



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY



DIPLOMARBEIT

Herstellung und Analyse mesoporösen Titandioxids in Form von Monolithen und Pulvern

Ausgeführt am

Institut für Materialchemie
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Prof. Dr. Ulrich Schubert

in Kooperation mit

Prof. Dr. Nicola Hüsing
Abteilung Anorganische Chemie I
der Universität Ulm

durch

Stefan Baumann
Rankgasse 20/6, A-1160 Wien

Wien, am 16. 10. 2006

*Man braucht kein Heiliger zu sein,
um irdenes Geschirr zu töpfen.*

F. M. Dostojewskij

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Frau Prof. Nicola Hüsing für die Einladung nach Ulm, die feine Betreuung während des Schaffens und ein stets positives Arbeitsklima;
- Herrn Prof. Ulrich Schubert und Herrn Prof. Guido Kickelbick, ohne die diese universitätsübergreifende Zusammenarbeit nicht zustande gekommen wäre und deren Türe immer offenstand;
- Frau Cornelia Egger, die trotz der Unzahl an ihr überantworteten Proben zur Stickstoffsorptionsmessung immer noch für ein Späßle zu haben war, Frau Gerda Dörfner, die von ebenso vielen Proben geduldig Röntgendiffraktogramme aufnahm, und Frau Christine Sommerfeld für die TGA-Messungen und vielen Unterschriften sowie Herrn Schmid für die Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie und die Vorbereitung oft sehr kurzfristig abgelieferter Proben;
- der gesamten Abteilung Anorganische Chemie I der Universität Ulm (Jasmin, Joe, Petra, Steffi, Jürgen, Sarah, Alper, Nicola, Erika, Herrn Opferkuch und Frau Feniuk) und Björn für die herzliche Aufnahme, stete Hilfsbereitschaft und freundschaftliche Atmosphäre;
- Oliver Lechtenfeld, der als mein Praktikant die Frühphase der Arbeit entscheidend prägte und durch sein heiteres Gemüt für eine positive Stimmung sorgte, auch wenn die Chemie gerade keine stimmigen Ergebnisse lieferte;
- den Kollegen in Wien, die fünf Studienjahre lang den manchmal auch steinigen Weg gemeinsam mit mir beschritten;
- Ena, Bonai, Philipp, Samuel und Daniel, meinen Freunden, die immer für mich da waren, auch wenn ich nicht da war;
- meinen Eltern für ihre Unterstützung und Liebe sowie meinen Geschwistern, die mir immer Anteilnahme entgegenbrachten und Rückhalt boten;
- meinem Bruder Andreas für das letzte Korrekturlesen;
- Robert Potzmann, der als Laborkollege, Reisegefährte und Freund wie die Sonne für den Nebel war.

Diese Arbeit wurde vom Außeninstitut der TU Wien durch ein Stipendium für kurzfristige wissenschaftliche Arbeiten im Ausland unterstützt.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Poröse Titandioxid-Materialien.....	1
1.2	Herstellung poröser Materialien über die Sol-Gel-Route.....	1
1.3	Modifikation von Precursoren.....	4
1.3.1	Alkoholaustausch.....	4
1.3.2	Modifikation mit zweizähligen Liganden.....	4
1.3.3	Modifikation mit Mehrfachalkoholen.....	5
1.4	Einsatz von Tensiden zur Templatierung poröser Materialien	5
1.4.1	Ausbildung wurmförmiger Mesophasen in organischen Medien	7
1.4.2	Ausbildung geordneter Mesostrukturen in wässrigen Medien.....	8
1.5	Synthese mesoporösen Titandioxids	8
2	Aufgabenstellung	11
3	Hauptteil.....	14
3.1	Darstellung mesoporösen Titandioxids in Form von Monolithen.....	14
3.1.1	Verwendete Titanprecursoren.....	14
3.1.2	Synthese nach Ko <i>et al.</i>	14
3.1.3	Synthese nach Dagan <i>et al.</i>	15
3.1.4	Modifikation mit Acetylaceton (S-Klasse).....	15
3.1.5	Modifikation mit Ethylenglykol (R-Klasse)	16
3.1.6	Modifikation mit Glycerin (G-Klasse).....	17
3.1.7	Eigenschaften der TiO ₂ -Precursoren	18
3.1.8	Auswahl des Alkohols	22
3.1.9	Auswahl des Templats.....	23
3.1.10	Beeinflussung des Gerverhaltens.....	24
3.1.11	Alterung und Trocknung der Gele	28
3.1.12	Temperaturbehandlung.....	30
3.2	Strukturelle Eigenschaften der monolithischen Gele.....	31
3.2.1	Schrumpfung und Dichte	31
3.2.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	32
3.2.3	Stickstoffsorption.....	34
3.2.4	Röntgendiffraktion.....	41
3.3	Darstellung mesoporösen Titandioxids in Form von Pulvern.....	41

