (ca. $2,4\text{Å}^{13}$) gelangt man zu einer Schichtdicke der Anorganik von ca. $5,4\text{Å}$, die somit wahrscheinlich Doppelschichten aus verknüpften ReO_6 -Oktaedern umfassen dürften. Die Struktur dieser Komposite ist durch das Vorhandensein nur eines Reflexes nicht eindeutig aus dem Röntgenpulverdiagramm zu klären. Die große Breite des Reflexes deutet jedoch auf eine relativ ungeordnete Phase hin, da im Allgemeinen bei lamellaren, hexagonalen oder kubischen Phasen immer schärfere Reflexe gefunden werden. Hingegen sind bei Silica-Phasen, die ebenfalls mit nichtionischen, neutralen Tensiden (Amine, Polyethylenoxide) strukturiert worden sind und stärker ungeordnete Strukturen aufweisen, ebenfalls derartige Reflexe beobachtet worden.¹⁴ Um die vermutete Struktur zu verifizieren, wurden die Produkte im Transmissionselektronenmikroskop untersucht.

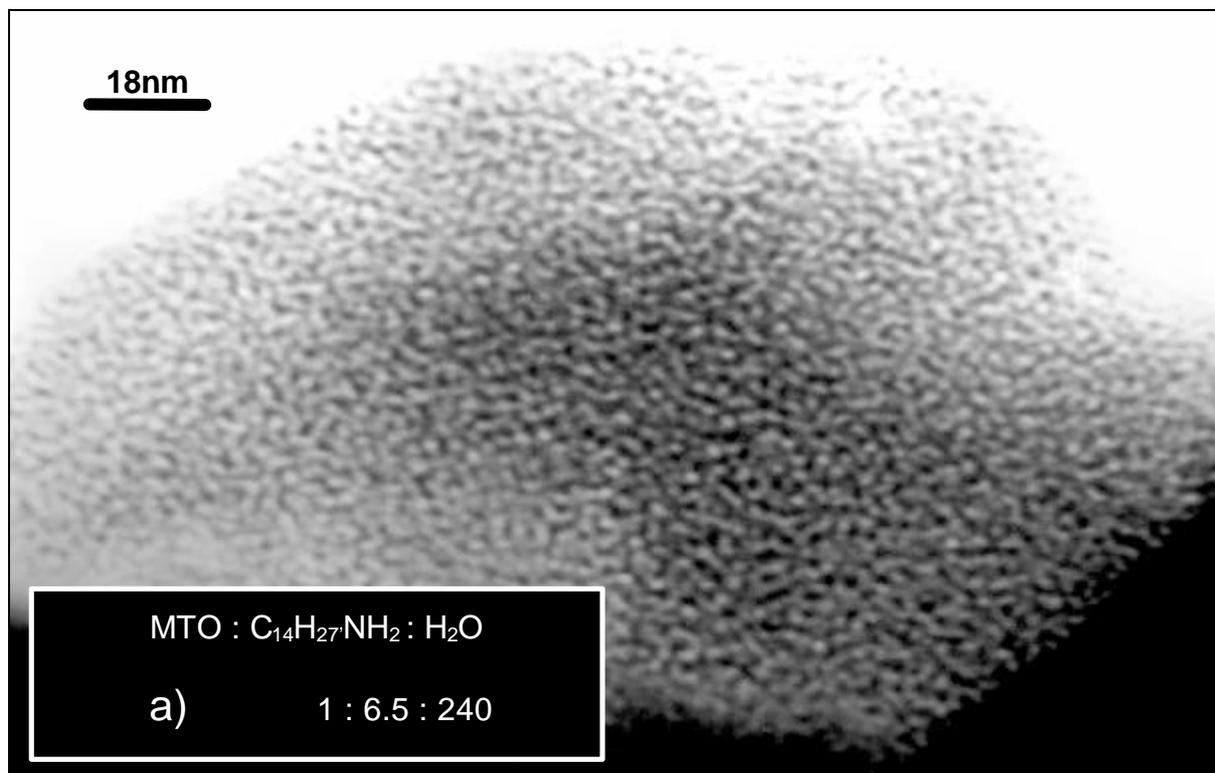
* Δd pro C-Atom entspricht in einer *all-trans* konfigurierten Alkylkette stets $1,25\text{Å}$

¹³ aus den Kristallstrukturen von Dodecylammoniumchlorid (a) und -bromid (b) entnommen: a) J. Silver, P. J. Marsh, *Acta Cryst.*, **1995**, C51, 2432-2434; b) B. -M. Lundén, *Acta Cryst.*, **1974**, B30, 1756-1760

¹⁴ a) P. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 267, 865-867; b) S.A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1102

6.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie zeigt in den meisten Fällen für die mesostrukturierten Komposite eine ungeordnete, schwammartige Struktur analog den vergleichbaren Silica-Phasen KIT-1¹⁵ und LMU-1¹⁶. Ähnliche, leicht ungeordnete Strukturen mit wurmartigen Poren sind ebenfalls bekannt (HMS, MSU). Sie werden sowohl mit verzweigten als auch mit neutralen Tensiden und in seltenen Fällen auch mit unverzweigten Tensiden erhalten. Die schwammartigen Phasen sind ebenfalls aus der Chemie der reinen lyotropen Flüssigkristalle als sogenannte I₃-Phasen bereits bekannt. In seltenen Fällen werden neben den ungeordneten Bereiche auch lamellare Strukturen in den Re/O/Alkylamin-Kompositen beobachtet, wobei der Anteil der einzelnen Strukturelemente jedoch nicht genau quantifiziert werden kann.



¹⁵ R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 17718-17721

¹⁶ P. Behrens, A. Glaue, C. Hagenmüller, G. Schechner, *Solid State Ionics*, **1997**, *101-103*, 255-261

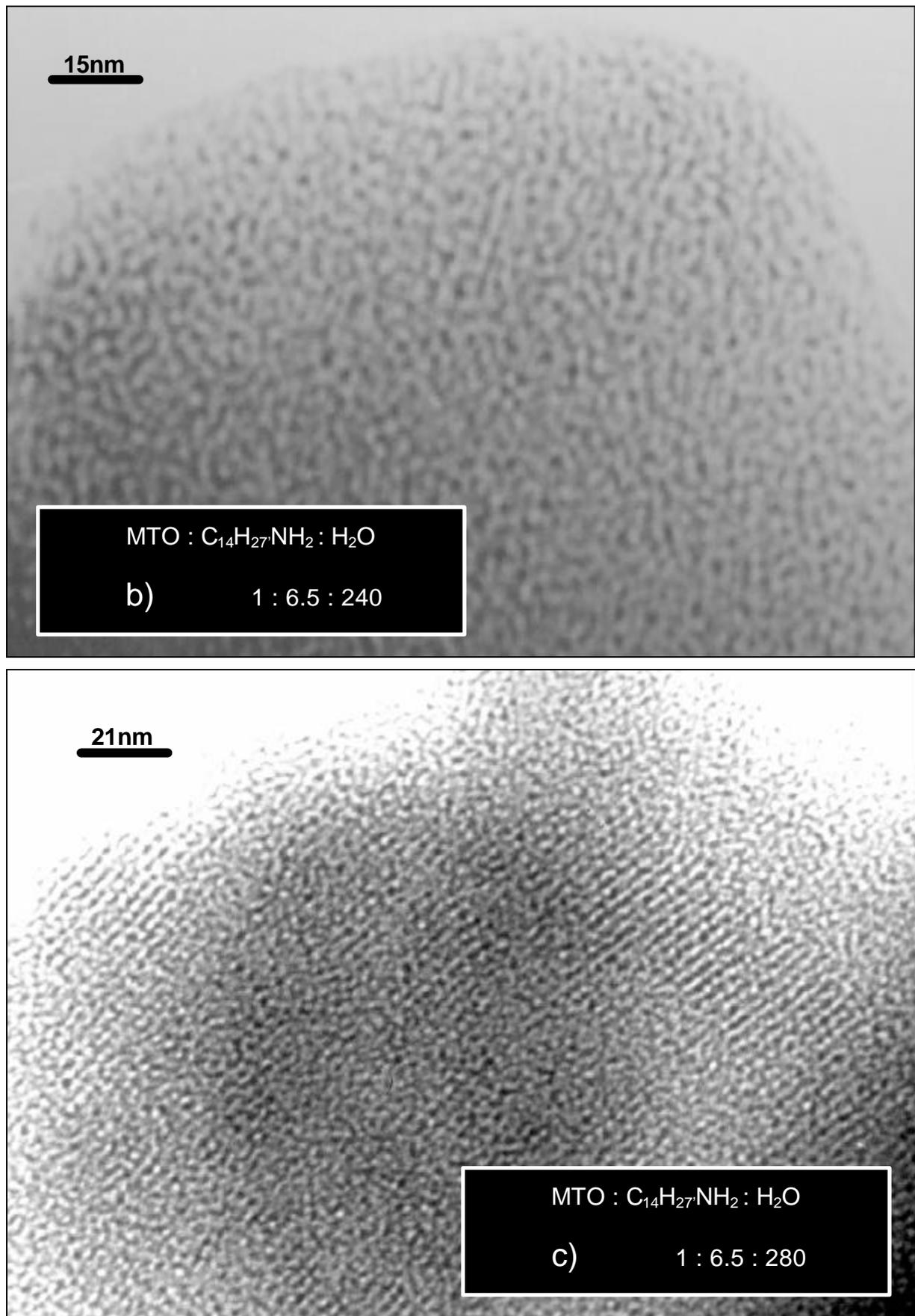


Abbildung 6.10: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von drei verschiedenen mesostrukturierten Re/O/Alkylamin-Kompositen

6.3.4 Elementaranalyse

Um die Art der Re-O-Spezies und auch das Tensid/Re-Verhältnis in den mesostrukturierten Produkten festzustellen, wurden umfangreiche Elementaranalysen durchgeführt. In Tabelle 6.1 sind theoretische Werte für mögliche Hexadecylamin-Komposite mit unterschiedlichen Re-O-Spezies aufgeführt, wobei das Re/Tensid-Verhältnis jeweils 1/1 beträgt. Es ist zu erkennen, dass selbst bei sehr unterschiedlichen Re-O-Spezies nur ein sehr geringer Unterschied in den Werten der Elementaranalyse zu erwarten ist, wodurch eine Aussage über eine bestimmte vorhandene Re-O-Spezies nicht mehr getroffen werden kann. Die in der Tabelle ebenfalls aufgeführten realen Analysen beispielhafter mesostrukturierter Produkte zeigen tatsächlich N/C/H-Werten, die eher in der Mitte der theoretischen Werte für die unterschiedlichen Spezies liegen. Die Ergebnisse für die Perrhenatsalze offenbaren, dass die Zusammensetzung eher zwei Äquivalenten Tensid auf ein Rheniumatom entsprechen. Es ist daher zu vermuten, dass noch ein erheblicher Anteil an neutralem Tensid mit in die Schichtstruktur der Perrhenatsalze integriert vorliegt, da in den Röntgenpulverdiagramme keine Reflexe der reinen Tenside zu finden sind.

Probe	N	C	H	O	Re
<i>C₁₆H₃₃NH₂/MTO</i>	2,854	41,612	7,806	9,782	37,946
<i>(C₁₆H₃₃NH₃)⁺(ReO₄)⁻</i>	2,849	39,088	7,175	13,017	37,872
<i>C₁₆H₃₃NH₂/Poly-MTO</i>	2,855	41,418	7,867	9,912	37,948
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ /ReO _x -Komposit	2,83	38,14	6,80	n.b.	37,88
C ₁₄ H ₂₉ NH ₂ /ReO _x -Komposit	3,24	37,94	6,80	n.b.	36,54
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ /ReO _x -Komposit	3,09	31,63	5,89	n.b.	n.b.
“C ₁₄ H ₂₉ NH ₃ ReO ₄ ”	4,87	69,84	12,88	n.b.	n.b.

Tabelle 6.1: Theoretische Elementaranalysenergebnisse (*kursiv*) für Hexadecylamin-Komposite mit unterschiedlichen Re-O-Spezies und reale Ergebnisse für repräsentative Produkte (Angaben in Gewichtsprozent)

6.3.5 Infrarotspektroskopie

Eine weitere leistungsfähige Methode, um zu bestimmen, in welcher Form das Rhenium in den Mesostrukturen vorliegt, ist die IR-Schwingungsspektroskopie, da die Re-O-Valenzschwingungen ($880\text{-}980\text{cm}^{-1}$) in aller Regel besonders ausgeprägt und charakteristisch sind (Abbildung 6.11).

