

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 Titanetraaisopropanolat 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. Ethanolothermale 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_T-XANES und der typische Re-Re-Abstand für kantenverknüpfte ReO₆-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 Å 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_2 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_6 -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.