3.3.1	Synthese nach Wen.....	41
3.3.2	Synthese von Pulver mit EGMT als Precursor.....	42
3.4	Eigenschaften der Titandioxid-Pulver.....	42
3.4.1	Stickstoffsorption.....	42
3.4.2	Röntgendiffraktion.....	43
4	Experimentalteil.....	44
4.1	Verwendete Geräte.....	44
4.1.1	Geräte.....	44
4.1.2	Messgeräte.....	44
4.2	Verwendete Chemikalien.....	45
4.3	Synthese der Precursoren.....	46
4.3.1	Ethylenglykol modifiziertes Titanat (EGMT).....	46
4.3.2	Glycerin modifiziertes Titanat (GMT).....	47
4.4	Strukturuntersuchungen der Precursoren.....	47
4.4.1	Bestimmung der Dichte.....	47
4.4.2	Infrarot-Spektroskopie.....	47
4.4.3	Thermogravimetrische Analyse.....	48
4.4.4	Kernspinresonanzspektroskopische Analyse der Precursorlösungen..	49
4.5	Darstellung der Gele.....	51
4.5.1	Gele mit Tetrabutylorthotitanat (TiB) und Tetraisopropylorthotitanat (TiP)	51
4.5.2	Gele mit EGMT (R-Klasse).....	53
4.5.3	Gele mit GMT (G-Klasse).....	56
4.6	Alterung und Gelzeitbestimmung.....	57
4.7	Überkritische Trocknung.....	58
4.8	Ermittlung von Schrumpfung und Dichte.....	59
4.9	Temperaturbehandlung.....	59
4.10	Synthese mesoporöser Titandioxid-Pulver.....	60
4.10.1	Pulver nach Wen.....	60
4.10.2	Pulver mit EGMT als Precursor.....	60
4.11	Strukturuntersuchungen der Gele.....	61
4.11.1	Stickstoffsorption.....	61
4.12	Strukturuntersuchungen der Pulver.....	63
4.12.1	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	63

4.12.2	Stickstoffsorption.....	63
5	Zusammenfassung.....	64
6	Literaturverzeichnis	66

1 Einleitung

1.1 Poröse Titandioxid-Materialien

Die Entwicklung poröser Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen ist aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von großem und wachsendem Interesse. Das Einsatzgebiet reicht dabei von der Verwendung als Adsorbentien über die Katalyse bis hin zur Elektrotechnik, wobei abhängig von der jeweiligen Anwendung verschiedene Materialeigenschaften gewünscht werden. So kann abseits der Zusammensetzung des Werkstoffes etwa nach spezifischer Oberfläche, Kristallinität, Porengröße sowie Anordnung und Volumen derselben unterschieden werden.

Hochporöses Titandioxid (TiO_2) in Anatas-Modifikation findet aufgrund seiner großen Bandlücke Verwendung als Photokatalysator, der durch die bei Bestrahlung entstehenden Elektronen und Löcher zum oxidativen Abbau organischer Moleküle eingesetzt werden kann.¹ Wird TiO_2 als Träger für Metalle wie Gold eingesetzt, eröffnen sich weitere Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Katalyse von Oxidationsreaktionen.² Beim Einsatz als Elektroden in neuartigen Solarzellen kann durch Beschichtung mit Farbstoffen und die durch die hohe spezifische Oberfläche hochdispersen Titandioxids erzielte Maximierung der Grenzfläche die Effizienz gegenüber konventionellen Modellen beträchtlich gesteigert werden.³ Während für zuvor genannte Anwendungen vor allem Pulver und Filme hergestellt werden, entspricht etwa in der Chromatographie monolithisches TiO_2 den Anforderungen, da der Materialtransport durch die stationäre Phase vermöge eines besser penetrierbaren, kontinuierlichen Porennetzwerkes einfacher erfolgen kann.⁴