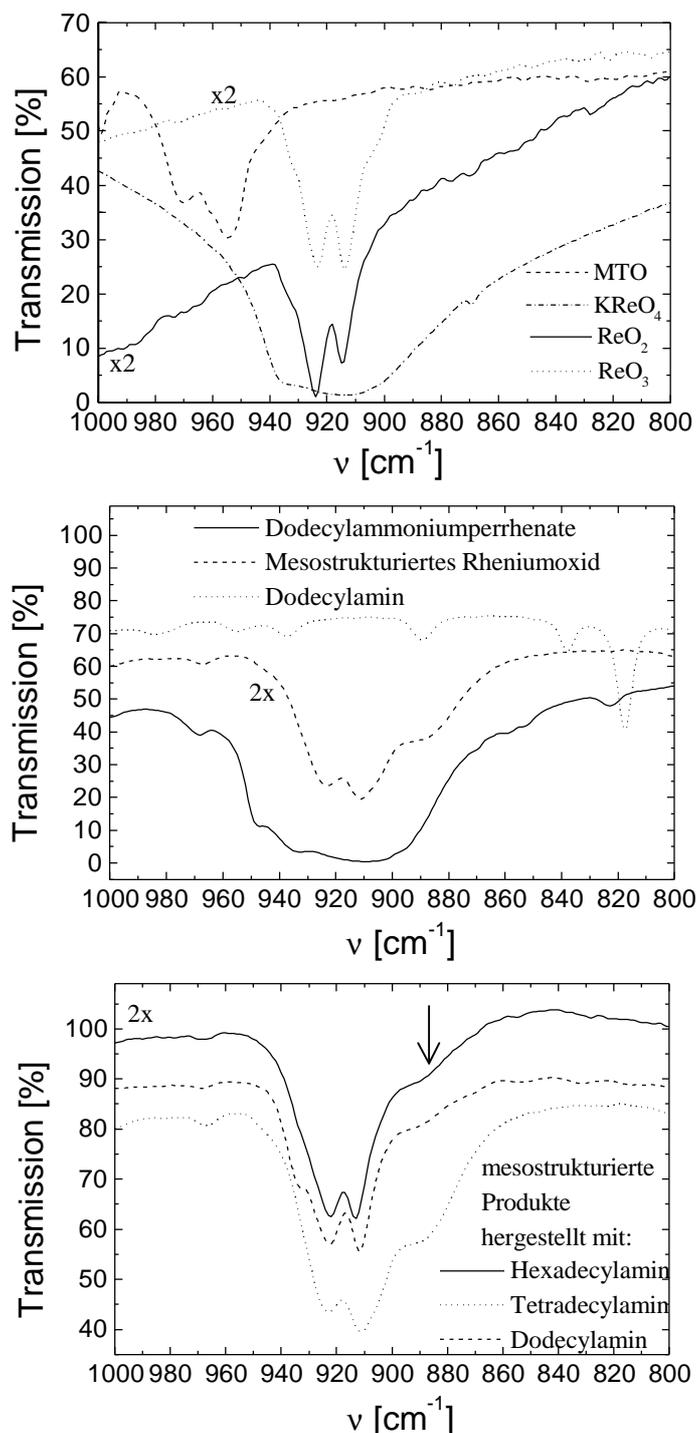


Abbildung 6.11: Ausschnitte der IR-Schwingungsspektren von verschiedenen Re-O- und Tensid-Verbindungen im Bereich der Re-O-Valenzschwingungen

KReO ₄					913(vs,b)		
ReO ₃				924(m)	915(m)		
ReO ₂				927(m)	913(m)		
MTO	998(s)	959(vs)	946(s)				
Poly-MTO					912(vs)	881(sh)	851(sh)
meso-C ₁₂ (B)		(965)		923(vs)	911(vs)	(888)	
meso-C ₁₄ (B)		(965)	(933)	922(vs)	912(vs)	(890)	
meso-C ₁₆ (B)				922(vs)	913(vs)		
C ₁₂ NH ₃ ⁺ ReO ₄ ⁻					913(vs,b)		

Tabelle 6.2: Re-O-Valenzschwingungen von Referenzverbindungen und Rheniumoxid/Alkylamin-Kompositen

Wie bei vielen anorganischen tetraedrisch geordneten Anionen zeigt auch das Perrhenation eine sehr intensive breite Bande (Abbildung 6.11 oben). Die weiteren Referenzverbindungen weisen ebenfalls eine intensive Bande auf, die jedoch mindestens zweigeteilt ist und teilweise noch leichte Schultern besitzt. Die Re-O-Schwingung des tetraedrisch koordinierten MTO ist dabei gegenüber den Re-O-Schwingungen der Oxide um ca. 50 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen und damit kleineren und energiereicheren Wellenlängen verschoben, was durch den erhöhten Doppelbindungsanteil der Re-O-Bindung in MTO erklärt werden kann. Die Schwingungsbanden der mesostrukturierten Produkte hingegen kommen genau dort zum Liegen, wo ReO₂ und ReO₃ sie auch zeigen. Eine Unterscheidung zwischen beiden ist aufgrund der ähnlichen Koordination (ReO₆-Oktaeder) und damit auch des Schwingungsverhaltens nicht möglich. Mit dem IR-Spektrum des reinen Dodecylamins kann ein größerer Beitrag der Tenside im Bereich der Re-O-Schwingungen ausgeschlossen werden. Die mesostrukturierten Produkte zeigen interessanterweise eine zusätzliche Schulter bei ca. 888 cm⁻¹, d.h. zu niedrigeren Wellenzahlen hin (Abbildung 6.11 unten, Pfeil). Diese Erhöhung der Bandenanzahl weist auf eine Symmetrierniedrigung hin, welche durch eine Verzerrung der Oktaedersymmetrie hervorgerufen wird. Eine direkte Koordination des Stickstoffatoms der Tensidkopfgruppe an das Rheniumatom, wie sie in den Basenaddukten vergleichbarerweise vorkommt¹⁷, kann bei den mesostrukturierten Kompositen aufgrund der fehlenden Verschiebung der Schwingungsbanden ausgeschlossen werden. Für eine genaue Zuordnung bzw. Unterscheidung zwischen ReO₂ und ReO₃ muss in diesem Fall eine zusätzliche Methode

¹⁷ a) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 327, 351-370; b) ⁷

herangezogen werden, wofür sich hier die Röntgenabsorptionsspektroskopie hervorragend eignet.

6.3.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie der Rheniumverbindungen empfiehlt sich an der Re-L_I- und der Re-L_{III}-Absorptionskante. Während sich die L_{III}-Kante für die EXAFS-Analyse eignet, ist bei der L_I-Kante die XANES besonders interessant.

6.3.6.1 XANES

Die Re-L_I-Kante wird durch die Ionisation von 2s Elektronen hervorgerufen und ist im Nahkantenbereich besonders abhängig von der Inversionssymmetrie der Koordinationssphäre um das Absorberatom.¹⁸ Wird die Inversionssymmetrie, wie sie im idealen Oktaeder vorliegt, gestört, so wird durch einen $2s \rightarrow 5d(\text{Re}) + 2p(\text{O})$ Elektronenübergang ein intensiver Vorkantenpeak erzeugt. Insbesondere ist dies bei tetraedrischer Koordination der Fall, da hier die Störung der Inversionssymmetrie maximal ist. Wird die Tetraedersymmetrie gestört, nimmt die Intensität des Vorkantenpeaks ab. Bei oktaedrischer Koordination tritt der Vorkantenpeak somit nur minimal auf. Der Bereich kurz nach der eigentlichen Kante ist ebenfalls in großem Maße abhängig von der Koordinationsgeometrie um das Absorberatom, da er im Wesentlichen von Mehrfachstreuungseffekten bestimmt wird (s. Kap. 2.3.2), die sich bis in den mittelreichweitigen Bereich der Absorberumgebung auswirken. Dadurch ergibt sich die Funktion dieses Spektrenabschnittes als Fingerabdruck für jeweilige spezifische Strukturen der untersuchten Proben.

Abbildung 6.12 zeigt den Nahkantenbereich der Re-L_I-Kante für die Re-Referenzverbindungen und repräsentative Produkte aus den Synthesen der Mesostrukturen. Während KReO₄ und das MTO aufgrund der Tetraedersymmetrie der Liganden um das Rhenium einen sehr intensiven Vorkantenpeak aufweisen, ist dieser in den untersuchten Re/O-Kompositen nahezu vollständig verschwunden. Die oktaedrische Koordination des Rhenium im Poly-MTO ist durch die am Rhenium verbliebenen Methylgruppen signifikant gestört, so dass

hier trotz oktaedrischer Koordination ein Vorkantenpeak erscheint, der jedoch in seiner Intensität stark geschwächt ist. Auch der weitere Verlauf des Absorptionskoeffizienten ähnelt schon mehr dem Verlauf des ReO_3 , welches ähnlich dem Poly-MTO eckenverknüpfte Oktaeder in seiner Struktur aufweist. Die bisher schon als Perrhenatsalze der Tenside angesehenen Produkte der Synthesen bei niedrigen Tensidkonzentrationen erweisen sich auch hier bei den XANES-Untersuchungen als tetraedrisch koordinierte Verbindungen. Der Nahkantenbereich ähnelt jedoch mehr dem MTO als dem Kaliumperhenat, was allerdings ebenso durch einen schlechteren Ordnungsgrad in der Struktur hervorgerufen werden kann, der normalerweise immer zu einem Verschmieren der charakteristischen Merkmale führt. Die XANES des mesostrukturierten Produktes ähnelt schließlich verblüffend dem Spektrum des ReO_3 , wenn auch die Merkmale durch strukturelle Störungen leicht gedämpft erscheinen.

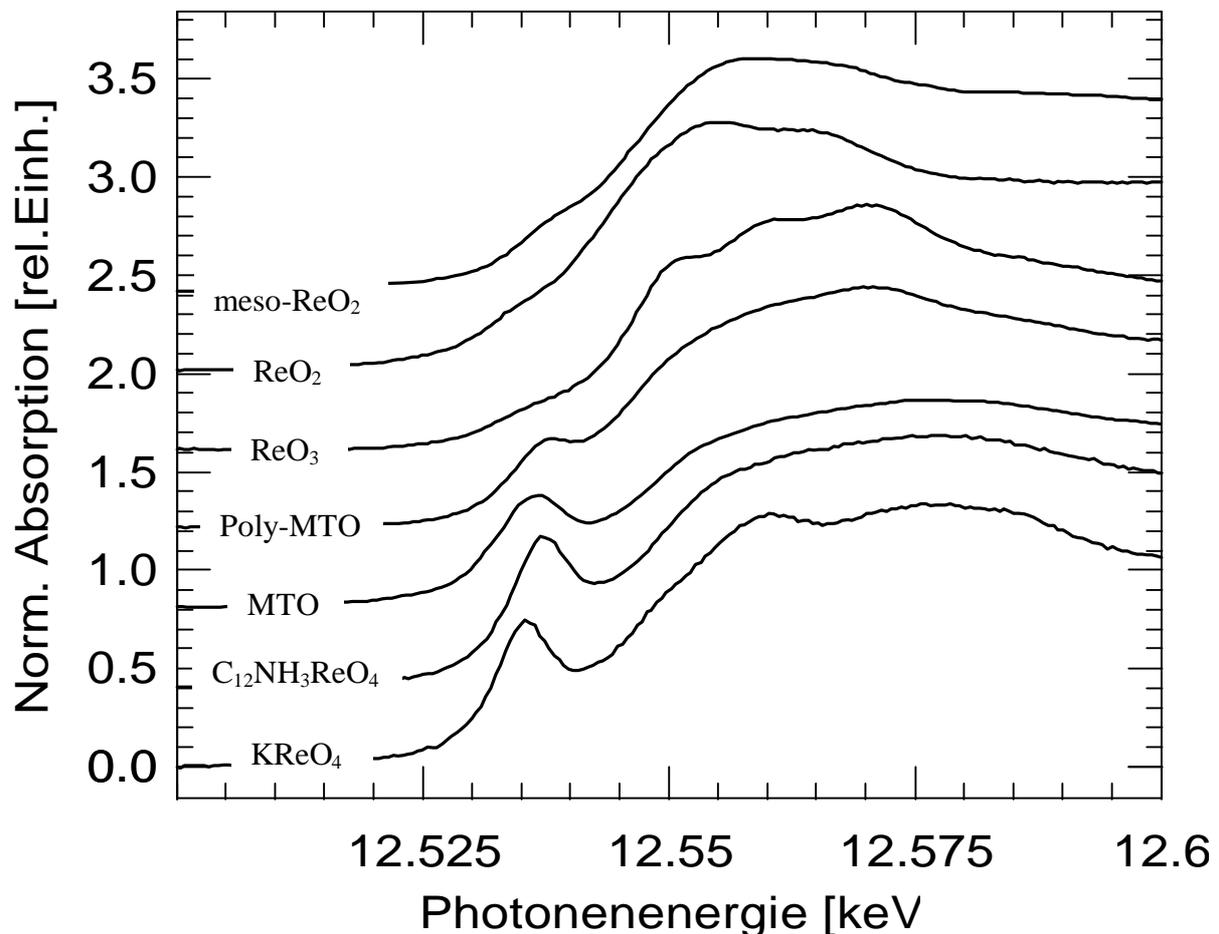


Abbildung 6.12: XANES-Spektren der Re-L_I -Kante von Referenzverbindungen und einem repräsentativen Produkt aus der Synthese der Mesostrukturen

¹⁸ M. Fröba, K. Lochte, W. Metz, *J. Phys. Chem. Solids.*, **1996**, 57, 635

6.3.6.2 EXAFS

Aus den Spektren der Re-L_{III}-Kante lassen sich nach der üblichen Bearbeitung der Rohdaten¹⁹ (vgl. Kap. 2.3.5ff) die Fourier-Transformierten der $C(k)$ -Funktion erhalten. In Abbildung 6.12 sind die $FTC(k)*k^3$ -Funktionen von Rhenium-Referenzverbindungen und einem mesostrukturierten Komposit gegenübergestellt. Bei $KReO_4$ ist erwartungsgemäß nur eine Koordinationsschale zu sehen, während bei den Oxiden auch höhere Schalen zu sehen sind. Durch die Eckenverknüpfung der ReO_6 -Oktaeder im Rheniumtrioxid ist schon in diesem Übersichtsbild der verhältnismäßig große Re-Re-Abstand im Vergleich zum Re-Re-Abstand der kantenverknüpften Oktaeder im Rheniumdioxid zu sehen. Die deutliche Reduktion der höheren Schalen im mesostrukturierten Produkt ist dabei auf eine entsprechende strukturelle Unordnung zurückzuführen, wobei dies auch allgemein ein Hinweis auf eine Strukturierung im Nanometerbereich sein kann.²⁰ Die starke Betonung der höheren Schalen im Rheniumtrioxid dagegen ist ein eindrucksvolles Beispiel des sogenannten Linseneffektes, durch den verstärkt Mehrfachstreuung zur Rückstreuamplitude beitragen.²¹ Durch Least-Squares-Fits (Abbildung 6.14) konnten die strukturellen Parameter (Tabelle 6.3) der Referenzverbindungen und der synthetisierten Produkte extrahiert werden.

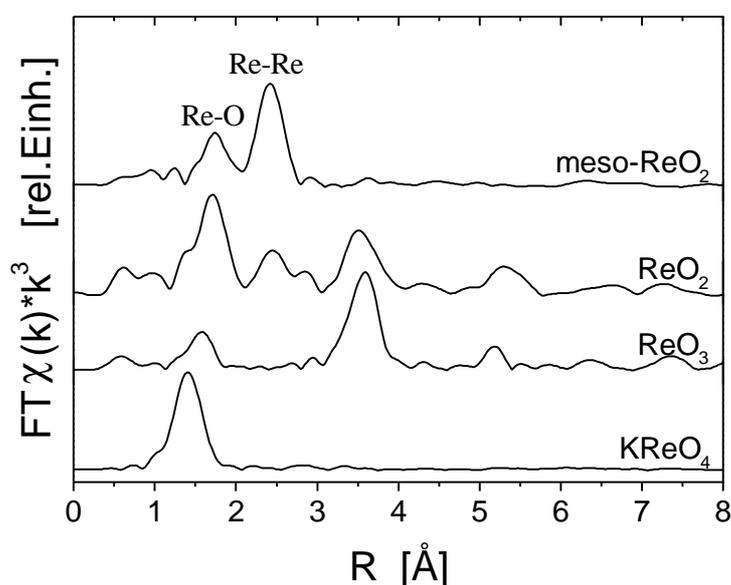


Abbildung 6.13: $FTC(k)*k^3$ -Funktionen von Rhenium-Referenzverbindungen und eines mesostrukturierten Komposits

¹⁹ a) WinXAS: T. Ressler, *J. Synchr. Rad.*, **1998**, *5*, 118; b) S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, *Phys. Rev. B*, **1995**, *52*, 2995

²⁰ Fröba, R. Köhn, G. Bouffaud, O. Richard, G. van Tendeloo, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2858

²¹ M. Fröba, Dissertation, Hamburg, **1993** und Literaturstellen hierin

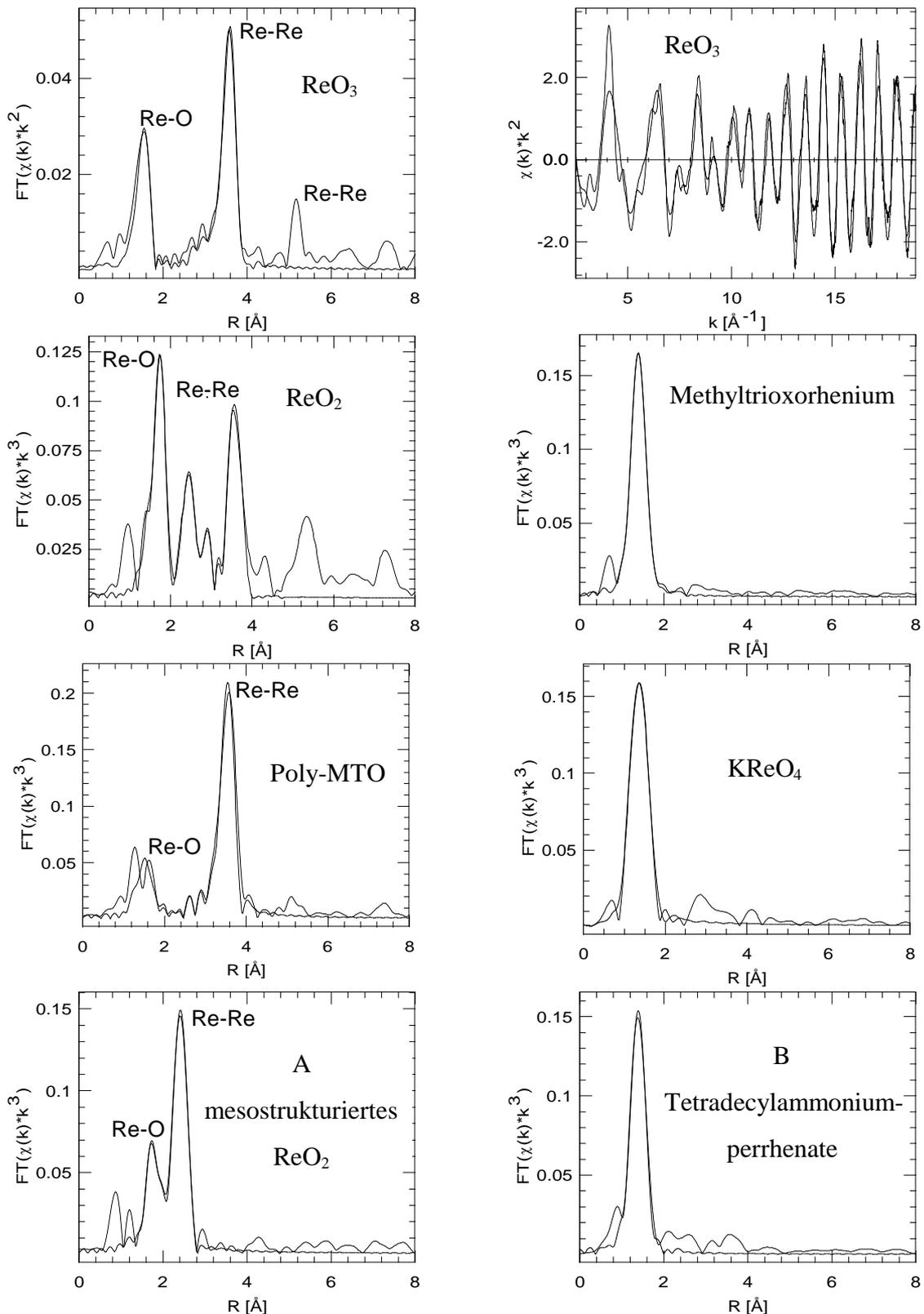


Abbildung 6.14: Least-Squares-Fits (gestrichelt) der $FT(\chi(k) \cdot k^n)$ (durchgezogen) der Rhenium-Referenzverbindungen (ReO_3 , ReO_2 , MTO, Poly-MTO und KReO_4) und der Produkte aus zwei repräsentativen Synthesen (A: mesostrukturiertes ReO_2 , B: $\text{C}_{14}\text{NH}_3^+\text{ReO}_4^-$). Zum Vergleich ist ein Least-Squares-Fit der $\chi(k) \cdot k^2$ von ReO_3 beigefügt. Numerische Ergebnisse der Fits befinden sich in Tabelle 6.3.

	Rückstreuer	N	R[Å]	$\Delta\sigma[\text{Å}^2]$	ΔE_0
ReO₃: $S_0^2 = 0.95$ R=1.08-3.92 {k=3.52-18.31}	Re-O	[6]	1,868 {1,868}	0,002 {0,002}	9,86 {8,62}
	MS(3)	[48]	3,188 {3,188}	0,001 {0,002}	9,86 {8,62}
	Re-Re	[6]	3,735 {3,735}	0,002 {0,002}	9,86 {8,62}
	MS(3)	[18]	3,735 {3,735}	0,005 {0,003}	9,86 {8,62}
	MS(4)	[42]	3,735 {3,735}	0,004 {-0,009}	9,86 {8,62}
	Re-O	[24]	4,176 {4,176}	0,009 {0,009}	9,86 {8,62}
	MS(3)	[48]	4,342 {4,342}	0,004 {-0,002}	9,86 {8,62}
ReO₂: $S_0^2 = 0.98$ R=1.18-4.02	Re-O	[4]	1,931	0,007	11,00
	Re-O	[2]	2,016	0,001	11,46
	Re-Re	[1]	2,545	0,004	11,79
	Re-Re	[1]	3,077	0,011	5,01
	Re-O	[2]	3,116	0,002	1,25
	Re-Re	[4]	3,598	0,007	4,12
	Re-Re	[4]	3,692	0,004	9,43
MTO: $S_0^2 = 0.93$ R=1.09-1.84	Re-O	[1]	1,644	-0.002	6,36
	Re-O	[2]	1,734	0.001	6,36
	Re-C	[1]	2,082	0.001	6,36
Poly-MTO: $S_0^2 = 0.93$ R=1.50-3.98	Re-O	[1]	1,751	0,008	9,16
	Re-O	[4]	1,864	0,008	9,16
	Re-C	[1]	2,147	0,003	9,16
	Re-H	[12]	2,652	0,013	9,16
	MS(3)	[16]	2,887	-0,004	9,16
	MS(3)	[8]	3,086	-0,002	9,16
	MS(3)	[8]	3,182	-0,002	9,16
	MS(4)	[8]	3,615	-0,009	9,16
	Re-Re	[4]	3,728	0,006	9,16
	MS(3)	[8]	3,728	0,003	9,16
	Re-O	[4]	4,119	0,001	9,16
KReO₄: $S_0^2 = 0.81$ R=0.91-1.84	Re-O	[4]	1,730	-0,001	9,51
meso-ReO₂: $S_0^2 = [0.98]$ R=1.35-2.80	Re-O	2,99	1,865	0,004	3,22
	Re-O	2,99	2,020	0,014	7,02
	Re-Re	2,13	2,548	0,003	5,69
C₁₄NH₃⁺ReO₄⁻: $S_0^2 = [0.81]$ R=1.18-1.85	Re-O	4,00	1,726	0,002	8,85

Tabelle 6.3: Numerische Ergebnisse der in Abbildung 6.14 dargestellten Least-Square-Fits der $FT\alpha(k)*k^n$ von ReO₃, ReO₂, MTO, Poly-MTO, KReO₄, meso-ReO₂ und Tetradecylammoniumpererrhenat (Werte des $\alpha(k)*k^2$ -Fit von ReO₃ in { }).