Nach IUPAC erfolgt die Einteilung in Abhängigkeit vom Transportmechanismus in den jeweiligen Poren nach dem Hohlraumdurchmesser d_p in mikro- ($d_p < 2 \text{ nm}$), meso- ($2 < d_p < 50 \text{ nm}$) und makroporöse Stoffe ($d_p > 50 \text{ nm}$).⁵ Die Herstellung dieser Materialien kann auf unterschiedlichem Wege erfolgen.

1.2 Herstellung poröser Materialien über die Sol-Gel-Route

Poröse beziehungsweise strukturierte Materialien können ausgehend von molekularen Vorstufen, so genannten Precursoren, über die Sol-Gel-Route erhalten werden. Dabei werden zumeist Metallalkoxide $\text{M}(\text{OR})_n$ als Ausgangsmaterialien eingesetzt, aber auch Salze, insbesondere Chloride, und Koordinationsverbindungen

können verwendet werden. Das Verfahren erlaubt bei vergleichsweise tiefen Temperaturen abhängig von den rheologischen Eigenschaften der Reaktionsmischung die Verarbeitung zu Pulvern, Filmen und Monolithen, wobei ausgehend von Mischungen unterschiedlicher Precursor-Lösungen auch Multikomponentensysteme hergestellt werden können.

Die Bildung des Gels, eines kontinuierlichen Festkörpers, dessen untereinander verbundene Hohlräume mit fluiden Phase gefüllt sind, erfolgt über Hydrolyse und Kondensation der molekularen Vorstufe. Die Art der dabei gebildeten Hydrolyseprodukte zeigt dabei neben der Formalladung Z und Koordinationszahl N des Metallzentrums auch eine Abhängigkeit von der Elektronegativität χ_M des Metalls und dem pH-Wert, wie Livage *et al.* mit ihrem Partialladungsmodell zeigten.⁶ Die Größe des Elektronentransfers beim nukleophilen Angriff von Wasser bei der Hydrolyse und darauf folgende Protonenabstraktion, die sich im Hydrolysegrad h ausdrückt, bestimmt dabei maßgeblich die Gestalt $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-h}]^{(Z-h)+}$ des gebildeten Aquo- ($h = 0$), Hydroxo- ($h = N$) beziehungsweise Oxokomplexes ($h = 2N$). Der Zusammenhang lässt sich in Gestalt des in Abbildung 1.1 dargestellten Ladungs-pH-Diagrammes verdeutlichen.

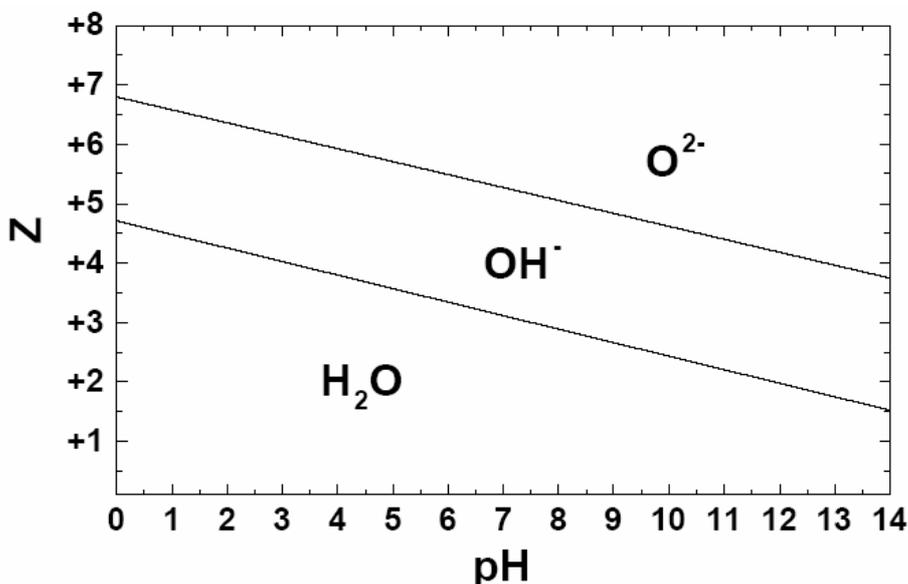
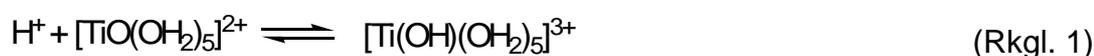