Als Startparameter für die Fitprozedur wurden bei den Referenzverbindungen die Beiträge der Rückstreuer über theoretische Phasen- und Amplitudenfunktionen mit dem Programm Feff 7.02 aus Strukturdaten berechnet, welche der Literatur für die jeweilige Verbindung entnommen wurden.* Für Rheniumtrioxid ist beispielhaft jeweils ein Fit im R-Raum und im k-Raum dargestellt worden. Die Übereinstimmung der Fits mit den experimentellen Daten ist bei beiden Methoden sehr gut. Auch bei den anderen Referenzverbindungen stimmen die Daten mit den erhaltenen Fits excellent überein. Einzige Ausnahme ist das Poly-MTO, wobei hier keine genauen Strukturdaten erhältlich sind. Zudem sind nicht alle Rheniumatome im von Herrmann et al. hierfür postulierten Strukturvorschlag gleichermaßen koordiniert, wodurch eine genaue Analyse erschwert wird. Die vermuteten Perrhenatsalze der Tenside erweisen sich hier definitiv als solche, da kein Kohlenstoff in der ersten Koordinationsschale zu detektieren ist und der Re-O-Abstand ausgezeichnet mit dem des Kaliumperrhenat übereinstimmt. Die mesostrukturierten Produkte zeigen eindeutig einen Re-Re-Abstand in der zweiten Koordinationsschale, der charakteristisch für kantenverknüpfte Oktaeder ist. Ein Beitrag von eckenverknüpften Oktaedern mit Re-Re-Abständen von ca. 3.75 Å kann ausgeschlossen werden. Als Startparameter wurden hier die ersten drei Schalen (Re-O, Re-O, Re-Re) des Rheniumdioxids verwendet. Eine eigentlich angebrachte Verwendung des zweiten im Rheniumdioxid vorkommenden Re-Re-Abstandes von 3.08 Å, der letztlich zur einer offensichtlichen Paarung von jeweils zwei benachbarten kantenverknüpften Oktaedern in der Struktur führt,²² bringt im Least-Squares-Fit nur schlechtere Ergebnisse hervor. Dies könnte für eine regelmäßigere Anordnung der ReO₆-Oktaeder in den Oktaederketten der ReO₂-Struktur in den mesostrukturierten Proben sprechen. Die deutliche Reduktion der höheren Koordinationsschalen spricht allerdings dagegen.

6.3.7 Templatentfernung und Thermoanalytische Untersuchungen

Um zu porösen Materialien zu gelangen, wurden mehrere Arten der Templatentfernung angewendet. Die Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln schlug fehl. Organische Lösungsmittel vermochten das Tensid nicht zu extrahieren, organische Säuren (z.B. Essigsäure) lösten die Komposite ganz auf, mit anorganischen Säuren

* Eingabedateien für das Programm Atoms zur Generierung der Feff Eingabedateien befinden sich im Anhang mit jeweiligen Literaturangaben zu den Strukturdaten.

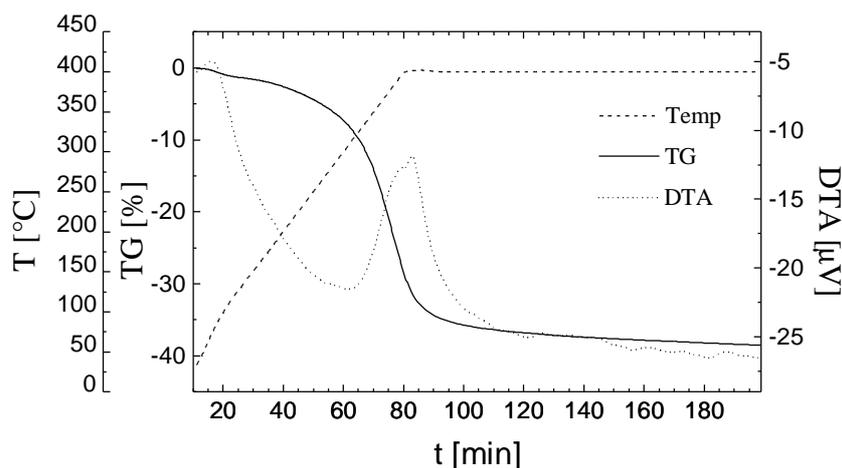


Abbildung 6.15: TG/DTA Diagramm der Zersetzung von mesostrukturiertem Rheniumdioxid in einer dynamischen Stickstoffatmosphäre

konnte das Tensid ebenfalls nicht extrahiert werden. Die Zersetzung in einem Plasmaofen brachte im Wasserstoffplasma nur geringfügige Massenverluste $< 5\%$ mit sich, während im Sauerstoffplasma die Mesostruktur bereits nach 5min Behandlung unter Bildung von ReO_3 zusammenbrach. Am besten eignet sich die endotherme Pyrolyse in einer dynamischen Stickstoffatmosphäre bei der Massenverluste von ca. 38% erreicht werden können (Abbildung 6.15), ohne dass die Struktur zusammenbricht. Die exotherme Zersetzung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre führt dagegen bei erhöhten Temperaturen stets zum nahezu vollständigen Massenverlust, der durch die Bildung des flüchtigen Dirheniumheptaoxids erklärt werden kann.

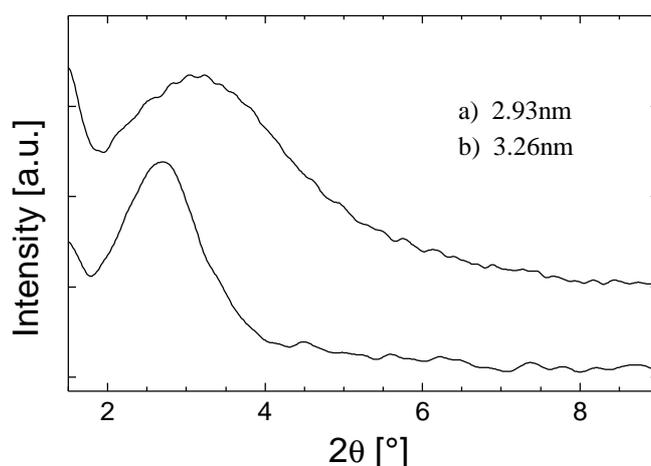


Abbildung 6.16: Röntgenpulverdiagramme a) eines mesostrukturierten Produktes aus der in Abbildung 6.15 abgebildeten Pyrolyse unter dynamischer Stickstoffatmosphäre und b) der mit Tetradecylamin hergestellten mesostrukturierten Mutterverbindung

²² J. K. Burdett, *Acta Cryst.*, **1995**, B51, 547-558

Das Röntgenpulverdiagramm der in Stickstoff pyrolysierten Probe zeigt noch deutlich eine Mesostruktur an, die im Vergleich zur Mutterprobe eine geringe Schrumpfung des d-Wertes aufweist. Physisorptionsmessungen konnten leider keine Porosität feststellen, wobei dies höchstwahrscheinlich durch Blockierung der Poren mit Kohlenstoffresten innerhalb des Materials begründet ist. Eine Stabilisation der Struktur durch Nachtempern und weitere Entfernung restlichen Kohlenstoffs konnte nicht erreicht werden.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden drei Übergangsmetalloxidsysteme - TiO_2 / Cr_2O_3 / ReO_2 - im Hinblick auf eine mögliche Strukturierung im Nanometerbereich mit regelmässig wiederkehrenden Struktureinheiten von 2-10 nm Größe bearbeitet. Die Auswahl dieser Systeme orientierte sich dabei vor allem an den physikalischen Eigenschaften der bulk-Phasen und deren jeweiliger Eignung als Photohalbleiter, Antiferromagnet bzw. metallischer Leiter. In allen drei Fällen gelang die Strukturierung in diesem Größenbereich unter Verwendung von supramolekularen Templaten, welche sich aus amphiphilen Tensidmolekülen in wässriger Lösung bilden.

7.1 Mesostrukturiertes Titandioxid

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Reaktivität in wässriger Lösung von Titanetraisisopropanolat mit verschiedenen zweifach koordinierenden Liganden so weit herabgesetzt werden kann, dass mesostrukturierte Komposite in einer Synthese unter Verwendung von supramolekularen Templaten, gebildet aus Kaliumdodecylphosphat und Wasser, erhalten werden können. Mit den verwendeten Liganden 2,4-Pentandion, 1,3-Propandiol, 1,5-Pentandiol und Ethylenglykolmonobutylether konnten hauptsächlich lamellare Mesostrukturen erzeugt werden. Dies wurde mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen. Dabei traten in kleinen Anteilen bei Proben aus lyotropen Ansätzen und Ansätzen mit dem Etheralkohol als Inhibitor auch sogenannte ungeordnete Mesostrukturen auf. Am besten eigneten sich für die Synthese Temperaturen von 80°C und Reaktionszeiten von 2-5 Tagen bei einem Verhältnis von Titan:Inhibitor:Tensid von 1:1:1 für die Zusammensetzung der Reaktionsmischung. Mesostrukturen konnten dabei über einen großen Konzentrationsbereich der Lösung des Tensids in Wasser erhalten werden (5-40%). Dabei zeigen die Produkte aus Synthesen mit hohen Tensidkonzentration besonders in der Transmissions-elektronenmikroskopie einen Trend zu einer verstärkten Krümmung der Schichten. Ethanolthermale Synthesen lieferten nur thermisch instabile Mesostrukturen mit extrem kleinem d -Wert, welche wahrscheinlich aus inversen Micellen aufgebaut sind. Alle erhaltenen Mesostrukturen ließen sich nicht ohne

Verlust der Mesostruktur calcinieren, welches wiederum den lamellaren Aufbau der Produkte bestätigt. Mit Hilfe von in-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Reaktionsmischungen konnte letztlich bestätigt werden, dass sowohl zu Beginn der Reaktion als auch in ihrem weiteren Verlauf keine hexagonalen oder kubischen Phasen in den Reaktionsmischungen auftreten. Extraktionsversuche konnten das Tensid nur in sehr geringfügigem Maße entfernen. Dies deutet auf eine starke Wechselwirkung mit der anorganischen Komponente hin, jedoch konnte mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Ti-K-Kante in der EXAFS-Analyse kein Hinweis auf die Anwesenheit von Phosphatgruppen in der unmittelbaren Nachbarschaft der Ti-Atome erhalten werden, im Gegensatz zu Proben, die unter Verlust der Mesostruktur calciniert wurden. Es konnte gezeigt werden, dass es sich innerhalb der anorganischen Wände der Mesostrukturen um anatasähnliche Titanspezies handelt. Sowohl die Analyse des Nahkantenbereichs (XANES) mit der semiquantitativen Auswertung des Vorkantenpeaks und dem Vergleich des Fingerprintbereichs mit entsprechenden Referenzverbindungen, als auch die quantitative Auswertung der EXAFS-Spektren mit den erhaltenen Atomabständen weisen auf eine anatasähnliche Struktur hin. Gleichzeitig deuten die Höhe und Lage des Vorkantenpeaks aus der XANES-Analyse sowie die leicht erhöhten Bindungsabstände und stark reduzierten Koordinationszahlen der zweiten Schale aus den Least-Squares-Fits der EXAFS-Analyse auf eine stärker gestörte Ordnung, besonders ab der zweiten Koordinationsschale, hin. Die spektroskopische Untersuchung der mesostrukturierten Komposite im UV-VIS-Bereich zeigte eine vielversprechende Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Wellenlängen hin. Die Umrechnung dieser Blauverschiebung ergab eine Erhöhung der Bandlücke um 0.2 eV, welche in vergleichbarer Größenordnung auch bei monodispersen Anataspartikeln von 4-10 nm Größe festzustellen ist. Diese Veränderung der elektronischen Eigenschaften ist besonders ermutigend im Hinblick auf weitere Arbeiten, bei denen verstärkt der Einfluss von unterschiedlichen Schichtdicken untersucht werden sollte. Auch die Synthese von porösen Materialien sollte weiter verfolgt werden.