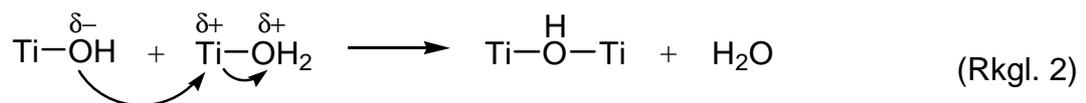
Abbildung 1.1: Ladungs-pH-Diagramm⁶

Für das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Titan(IV) ergibt sich unter sauren Bedingungen ein Gleichgewicht zwischen folgenden kationischen Komplexen:



Die der Hydrolyse folgende Kondensation kann nun über der Olationsmechanismus unter Ausbildung von Hydroxobrücken oder die Oxolation, bei der die Metallzentren verbindende Oxogruppen entstehen, geschehen. Bei beiden wird die Kondensation entweder bei bereits abgesättigter Koordinationssphäre des Metalls durch Substitution oder unter der Voraussetzung, dass noch freie Koordinationsstellen vorhanden sind, durch Addition eingeleitet.

Kondensationen nach dem Oxolationsmechanismus werden bei Precursoren beobachtet, die keine Aquoliganden mehr in ihrer Koordinationssphäre aufweisen. Dieses und die Tatsache, dass bei den im Sauren vorliegenden Titankomplexen keine freien Koordinationsstellen mehr verfügbar sind, lässt darauf schließen, dass im vorhandenen System substitutionelle Olation erfolgt. Wie aus folgender Reaktionsgleichung ersichtlich, kommt es infolge des nukleophilen Angriffs eines Hydroxoliganden zur Abspaltung des als Abgangsgruppe wirkenden Wassers.



Kommen Metallalkoxide zum Einsatz, so erfolgt deren Hydrolyse durch Anlagerung eines Wassermoleküls und anschließenden Abgang eines Alkohols. Zusätzlich zu Oxolation beziehungsweise Olation kann nun auch Kondensation des entsprechenden Alkoxides selbst auftreten, wobei ein Alkoholmolekül als Abgangsgruppe fungiert.

Ein entscheidender Nachteil von Übergangsmetallalkoxiden einschließlich der Titanalkoholate gegenüber den entsprechenden Siliziumverbindungen ist die drastisch höhere Hydrolyserate, die in Kombination mit den ebenfalls größeren Kondensationsgeschwindigkeiten im wässrigen Medium zu spontaner Ausfällung von Pulvern anstelle der Gelbildung führt. Dieses Phänomen ist auf der einen Seite in der verglichen mit Silizium positiveren Partialladung des Metallzentrums und dem dadurch erleichterten nukleophilen Angriff an ebendiesem begründet. Auf der anderen Seite ist die Koordinationssphäre im Titanalkoxid nicht abgesättigt; die Erhöhung der Koordinationszahl liefert somit eine weitere Triebkraft für die Hydrolyse. Bei Einsatz von sterisch nicht gehinderten Titanalkoxiden kommt es aus diesem Grund zur Ausbildung von Oligomeren, wodurch die Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu monomer vorliegenden Verbindungen sinkt.⁷ Auch Gleichgewichte mit dem Solvens und der pH-Wert haben Einfluss auf das Reaktionsverhalten. So steigt die

Hydrolysegeschwindigkeit im Säuren, bei starker Erniedrigung des pH-Wertes wirken die Protonen jedoch inhibierend auf die Kondensation.¹⁸ Eine Möglichkeit, die Reaktion zu verlangsamen, besteht in der Modifikation der Precursoren.

1.3 Modifikation von Precursoren

1.3.1 Alkoholaustausch

Die Reaktivität der Alkoxide kann durch die Wahl des Lösungsmittels entscheidend beeinflusst werden. Der bei der Reaktion des Precursors mit dem Alkohol stattfindende Austausch kann unter Ausklammerung solvatisierender Alkoholmoleküle durch folgendes Gleichgewicht beschrieben werden:



Der Austausch geht umso leichter vonstatten, je geringer die sterische Hinderung des Alkoholatrestes R ist.⁹ Die mit wachsender Größe von R sinkenden Geschwindigkeiten von Austausch und Diffusion wirken sich auch auf die Hydrolyse verlangsamernd aus, sodass die Gelierzeit in gewünschter Weise verlängert werden kann.⁸

Der als Solvens dienende Alkohol trägt jedoch nicht nur durch Umesterungen des Metallalkoxides, sondern auch durch Beeinflussung der Diffusionsrate zu einer größeren Gelzeit bei. Ko *et al.* zeigten, dass durch Einsatz höherer Alkohole nicht nur dieser Effekt zu beobachten ist, sondern auch, dass mit größerem R' eine Abnahme der Transparenz – und somit verstärkte Bildung von Präzipitaten – sowie der Kontinuität des erhaltenen Gelnetzwerks eintritt.¹⁰

1.3.2 Modifikation mit zweizähligen Liganden

Um die Ausbildung eines Gelnetzwerkes zu ermöglichen und demselben unter Umständen durch Zusatz von Templaten eine Struktur angeeignet zu lassen, muss die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend verringert werden. Dies kann durch chemische Modifikation der Alkoxide mit unterschiedlichen, stärker bindenden Liganden erreicht werden. Als wichtige Vertreter seien hier Carbonsäuren und β -Diketonate genannt. Die inhibierende Wirkung wird dadurch hervorgerufen, dass der jeweilige zweizählige Ligand einerseits die Koordinationszahl erhöht und

andererseits eine stärkere Bindung zum Metall eingeht als etwa Alkoholatgruppen.¹¹ Der Angriff kann dabei entweder chelatisierend oder verbrückend erfolgen.

1.3.3 Modifikation mit Mehrfachalkoholen

Die Modifikation von Metallalkoxiden mit Mehrfachalkoholen – vornehmlich Glykolen – ist eigentlich unter Punkt 1.3.1 einzuordnen, aufgrund ihrer besonderen Relevanz für diese Arbeit sei diese Umgestaltung von Precursoren hier gesondert angeführt.

Übergangsmetallalkoxide lassen im Gegensatz zu den entsprechenden Siliziumverbindungen den Einbau von organischen Gruppen als Netzwerkbildner oder -wandler nicht zu, da die stärker ionischen Metall-Kohlenstoff-Bindungen der Hydrolyse nicht standhalten würden.⁹ Unter Umgehung dieses Problems ermöglichen Polyole die organische Modifizierung von Übergangsmetallalkoxiden.

Bei derart behandelten Siliziumverbindungen wurde beobachtet, dass die Eigenschaften der erhaltenen Gele maßgeblich davon abhängen, welcher Alkohol zur Modifizierung eingesetzt wurde. Die Unterschiede in Polarität, Hydroxylgruppen-Gehalt und Viskosität von Ethylenglykol (Ethan-1,2-diol), Propan-1,2-diol und Glycerin (Propan-1,2,3-triol) bewirkten bei vergleichbaren Herstellungsbedingungen unter Verwendung von Pluronic P123 als Templat deutliche Unterschiede zwischen den daraus hervorgegangenen Gelen.¹² Wie Alexandridis zeigte, bewirkt die Verwendung höherer Alkohole wie Glykol und Glycerin eine Vergrößerung des Stabilitätsbereiches geordneter, flüssigkristalliner Phasen im System Wasser-Tensid-Alkohol (cf. 1.4).¹³ Die Freisetzung der Glykole während des Sol-Gel-Prozesses in Gegenwart des Tensids führte zu Phasentrennung auf verschiedenen Ebenen und somit zur Ausbildung hierarchisch strukturierter SiO₂-Netzwerke in monolithischer Darreichungsform.¹²

1.4 Einsatz von Tensiden zur Templatierung poröser Materialien

Von großer Bedeutung in der Entwicklung poröser Materialien war die Entdeckung, dass es der Einsatz von Makromolekülen ermöglicht, den Hohlräumen eines Gels eine geordnete Anordnung zu geben. Dies beruht auf der Tatsache, dass sich Tenside bei wachsendem Volumenanteil ab dem Überschreiten der kritischen Micellenkonzentration in unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen anordnen, deren Struktur auf das Gel übertragbar ist.