7.2 Mesostrukturiertes Chrom(III)oxid

Bei der Synthese von mesostrukturiertem Chrom(III)oxid stand ebenfalls die Abstimmung der Reaktivität von Precursorverbindungen im Vordergrund, besonders in Bezug auf die Hydrolyse- und Kondensationseigenschaften von Komplexen mit unterschiedlichen

Liganden und die gleichzeitige Verwendung unterschiedlicher Tenside. Es konnte gezeigt werden, dass mit verschiedenen Tensiden, die entweder anionische oder neutrale Kopfgruppen enthalten, und mit unterschiedlichen Cr^{3+} -Precursoren, welche Liganden mit variierender Koordinationsstärke am Chromatom tragen, mesostrukturierte Komposite erhalten werden können. Am besten eignete sich das System Dodecylphosphorsäure / basisches Chrom(III)acetat für die Strukturierung, da dies das einzige System war, welches unter den untersuchten Bedingungen innerhalb der anorganischen Wände eine stärker vernetzte Struktur ausgebildet hat. In der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Transmissionselektronenmikroskopie stellten sich die Komposite zumeist als Produkte mit lamellarer Struktur heraus. Es gelang dennoch bei einigen Proben, die bei hoher Tensidkonzentration oder bei leicht alkalischen pH-Werten hergestellt wurden, die Krümmung der Schichten so zu erhöhen, dass einzelne Teilchen einen zwiebelartigen Aufbau aufwiesen. Aufgrund der besonders gut geeigneten Reaktivität des Chrom(III)acetats ließ sich durch systematische Änderung verschiedener Syntheseparameter, wie Temperatur, Reaktionszeit, Tensidkonzentration und Tensid/Chrom-Verhältnis, die lamellare Struktur gezielt verändern, erkennbar an der starken Zu- bzw. Abnahme des d -Wertes der Basalreflexe. Ein großer Bereich der Schichtabstände von ca. 33-45 Å konnte somit abgedeckt werden. Sowohl die IR-Spektroskopie als auch die thermoanalytische Untersuchung zeigte den Verbleib zumindest von Teilen der Acetatgruppen in den Kompositen. Die Elementaranalyse der mesostrukturierten Verbindungen ergab für das Chrom/Tensid-Verhältnis Werte von ca. 1:1 bis 2.7:1, was einen systematischen Ligandenaustausch der Acetatgruppen am Dreiercluster des Chromacetats ($\text{Cr}_3(\text{OOCCH}_3)_7(\text{OH})_2$) durch die Kopfgruppen der Tensidmoleküle nahelegt. Aus den höheren Endtemperaturen der Zersetzung der Komposite bei den thermoanalytischen Messungen lässt sich ebenso eine stärkere Bindung der Tensidkopfgruppe an das Chrom vermuten. Entsprechend entwickelte Modellvorstellungen über den Aufbau der Schichten innerhalb der Mesostrukturen konnten mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie teilweise bestätigt werden. Sowohl in der XANES- als auch in der EXAFS-Analyse konnte eine noch große Ähnlichkeit mit dem Edukt Chromacetat festgestellt werden. Die Auswertung der zweiten Koordinationsschalen ergaben zudem einen merklichen Anteil an eckenverknüpften Oktaedern in den Kompositen, die bei einer Mindesttemperatur von 80°C hergestellt wurden. Hieraus ergibt sich letztlich die stärkere Vernetzung der anorganischen Schichten in diesen Produkten. Inwiefern jedoch Phosphatbrücken zwischen einzelnen Chromatomen oder den teilweise aufgebrochenen Chromacetat-Clustern hierfür mitverantwortlich sind, konnte durch

ungünstige Phasenverschiebungen an den Cr- und P-Atomen in den Least-Squares-Fits der EXAFS-Analyse nicht geklärt werden. Mit Hilfe von am Synchrotron durchgeführten in-situ Beugungsuntersuchungen konnte die Bildung von Mesostrukturen mit hexagonaler oder kubischer Symmetrie während der Anfänge des Strukturierungsprozesses nahezu ausgeschlossen werden. Erwartungsgemäß ließen sich somit keine mesoporösen Materialien durch Extraktion oder Calcination herstellen. Durch chemische Nachbehandlung gelang es aber, die magnetischen Eigenschaften der lamellar strukturierten Komposite durch teilweise Oxidation des Cr(III) zum Cr(IV) signifikant zu verändern, wodurch ein vielversprechender Weg eröffnet wurde, die Eigenschaften dieser Materialien in Zukunft noch gezielter zu verändern.

7.3 Mesostrukturiertes Rheniumdioxid

Durch die Verwendung des unüblichen metallorganischen Precursors Methyltrioxorhenium (MTO) ist es in dieser Arbeit zum ersten Mal möglich geworden, mesostrukturierte Komposite aus langkettigen Alkylaminen und Rheniumdioxid herzustellen. In den Synthesen fielen je nach Reaktionsführung in unterschiedlichen Gewichtsanteilen zwei Produktklassen an. Die erste stellte sich in der Röntgenpulverbeugung immer als lamellare, sehr gut geordnete Phase dar, während die zweite mit einem einzigen breiten Reflex als weniger gut geordnete Phase erschien. Die gut geordneten lamellaren Phasen haben sich durch ihr Löslichkeitsverhalten, ihre IR-Spektren und die Analyse ihrer Röntgenabsorptions-spektren als Perrhenatsalze der Tenside herausgestellt. Durch die richtige Strategie bei der Strukturierung und einer geschickten Reaktionsführung gelang es aber, die Bildung der Perrhenatsalze zugunsten der zweiten mesostrukturierten Produktklasse zurückzudrängen. Die Anwendung des lyotropen Ansatzes, bei dem das flüssigkristalline Templat vor Zugabe der Anorganik aus Amin und Wasser vorgebildet wird, führte hier zum Erfolg. Als wichtiges Instrument für den Nachweis eines vorhandenen Flüssigkristalls in der reinen Tensidlösung erwies sich die Polarisationsmikroskopie. Es konnten somit nach Bestimmung der geeigneten Tensidkonzentrationen sowohl mit Dodecylamin, Tetradecylamin und Hexadecylamin jeweils mesostrukturierte Komposite der zweiten Produktklasse hergestellt werden. Der d-Wert des Basalreflexes zeigte dabei eine lineare Abhängigkeit von der Tensidkettenlänge. Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung ergab eine ungeordnete Mesostruktur

für diese Produkte, wie sie bereits früher bei Silica-Phasen gefunden wurde. Die Elementaranalyse der mesostrukturierten Produkte zeigte ein Rhenium/Tensid-Verhältnis von 1/1, wodurch eine Bildung sehr dünner Schichten manifestiert wurde. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie konnte die Rheniumspezies in den Produkten auf die Rheniumoxide begrenzt werden und durch die röntgen-absorptionspektroskopische Untersuchung gelang letztlich ihre Identifikation als Rheniumdioxid. Sowohl der Fingerprintbereich der Re-L XANES und der typische Re-Re-Abstand für kantenverknüpfte ReO_6 -Oktaeder in der EXAFS bestätigten dies. Die EXAFS-Analyse ergab hingegen auch einen relativ niedrigen Ordnungsgrad für die höheren Koordinationsschalen. Durch thermoanalytische Untersuchungen konnte bei diesen Kompositen trotz der dünnen Schichten und dem niedrigen Ordnungsgrad der höheren Koordinationsschalen eine für mesostrukturierte Übergangsmetalloxide erstaunliche thermische Stabilität nachgewiesen werden. Selbst nach 2 Std. bei 400°C blieb die Mesostruktur zum größten Teil erhalten, wobei der gleichzeitig auftretende übliche Schrumpfungsprozess der Struktur um ca. 3 \AA den Erfahrungen bei der Calcination anderer Systeme durchaus entspricht. Eine Porosität wurde hingegen aufgrund von Porenblockierungseffekten von restlichem Kohlenstoff nicht festgestellt. Leitfähigkeitsmessungen an den mesostrukturierten Kompositen zeigten noch hohe Widerstände an, die auf Korngrenzeneffekte zurückgeführt werden.

Es konnte in dieser Arbeit insgesamt die Palette der bisher vorhandenen mesostrukturierten Übergangsmetalloxide sinnvoll erweitert werden. Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Ti- und Cr-Komposite zeigt vielversprechende Ergebnisse bezüglich der gezielt durch die Struktur veränderbaren Eigenschaften mit guten Optionen für zukünftige weitere Anstrengungen auf diesem Gebiet. Mit der Darstellung des bemerkenswert stabilen mesostrukturierten Rheniumdioxids ist zudem ein großer Schritt auf dem Weg zu einem neuen mesoporösen Übergangsmetalloxid gelungen.

8 Summary

This thesis deals with three transition metal oxide systems TiO_2 , Cr_2O_3 and ReO_2 in order to obtain nanostructured solids with repeating structural units in the size order of 2-10 nm. The choice of these systems is guided along the physical properties of the bulk phases of these oxides and their suitability for application as photocatalyst, antiferromagnet and metal conductor. In all three cases the goal of obtaining mesostructured phases has been achieved by syntheses utilizing supramolecular aggregates of surfactant molecules as structure directing templates in aqueous solution.

8.1 Mesostructured Titanium Dioxide

Dealing with titanium dioxide the main problem in the synthesis of mesostructured materials in aqueous solution is the very high reactivity of the commonly used titanium alkoxide precursors which are well known from sol-gel chemistry. This problem was solved by modification of the alkoxide with different chelating ligands. The reactivity of titanium tetraisopropoxide could be slowed down enough by utilization of 2,4-pentanedion, 1,3-propanediol, 1,5-pentandiol or ethylenglycolmonobutylether as inhibitor so that mesostructured products with mainly lamellar structures were obtained. This has been proved by X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy. Besides lamellar also disordered structures could sometimes be observed in samples which were synthesized at high surfactant concentration or with ethylenglycolmonobutylether as inhibitor. Best synthesis conditions were reaction temperatures of 80°C , reaction times of 2-5 days and a titanium/inhibitor/surfactant ratio of 1/1/1. Mesostructures were available over a wide range of surfactant concentrations (5-40%). A slight tendency to an increased curvature of the nanostructured inorganic layers has been shown by the products synthesized at high concentrations. Ethanolothermal synthesis resulted in mesostructured products with very low d-spacings (< 2 nm) and also considerably reduced thermal stabilities suggesting an inverse micellar assembly. All mesostructured materials could not be calcined without complete loss of the mesostructure corroborating the observed lamellar structures in TEM and P-XRD already mentioned above. In situ X-ray diffraction studies on the reaction mixtures revealed securely

the absence of any cubic or hexagonal structure from the beginning of the reaction until its end. Removal of the surfactant via extraction remained unsatisfactory since only very small amounts could have been removed. This indicates a strong interaction with the inorganic part of the mesostructure. Nevertheless, with X-ray absorption spectroscopy at the Ti-K edge and analysis of the EXAFS oscillations no phosphor atoms in the nearer neighborhood of titanium could be detected except when samples are calcined under complete loss of the mesostructure. In contrary after thorough examination of the pre edge Peak in the XANES and careful analysis of the EXAFS region the titanium species within the mesostructure turned out to be made of anatase. Reduced amplitudes of the higher shells could be explained by the building of a nanostructured phase whereas a similar effect could also be produced by a certain degree of disorder in the overall structure. UV-Vis spectroscopic investigations displayed a promising blue shift of the absorption edge to lower wavelength which amounts to an increase of the band gap of approximately 0.2 eV as it is established in colloid science for nanoparticles of about 4-10 nm in size. This difference in the electronic properties of the mesostructured compared to the bulk materials encourages for further work which should lay especially more emphasis on the influence of different layer thicknesses. Also the synthesis of porous materials should be followed up further on.

8.2 Mesostructured Chromium(III) Oxide

In the synthesis of mesostructured chromium(III) oxide the utilization of various chromium coordination compounds as precursors containing ligands with different coordination strength came to the fore, especially with respect to their hydrolysis and condensation behaviour. Also the application of surfactants with different headgroups has been investigated. It was possible to obtain mesostructured composites with anionic as well as with neutral surfactants. The best suited system revealed to be dodecyl phosphate / chromium(III) acetate, because it was the only system to end up with a more extended network within the inorganic layers. X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy showed a lamellar structure for most of the samples, but in some cases at high surfactant concentrations or slightly basic synthesis conditions the curvature of the layers was increased so that even solitary particles with an onionlike morphology have been observed. The lamellar structure could be systematically influenced in this reactant system by changing the synthesis conditions

in a controlled manner. Variation of temperature, time, surfactant concentration and Chromium/surfactant ratio the d-spacings could be directed over a large range from 3.3-4.5 nm. IR-spectroscopy and thermoanalytical measurements have proved that in the mesostructured products a significant amount of acetate ligands have remained. Elemental analysis gave chromium/surfactant ratios of approximately 1:1 – 2.7:1 suggesting a systematic ligand exchange of the bridging acetate groups which connect neighboring chromium atoms in the three membered chromium(III) acetate cluster ($\text{Cr}_3(\text{OOCCH}_3)_7(\text{OH})_2$) by the phosphate headgroups of the surfactant. High end temperatures of the decomposition process measured during calcination experiments support this kind of strong interaction between surfactant and the inorganic part of the mesostructure. X-ray absorption spectroscopy could partially confirm a corresponding model of the inner construction of the products. XANES and EXAFS investigations show both still a similarity of the chromium species inside the mesostructure with chromium(III) acetate. Nevertheless, quantitative EXAFS analysis also indicates a significant amount of corner shared octahedra for the products synthesized at a temperature at, or above 80°C, a result from which the formation of a more extended network can be concluded. Due to unfavorable phase shifts at the phosphorous and chromium atoms in the EXAFS analysis it could not be evaluated if bridging phosphate groups contribute in a pronounced way to this phenomenon. In situ X-ray diffraction studies could exclude the formation of mesostructures with hexagonal or cubic symmetry within the synthesis mixtures throughout the whole reaction. Therefore none of the synthesized materials could be calcined without loss of the mesostructure. Postsynthetic treatment with oxidizing agents like hydrogen peroxide gave promising changes in the magnetic behaviour of these materials. The higher numbers of Bohr magnetons for each chromium atom are in good agreement with a partial oxidation of chromium(III) to chromium(IV) which is hardly obtained on other pathways. This fact opens up a good chance for the future to find more ways to change the properties of these materials in even a more controlled way.

8.3 Mesostructured Rhenium Dioxide

For the first time it has been shown that the synthesis of mesostructured composites built out of long chained alkyl amines and rhenium dioxide is possible when the unusual organometallic precursor methyltrioxorhenium(VII) is used as rhenium source. Depending on

synthesis conditions mainly two types of products in varying amounts evolved within the reaction mixtures. Looking at the powder X-ray diffraction patterns for the first type of product it appeared as a well ordered lamellar phase while the other one showed only one distinct reflection typical for this kind of mesostructured materials. By evaluation of their solution behaviour, infrared and X-ray absorption spectra it could be concluded that the type one products were perrhenates of the corresponding alkyl amines. Using the right strategy for the structuring process and searching for the best reaction course lead in the end to a highly decreased amount of perrhenates in the reaction mixtures in favour of the desired second type products. Application of the „true liquid crystal approach“, in which the liquid crystalline template is built prior the addition of the inorganic species, showed up to be of best benefit. Polarized light optical microscopy has been a powerful tool to determine the right concentration of the surfactant within the solution which can provide the required liquid crystalline template. Mesostructured composites of the second type could therefore be synthesized from dodecylamine, tetradecylamine as well as from hexadecylamine aqueous solutions. A linear dependence of the d-spacing of the reflection in the diffraction patterns on the carbon chain length of the surfactant could be observed. Transmission electron microscopy revealed a disordered mesostructure like it has already been shown for different silica phases. Formation of rather thin ReO_2 -layers could be concluded from elemental analysis showing a rhenium/surfactant ratio of nearly 1:1. IR-spectroscopy permitted a limitation of possible rhenium species existing within the mesostructure to only the common rhenium oxides ReO or ReO_3 . X-ray absorption spectroscopy then appeared to be the right tool to identify ReO_2 . A comparison of the fingerprint region of the Re-L_I -XANES with reference substances showed very strong similarities to bulk ReO_2 . As well the appearance of a typical Re-Re distance in the Re-L_{III} -EXAFS analysis which is very characteristic for edge-shared ReO_4 -octahedra like in the structure of ReO_2 corroborates strongly the former result. Diminished amplitudes of the higher shells in the modified radial distribution functions of the extracted EXAFS-oscillations indicate a somewhat lower order of the corresponding higher coordination spheres around the absorbing rhenium atoms within the mesostructure. Despite of the obviously thin inorganic layers and a relative high degree of disorder in the higher coordination shells it was possible to calcine these materials to a high extent. After two hours at 400°C about 75% of the overall surfactant content had been removed from the product without a loss of the mesostructure. According to pore blocking effects by residual carbon within the mesopores, the inner surface remains inaccessible in physisorption measurements.. Investigations of the electric

conductivity of these materials revealed rather high resistances which could be due to grain boundary effects.

Within this thesis the variety of mesostructured transition metal oxides could be extended in a meaningful way. Examinations of the physical properties of the synthesized titanium and chromium composites show promising results with respect to a systematic change of properties in such materials through a controlled variation of the structure. They open up a wide and promising field for further research on this topic. With the synthesis of the remarkable thermally stable mesostructured rhenium dioxide a great step to a new mesoporous transition metal oxide has been taken.

Anhang

I Re-Infrarotspektroskopie-Daten

Probe	Re-O							N-H						
1	832(schw), 875(schw)	902(ss)		916(ss)	931(ss)	947(s)		3077(b)						3465(b)
2		900(ss)		916(s)	931(s)	947(s)								3433(b)
2c				914(ss)	922(ss)									3436(b)
3 (RT)		902(s)		916(s)	929(ss)	940(ss)	949(ss)		3115(b)	3263(sch)			3321(sch)	
3 (H ₂ O)	866(s)	900(ss)	910(s)	917(s)	931(s)	947(s)		3078(b)	3120(b)	3263(sch)			3321(sch)	3442(b)
3 (80°C)	867(s)	900(ss)		916(ss)	933(ss)	947(s)	967(schw)	3078(b)	3120(b)	3263(sch)			3321(sch)	
3 (PriOH)	866(schw)	900(ss,b)		920(ss,b)	931(s)	947(s)	967(schw)	3078(b)	3121(b)					
3c	867(s)	900(ss)		916(ss,b)	933(ss)	948(s)		3077(b)	3119(b)	(3200)				3442(b)
4			914(ss)	922(ss)	(931)									3436(b)
4 (PriOH)			911(s)	925(s,b)	940(s,b)					(3200)				3427(b)
4 (80°C)	867(schw)		910(ss,b)		931(ss,b)									3436(b)
4c			913(ss,b)	923(ss,b)										3439(b)
5	(872)		914(ss)	923(ss)										3430(b)
5 (160°C)			912(ss,b)	(923)	(933)	(947)		3078(schw)	3120(schw)	3201(schw)				3419(b)
6	(878)		912(ss,b)		933(ss,b)	947(s,b)								
6b	(874)	902(ss)	908(ss)	916(ss)	931(ss)	947(ss)		3077(s,sch)	3120(s,sch)	(3201)				3392(b)
7			913(ss,b)					3077(schw)	3120(schw)	3201(schw)				3411(b)
7b			913(ss,b)						3118(b)					3413(b)
8	(874)		910(ss)		933(s)	947		3081(s)	3118(s)	3231(b)				3404(b)
8b			910(ss)		(933)	(947)			()					3400(b)
9			912(ss)	(923)		(947)				3231(b)				3412(b)
10			913(ss)			(947)								3406(b)
11	884(s,b)		911(ss)	923(ss)			967(schw)		3120(b)	3201(b)	(3300)			3435(b)
12		896(ss)	912(ss)		933(schw)	947(s)	(967)	3051(schw,b)	(3070)					

13	874		910(ss)		933(s)	947(s)					3329(s,sch)		
13b	(890)		912(ss)	922(ss)	(933)				3120(b)	3196(b)	(3300)		3435(b)
14	817(schw)	896(schw)	912(schw)	920(schw)							3333(s,sch)		
14c	817(s)		912(ss)	(920)	934(s)						3333(s,sch)		
15	(890)		916(ss)	926(ss)					(3120)	(3250)			3436(b)
16	(890)		913(ss)	922(ss)			(960)		(3120)	(3250)			3436(b)
16c	817(schw)		907(ss,b)				984(schw)	3077(b)					
17	832(schw)	874(schw)	902(ss)	916(s)	931(ss)	947(s)	(967)	3078(b)	3120(b)				3436(b)
ReO2				912(b,schw)									
ReO3				915(s)	924(s)								
KReO4		869(schw)		913(bb)	(937)								
Poly-MTO	851(sch)	881(sch)		912(ss)									
MTO				920(schw)	946(s)	959(ss)	998(ss)						
CA	817(schw)											3333(sch)	
DA	818(s)				937(schw)	955(schw)	984(schw)					3331(s)	
TA												3333(b)	

Infrarot-Daten der Rheniumverbindungen: ss : sehr stark ; s : stark ; b : breit ; sch : scharf ; schw : schwach ; () : Schulter o. sehr schwach ; Spektrum schlechter Qualität (⇒DRIFT)

Anhang

II Tabelle der verwendeten Gefahrstoffe

Substanzklasse	Gefahrstoff	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Tenside	Dodecylamin	C	22-35	26-28.1-36/37/39-45
	Tetradecylamin	Xi	36/37/38	26-36
	Hexadecylamin	C	34	26-36/37/39-45
	Tetradecyltrimethylammoniumbromid	C	34	26-36/37/39-45
	Hexadecyltrimethylammoniumbromid	Xn, N	22-36/38-50/53	26-39-61
	Dodecylphosphat	C	34	26-36/37/39/45
	Tergitol	Xi	36-38-41	26-36
Übergangsmetallquellen	Ethanol	F	11	7-16
	2-Propanol	F, Xi	11-36/67	7-16-24/25-26
	Acetonitril	F, T	11-23/24/25	16-27-45
	Tetraisopropylorthotitanat	Xi	10-36	24
	Chrom(III)nitrat	O, Xi	8-36/38	26
	Chrom(III)acetat	Xn, Xi	20/21/22-36/37/38	26-37/39
	Chrom(III)isopropanolat	F	11-36/37/38	16-26-28.2-37/39
	Rhenium(VII)oxid	C	34	26-36/37/39/45
	Methyltrioxorhenium		41	26-36/37/39-22
	Säuren und Laugen	Kaliumhydroxid	C	22-35
Salzsäure (32%)		C	34-37	26-36/37/39/45
Salpetersäure (65%)		C	35	23.2-26-36/37/39/45
Schwefelsäure (95%)		C	35	26-30-45
Essigsäure (100%)		C	10-35	23.2-26-45
Phosphorsäure (85%)		C	34	26-36/37/39/45
Sonstige Chemikalien	Acetylaceton	Xn	10-22	21-23.2-24/25
	Ethylenglykolmonobutylether	Xn	20/21/22-37	24/25
	Perfluorglutarsäureanhydrid	C	34	26-37/39
	Tetramethylzinn	F, T+	11-26/27/28	45

- R8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
- R10 Entzündlich
- R11 Leichtentzündlich
- R20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen
- R21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
- R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- R26 Sehr giftig beim Einatmen
- R27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
- R28 Sehr giftig beim Verschlucken
- R35 Verursacht schwere Verätzungen
- R36 Reizt die Augen

- R37 Reizt die Atmungsorgane
- R38 Reizt die Haut
- R41 Gefahr ernster Augenschäden
- R50 Sehr giftig für Wasserorganismen
- R53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- R67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen
- S7 Behälter dicht geschlossen halten
- S16 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
- S21 Bei der Arbeit nicht rauchen
- S23.2 Dampf nicht einatmen
- S24 Berührung mit der Haut vermeiden
- S25 Berührung mit den Augen vermeiden
- S26 Bei Berührung mit den Augen sofort mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
- S27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
- S28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser
- S28.2 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife
- S30 Niemals Wasser hinzugeießen
- S36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung anziehen
- S37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
- S39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorlegen)
- S61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden, besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zur Rate ziehen

III Entsorgungshinweise

Alle schwermetallhaltigen Verbindungen wurden durch Säurebehandlung möglichst vollständig gelöst und die abfiltrierten Lösungen wurden in hierfür bereitgestellten Behältern der Entsorgungsabteilung im Fachbereich zugeführt. Lösungen mit überwiegend organischem Anteil wurden ebenso in einem hierfür bereitgestellten Behälter gesammelt und der Entsorgungsabteilung übergeben. Reaktive Verbindungen wurden zuvor stets in unreaktive Verbindungen überführt, wobei hiermit vor allen Dingen die hydrolyseempfindlichen Precursorverbindungen gemeint sind. In den verwendeten kleinen Mengen genügt hier zumeist die Umsetzung mit einem Überschuss Wasser.

IV Atoms-Eingabefiles

<pre> Title TiO₂ (rutile) Space P 42/M N M Core Ti geom=false Rmax 6.0 A=4.59373 c=2.95812 Atom ! At.type x y z center Ti 0.0 0.0 0.0 Ti O 0.3053 0.3053 0.0 O </pre> <hr/> <pre> title KTiOPO₄ space P N 21 A core Ti1 geom=false rmax 6.0 a=12.814 b=10.616 c=6.404 atom ! At.type x y z tag Ti 0.3729 0 0.5001 Ti1 Ti 0.2467 0.2515 0.2691 Ti2 P 0.498 0.2608 0.3364 P1 P 0.1808 0.5131 0.502 P2 K 0.378 0.312 0.7804 K1 K 0.1053 0.0669 0.6989 K2 O 0.4862 0.1504 0.4865 O1 O 0.51 0.3836 0.465 O2 O 0.3999 0.28 0.1989 O3 O 0.5937 0.2422 0.1925 O4 O 0.2247 0.6447 -0.0333 O5 O 0.2238 0.3907 0.0405 O6 O 0.112 0.5421 0.3105 O7 O 0.1111 0.4878 0.6918 O8 O 0.2526 0.6285 0.5396 O9 O 0.253 0.3995 0.4605 O10 </pre> <hr/> <pre> title Cr₂O₃ space R -3 C core Cr1 geom=false rmax 6.0 a=4.951 b=4.951 c=13.566 atom ! Atom type x y z tag Cr 0 0 0.3477 Cr1 O 0.3051 0 0.25 O1 </pre>	<pre> title TiO₂ (anatase) space I 41/A M D core Ti geom=false rmax 6.0 a=3.7852 b=3.7852 c=9.5139 atom ! At.type x y z center Ti 0.0 0.25 -0.125 Ti O 0.0 0.25 0.0831 O </pre> <hr/> <pre> title CrAc mit 1P space P 21 21 2 core Cr1 geom=false rmax 6.0 a=13.677 b=23.141 c=9.142 atom ! Atom type x y z tag Cr 0.1685 0.1496 0.4440 Cr1 Cr 0.0203 0.2188 0.6637 Cr2 Cr 0.1578 0.1149 0.7917 Cr3 O 0.1127 0.1610 0.6386 O1 O 0.2997 0.3187 0.5137 O2 O 0.1410 0.0643 0.4416 O3 O 0.0480 0.1599 0.3343 O4 O 0.2068 0.2314 0.4238 O5 O 0.2308 0.1373 0.2469 O6 O 0.0968 0.2768 0.5561 O7 O 0.4415 0.2935 0.5192 O8 O 0.4303 0.3347 0.2310 O9 O 0.0794 0.2478 0.8429 O10 O 0.4183 0.2185 0.2984 O11 O 0.1749 0.1811 0.9312 O12 O 0.0255 0.0951 0.8727 O13 O 0.1549 0.0419 0.6797 O14 O 0.2983 0.1274 0.7549 O15 O 0.2101 0.0659 0.9508 O16 P 0.4656 0.3157 0.6343 P1 C 0.3947 0.3090 0.7655 C2 C 0.1668 0.2788 0.4687 C3 C 0.2107 0.3352 0.4168 C4 C 0.4457 0.3778 0.1569 C5 C 0.3592 0.4096 0.1018 C6 C 0.1378 0.2297 0.9378 C7 C 0.1719 0.2680 0.0614 C8 C 0.1391 0.0295 0.5418 C9 C 0.3730 0.4673 0.4875 C10 C 0.3424 0.1323 0.6307 C11 C 0.4507 0.1373 0.6398 C12 </pre>
---	---

title alpha Cr(PO₄)₃
 space I m m a
 core Cr1 geom=false
 rmax 6.0 a=10.380 b=12.870 c=6.290
 atom
 ! Atom type x y z tag
 Cr 0.5 0.5 0 Cr1
 Cr 0.25 0.365 0.25 Cr2
 P 0.5 0.25 0.0079 P1
 P 0.25 0.5739 0.25 P2
 O 0.3766 0.25 0.228 O1
 O 0.361 0.4907 0.2142 O2
 O 0.224 0.6368 0.0546 O3
 O 0.5 0.3486 0.042 O4

title ReO₃
 space P m 3 m
 core Re geom=false
 rmax 6.0 a=3.735
 atom
 ! Atom type x y z tag
 Re 0 0 0 Re1
 O 0.5 0 0 O1
 O 0 0.5 0 O2
 O 0 0 0.5 O3

title ReO₂
 space P 21/C
 core Re geom=false
 rmax 6.0 a=5.562 b=4.838 c=5.561 beta=120.87
 atom
 ! Atom type x y z tag
 Re 0.232 0 0.017 Re1
 O 0.11 0.21 0.24 O1
 O 0.39 0.70 0.30 O2

title MTO
 space C m c 21
 core Re1 geom=false
 rmax 6.0 a=7.383 b=10.310 c=5.008
 atom
 ! Atom type x y z tag
 Re 0 -0.172 -0.250 Re1
 O -0.192 -0.105 -0.122 O1
 O 0 -0.177 -0.589 O2
 C 0 -0.363 -0.128 C1
 H 0 -0.365 -0.087 H1
 H 0.121 -0.410 -0.209 H2

title CrO₂
 space P 42/m n m
 core Cr1 geom=true
 rmax 6.0 a=4.419 b=4.419 c=2.915
 atom
 ! Atom type x y z tag
 Cr 0 0 0 Cr1
 O 0.3062 0.3062 0 O1

title CrO₃
 space A m a 2
 core Cr1 geom=true
 rmax 4.0 a=4.789 b=8.557 c=5.743

atom
 ! Atom type x y z tag
 Cr 0.25 0.403 0.194 Cr1
 O 0 0 0.556 O1
 O 0.25 0.222 0 O2
 O 0.25 0.278 0.5 O3

title Poly-MTO
 space P 4 m m
 core Re1 geom=false
 rmax 6.0 a=3.728 c=16.516

atom
 ! Atom type x y z tag
 Re 0 0 0 Re1
 O 0.5 0 0 O1
 O 0 0 -0.106 O2
 C 0 0 0.130 C1
 H 0.171 0.171 0.151 H1
 H 0.062 -0.234 0.151 H2
 H -0.234 0.062 0.151 H2
 Re 0.5 0.5 0.448 Re2
 O 0.5 0 0.448 O3
 O 0.5 0.5 0.554 O4
 O 0 0 0.725 O5
 C 0.5 0.5 0.317 C2

Strukturdaten entnommen aus der
 ICSD-Datenbank des Gmelin Institutes,
 FIZ-Karlsruhe, Release 1996

V Kurzzusammenfassung

Synthese und Charakterisierung von mesostrukturierten Übergangsmetalloxiden

Gutachter:

Prof. Dr. Michael Fröba

Prof. Dr. Günter Klar

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden drei Übergangsmetalloxidsysteme, TiO_2 , Cr_2O_3 und ReO_2 , im Hinblick auf eine mögliche Strukturierung im Nanometerbereich mit regelmässig wiederkehrenden Struktureinheiten von 2-10nm Größe bearbeitet. Die Auswahl dieser Systeme orientierte sich dabei vor allem an den physikalischen Eigenschaften der bulk-Phasen, als da wären Photohalbleiter, Antiferromagnet, metallische Leitfähigkeit. In allen drei Fällen gelang die Strukturierung in diesem Größenbereich mit Hilfe der Verwendung von supramolekularen Templaten, die sich aus amphiphilen Tensidmolekülen in wässriger Lösung bilden.

Am Beispiel des Titandioxids konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe einer gezielten Modifikation der bei Übergangsmetallen in wässriger Lösung häufig zu reaktiven Precursorverbindungen eine verbesserte Strukturierung möglich ist. Die Verwendung von Chelatliganden (wie die hier eingesetzten β -Diketone, Dirole und Alkoholether) als Inhibitoren in der Synthese mit Titanalkoxiden als Precursoren führte in Verbindung mit Dodecylphosphorsäure als Templatbildner zum Erfolg. Zudem ist es zum ersten Mal gelungen auf Inhibitoren in der Synthese von Mesostrukturen mit Titanalkoxiden gänzlich durch die Verwendung von Lösungen mit sehr hoher Tensidkonzentration zu verzichten. Hierbei wird das flüssigkristalline Templat vor Zugabe der anorganischen Komponente gebildet (lyotroper Ansatz) und nicht wie bei niedrigen Tensidkonzentrationen oft erst bei Zugabe derselben. Sowohl die Röntgenpulverdiffraktometrie als auch die Transmissionselektronenmikroskopie wiesen den überwiegend lamellaren Aufbau der erzeugten Mesostrukturen mit Schichtabständen von ca. 3.5nm nach. In-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigten die ausschließliche Bildung lamellarer Phasen auch in der Anfangsphase des Strukturierungsprozesses. Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Ti-K-Kante konnte eine anatasähnliche Struktur für die Titanspezies innerhalb der anorganischen Schichten nachgewiesen werden. Die UV-VIS-Spektroskopie an den Produkten ergab letztlich ermutigende Ergebnisse im Hinblick auf die Veränderung der Materialeigenschaften durch die erzeugten Strukturen im Nanometerbereich, welche sich in einer Erhöhung der Bandlücke um 0.2eV manifestierten, ablesbar an der Verschiebung der Absorptionskante, und vergleichbar mit Ergebnissen aus der Kolloidforschung.

Bei der Synthese von mesostrukturiertem Chrom(III)oxid stand ebenfalls die Abstimmung der Reaktivität der Precursorverbindungen und in diesem Fall auch die Verwendung unterschiedlicher Tenside im Vordergrund. Die am besten strukturierten Produkte wurden hier mit Dodecylphosphorsäure erhalten. Als Chrom(III)quelle erwies sich basisches Chrom(III)acetat mit seinem Aufbau eines dreikernigen Komplexes, in dem die Chromatome über Acetatbrücken verknüpft sind, als bester Kandidat. Mit diesem System ist es gelungen, lamellare Strukturen zu erzeugen, deren Schichtabstand unter Verwendung ein und desselben Tensides über einen großen Bereich von ca. 3.3-4.6nm nur durch Änderung verschiedener Syntheseparameter, wie Temperatur, Reaktionszeit, Tensidkonzentration und Cr/Tensid-Verhältnis, steuerbar ist. Die Transmissionselektronenmikroskopie ebenso wie die Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigten wiederum den fast durchgängig lamellaren Aufbau der Produkte. In einigen Proben konnten allerdings besondere zwiebelartig aufgebaute

Teilchen nachgewiesen werden bei denen die anorganischen Schichten eine starke Krümmung aufwiesen. IR-Spektroskopie und Thermoanalytische Untersuchungen zeigten für die mesostrukturierten Verbindungen einen teilweisen Verbleib der Acetatgruppen am Chrom an. Dies konnte durch XAFS-Analysen an der Cr-K-Kante eindeutig bestätigt werden. Zusätzlich ist mit dieser Methode eine verstärkte Vernetzung von CrO_6 - bzw. $\text{Cr}(\text{OH})_6$ - Oktaedern über Eckenverknüpfung festzustellen. Eine relativ geringe Amplitude der höheren Schalen in den radialen Verteilungsfunktionen aus der EXAFS-Analyse sprechen allerdings für einen stärkeren Grad der Unordnung in den höheren Koordinationssphären. Die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften besonders von oxidativ nachbehandelten nanostrukturierten Proben mit einem SQUID Magnetometer ergab ermutigende Ergebnisse. Mit Wasserstoffperoxid nachbehandelte Proben zeigten eine erhöhte Anzahl Bohrscher Magnetone pro Chromatom. Die naheliegendste Erklärung für dieses Phänomen ist die teilweise Oxidation des Cr(III) zu Cr(IV), welches auf anderen Wegen nur schwer zugänglich ist. Hierdurch wird ein vielversprechender Weg für die gezielte Änderung von Materialeigenschaften in zukünftigen Arbeiten eröffnet.

Bei der Synthese von mesostrukturiertem Rheniumdioxid kam mit Methyltrioxorhenium, MTO, ein in der Sol-Gel-Chemie sehr unüblicher Typus von Precursor zum Einsatz. Dieser erwies sich aber als notwendig um die ausschließliche Bildung von Perrhenatsalzen während des Strukturierungsprozesses zu vermeiden. Durch Verwendung des oben bereits erwähnten sogenannten lyotropen Ansatzes bei sehr hohen Tensidkonzentrationen unter Vorbildung der flüssigkristallinen Template konnten mit verschiedenen langkettigen Alkylaminen mesostrukturierte Produkte erhalten werden, die sich im Transmissionselektronenmikroskop als ungeordnete mesostrukturierte Phasen herausstellten, wie sie von Silicaphasen schon seit etwa 5 Jahren bekannt sind. Die dafür notwendigen Tensidkonzentrationen konnten im Vorfeld mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie näher bestimmt werden. Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie konnte die in der Mesostruktur enthaltene Rheniumspezies eindeutig als Rheniumdioxid identifiziert werden. Sowohl der Fingerprint-Bereich der XANES als auch die quantitative Auswertung der EXAFS-Oszillationen ergeben dieses Resultat. Durch geeignete Bedingungen bei der Calcination (N_2 -Atmosphäre, 400°C , 2h) ist es sogar gelungen bis zu 75% des gesamten Tensidanteils aus dem Produkt ohne vollständigen Verlust der Mesostruktur zu entfernen, wodurch eine erstaunliche thermische Stabilität für dieses mesostrukturierte Übergangsmetalloxid nachgewiesen wird. Der restliche in der Struktur verbliebene Kohlenstoff scheint vorhandene Poren zu verstopfen, da in Physisorptionsmessungen bisher keine innere Oberfläche festzustellen war. Leitfähigkeitsmessungen an einem Impedanzspektrometer zeigten für diese Proben relativ hohe Widerstände, die jedoch aufgrund von Korngrenzeneffekten sinnvoll erklärt werden können.

Es konnte in dieser Arbeit insgesamt die Palette der bisher vorhandenen mesostrukturierten Übergangsmetalloxide sinnvoll erweitert werden. Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Ti- und Cr-Komposite zeigten vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf gezielt durch die Struktur veränderbare Eigenschaften mit guten Optionen für zukünftige weitere Anstrengungen auf diesem Gebiet. Mit der Darstellung des bemerkenswert stabilen mesostrukturierten Rheniumdioxid ist zudem ein großer Schritt auf dem Weg zu einem neuen mesoporösen Übergangsmetalloxid gelungen.

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Fröba danke ich sehr herzlich für die ausgezeichnete Betreuung der Arbeit und die vielen hilfreichen Anregungen und Diskussionen, die sehr zum Fortschritt derselben beigetragen haben. Ebenso sei ihm für die zahlreichen Gelegenheiten gedankt, die mir zur Präsentation der Ergebnisse auf nationalem und internationalem Parkett gegeben wurden.

Herrn Prof. Dr. Armin Reller sei für die Anfänge der Promotionszeit in seinem Arbeitskreis bis zu seinem Umzug in südlichere Gefilde ebenfalls ganz herzlich gedankt.

Dem gesamten Arbeitskreis von Michael Fröba in Hamburg gilt natürlich ganz besonderer Dank. Durch die Verbreitung des typischen, vorherrschenden Arbeitsklimas wurde doch mancher Tag, der im Trübsinn zu erstarren drohte, gerettet. Nadine, Danni, Ralf, Michael und Felix: „Ohne Euch wäre die Uni doch nur ein halbes Zuhause!“

Uta Sazama begleitet meine Arbeitskreiszugehörigkeit von allen Personen dieser Arbeitsgruppe nun am längsten. Mit Rat und Tat stand und steht sie jedem bei allen praktischen Fragestellungen wie selbstverständlich hilfreich zur Seite. Da dies aber bei weitem nicht selbstverständlich ist, gebührt ihr ein besonders dicker Dank.

Im Zuge dessen geht auch ein großer Dank an Sigi Zeckert. Mit Bedauern haben wir alle ihren Fortgang auf die andere Straßenseite zur Kenntnis nehmen müssen, da auch in ihrem Arbeitsumfeld, dem Sekretariat, die liebgewonnenen „Selbstverständlichkeiten“ unseren Alltag stets erleichtert haben. Ein großer Verlust an die Konkurrenz von drüben!

Ein weiterer Dank geht an die StudienkollegInnen Petra, Anke und Bernd, die mich seit Beginn des Studiums begleitet haben, bis sie nicht mehr auf mich warten wollten und der Uni den Rücken kehrten. Ich habe Euch noch nicht vergessen, denn so lange ist es nun doch noch nicht her.

Im Zuge dieser Arbeit wurden viele Ressourcen des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie, des gesamten Fachbereichs und auch anderer Universitäten und Institutionen genutzt, immer in Verbindung mit vielen netten, hilfsbereiten, freundlichen Leuten, die bei auftretenden Problemen weiterhalfen oder im Servicebetrieb die Durchführung von Analysemethoden vornahm. Stellvertretend sei hier Heinz Graeske von der Chemikalienausgabe der AC, die Mannschaft der Elementaranalytik, Frau Ralya am Rasterelektronenmikroskop und Ekkehard Schmidt bei den SQUID-Messungen gedankt. Besonderer Dank gilt auch der Gruppe von Michael Wark aus Bremen für die Aufnahme der UV-Vis-Spektren und die Hilfe bei der Interpretation derselben. Ebenso gilt großer Dank dem Hamburger Synchrotron Strahlungslabor HASYLAB für die Bereitstellung von Messzeit und insbesondere Markus Tischer sowie seinen Kollegen für die Hilfe an den einzelnen Beamlines während der Messungen. Auch Herrn Thommes von der Quantachrome Corp. sei für seine Versuche bei meinen Proben innere Oberflächen aufzuspüren gedankt.

Meinen Eltern habe ich die Vor- und Wegbereitung der ersten Studienjahre zu verdanken. Gerade bei diesem endgültigen Abschluss des Studiums denke ich oft an sie.

Ohne einen dicken Schmatz an meine Familie ist dieser Dankesreigen nicht komplett. Bianca hat mich das ganze Studium über stets unterstützt und wenn nötig aufgemuntert, auch wenn das Ende sich mal wieder noch etwas nach hinten verschob. Auf unsere mittlerweile schon lange gemeinsame Zeit bin ich wirklich ein kleines bisschen stolz. Seit Christoph mit dabei ist macht es nur noch mehr Spaß. Schön, dass es Euch gibt!

Lebenslauf

Name Olaf Muth
Geburtstag 17.08.1967 in Rotenburg in Hannover

Schulausbildung

Aug. 1973 Stadtschule in Rotenburg/Wümme
Aug. 1977 Orientierungsstufe in Kirchlinteln
Aug. 1979 – Juni 1986 Domgymnasium in Verden/Aller, Abitur

Zivildienst

Aug. 1986 – März 1988 Zivildienst beim Blutspendedienst des Deutschen Roten Kreuzes
in Rotenburg/Wümme

Hochschulstudium

April 1988 – Juni 1995 Studium der Chemie an der Universität Hamburg
Okt. 1990 Diplomvorprüfung
Juni 1994 Mündliche Diplomhauptprüfung
Sept. 1994 – Juni 1995 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Armin Reler
Thema: Tieftemperatursynthese von binären und ternären
Übergangsmetalloxiden des Kupfers oder Titans aus
Metallalkoxiden
Juni 1995 Zuerkennung des Diploms
seit Aug. 1995 Anfertigung der Dissertation am Institut für Anorganische und
Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis
von Prof. Dr. Michael Fröba

Berufspraktische Erfahrungen

Mai 1991 – Aug. 1991	Studentische Hilfskraft an der Universität Hamburg am Institut für Organische Chemie
April 1995 – Sept. 1995	Studentische Hilfskraft an der Universität Hamburg am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Okt. 1995 – Sept. 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
seit Okt. 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an einem von der DFG geförderten Forschungsprojekt (Fr 1372/2-1) (Schwerpunktprogramm "Reaktivität von Festkörpern")

Teile dieser Arbeit wurden bereits wie folgt veröffentlicht:

"Mesostructured TiO₂: Ligand-stabilized Synthesis and Characterisation"

M. Fröba, O. Muth, A. Reller

Solid State Ionics, **1997**, 101-103, 249

"Nanostructured Rhenium Dioxide: Synthesis and Characterisation"

M. Fröba, O. Muth

Adv. Materials, **1999**, 11, 564

"On the Way to New Nanoporous Transition Metal Oxides"

O. Muth, M. Fröba

Stud. Surf. Sci. Cat., **2000**, 129, 357

"Surfactant-stabilized nanostructured chromium oxide layers"

O. Muth, M. Fröba

Chem. Mater. in preparation

"X-ray absorption spectroscopic studies on mesostructured TiO₂"

M. Fröba, O. Muth, A. Reller

HASYLAB-Jahresbericht, **1996**, HASYLAB/DESY, S.809-810

“First EXAFS investigations on mesostructured rhenium oxide - surfactant – composites”

O. Muth, M. Fröba

HASYLAB-Jahresbericht, **1997**, HASYLAB/DESY, S.805-806

“XAFS studies on nanosized layered chromium oxide synthesized by a liquid crystalline templating process”

O. Muth, M. Fröba

HASYLAB-Jahresbericht, **1998**, HASYLAB/DESY, S.783-784

“SAXS studies on the synthesis of nanostructured titania employing aqueous surfactant mixtures”

O. Muth, S. S. Funari, G. Rapp, M. Fröba

EMBL-Jahresbericht, **1998**, EMBL/DESY, S.479-480

“Synthesis of nanostructured chromium oxide via Liquid Crystalline Templating: a SAXS study”

O. Muth, S. S. Funari, G. Rapp, M. Fröba

EMBL-Jahresbericht, **1998**, EMBL/DESY, S.487-488

“XAFS investigations on nanosized chromium oxide / dodecylphosphate composite materials”

O. Muth, M. Fröba

HASYLAB-Jahresbericht, **1999**, HASYLAB/DESY, S.859-860

“Synthesis and Characterization of New Mesophases of Vanadium Oxide and Vanadium Oxophosphate”

O. Muth, S. Röhrs, M. Fröba

Z. Kristallogr. Suppl., **1997**, 12, 207

“XAS Studies on Mesostructured Metal Oxides and Sulfides”

M. Fröba, O. Muth, N. Oberender

Z. Kristallogr. Suppl., **1997**, 12, 206

Präsentationen auf Konferenzen:

Soft Chemistry Routes to Mesostructured Transition Metal Oxides:

Synthesis and Characterisation of New Tailor Made Materials

M. Fröba, O. Muth, A. Reller

Poster, presented at M.R.S. Fall Meeting , Boston, 2.-6.12.1996

Mesostructured Transition Metal Oxides: Synthesis and Characterization

O. Muth, M. Fröba

Poster, presented at the HASYLAB-User Meeting, Hamburg, January 1997

Synthesis and Characterization of New Mesophases of Vanadium Oxide and Vanadium Oxophosphate

O. Muth, S. Röhrs, M. Fröba

Oral and poster presentation at the 5th Annual Meeting of the German Society of Crystallography, Hamburg, 10.3.-12.3. 1997

XAS Studies on Mesostructured Metal Oxides and Sulfides

M. Fröba, O. Muth, N. Oberender

Oral and poster presentation at the 5th Annual Meeting of the German Society of Crystallography, Hamburg, 10.3.-12.3. 1997

The Use of Supramolecular Templates as Structure-directing Agents in the Synthesis of Mesostructured Materials

M. Fröba, O. Muth, N. Oberender, R. Köhn, M. Tiemann

Poster, presented at the 6th European Conference on Solid State Chemistry in Zürich, Switzerland, 17.-20.9.1997

The Use of Supramolecular Templates as Structure-directing Agents in the Synthesis of Mesostructured Materials

M. Fröba, O. Muth, N. Oberender, R. Köhn, M. Tiemann

Poster, presented at the Gordon Conference on Solid State Chemistry in Oxford, Great Britain, 21.-26.9.1997

First EXAFS Investigations on Mesostructured Rhenium Oxide - Surfactant - Composites

O. Muth, M. Fröba

Poster, presented at the HASYLAB-User Meeting, Hamburg, January 1998

Surfactant-Stabilized Nanostructured Chrom Oxide Layers

O. Muth, M. Fröba

Poster, presented at the Annual Conference of the Solid State Division of the Society of German Chemists (GDCh), 23.-25.9.1998

Nanostructured Rhenium Dioxide: Synthesis and Characterisation

Olaf Muth

Oral presentation at the Annual Colloquium of the Universities of Northern Germany on Inorganic Chemistry, 23.-24.10.1998

Liquid Crystalline Templating: Nanosized Layered Chromium Oxide

O. Muth, M. Fröba

Poster, presented at the Fall Meeting of the Material Research Society, Boston, USA, 30.11.-4.12.1998

Teilnahme an Workshops:

NATO Advanced Study Institute

Summer School on "New Trends in Materials Chemistry"

Il Ciocco, Castelvecchio Pascali, Lucca, Italy, 10.-23.9.1995

"HASYLAB Course on XAFS-Spectroscopy"

HASYLAB at the DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron) , Hamburg, 9.-13..10.1995

Workshop Eurosolid 3 on " Heterogeneous Kinetics and Reactivity of Solids"

Louvain-la-Neuve, Belgium, 30.11-1.12.1995

Workshop on "Electron Microscopic Methods in Chemistry"

Laboratory for Electronmicroscopy

Institute of Inorganic Chemistry, University of Zürich, Switzerland, 12.-17.02.1996