Wie unter 1.3.3 bereits erwähnt und aus Abbildung 1.2 ersichtlich, hängt die Art der gebildeten Phase in einem gegebenen System nicht alleinig vom Anteil des Tensides, sondern auch von dem des verwendeten Alkohols sowie von dessen Beschaffenheit ab. Die Stabilitätsbereiche strukturierter flüssigkristalliner Phasen lassen sich durch Einsatz von Mehrfachalkoholen im Vergleich zur Verwendung von kurzkettigen Einfachalkoholen deutlich vergrößern.

Nach Alexandridis *et al.* bilden sich bei steigendem Tensidgehalt zunächst isotrope Lösungen (L_1), dann isotrope Gele (I_1) durch Anordnung des Tensids in Form von sphärischen Micellen im kubischen Gitter und schließlich doppelbrechende Gele (H_1) aus zylindrischen, in hexagonaler Symmetrie zueinander angeordneten Micellen. Bei weiterer Erhöhung des Tensidanteils entstehen isotrope Gele (V_1) durch Anordnung der zylindrischen Micellen im kubischen Gitter und endlich doppelbrechende Gele (L_α) aus lamellar-planaren Micellen.¹³

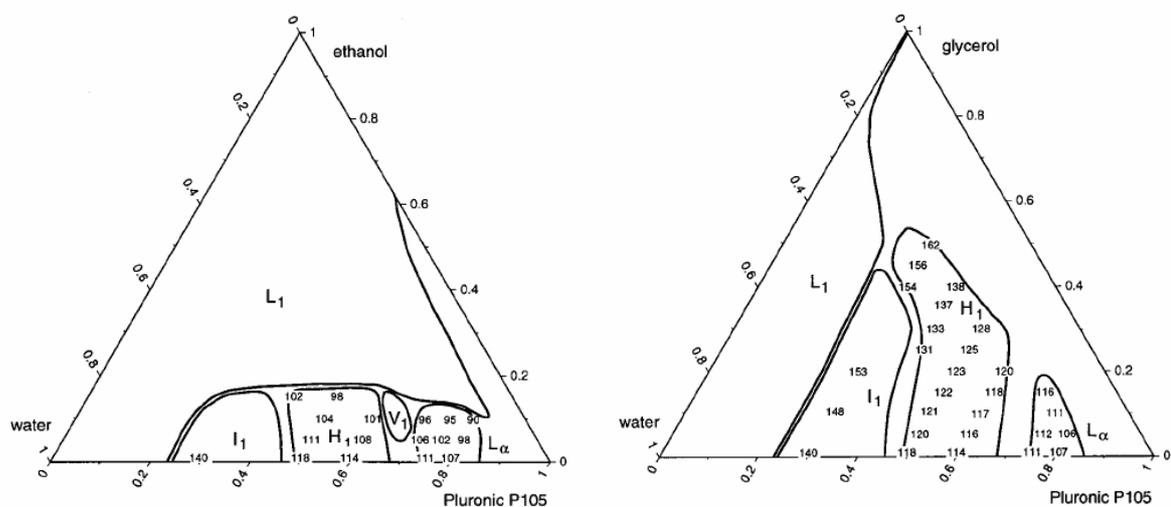


Abbildung 1.2: Vergleich der ausgebildeten Phasen im System Wasser-Tensid-Alkohol und Einfluss von Ethanol (links) beziehungsweise Glycerin (rechts). Als Tensid kam hier das Triblockcopolymer Pluronic P105 ($\text{PEO}_{37}\text{PPO}_{58}\text{PEO}_{37}$) zum Einsatz.¹³

Die verwendeten Template können neutraler, an- oder kationischer Natur sein und müssen nach der Synthese wieder aus dem System entfernt werden. Mesoporöse Materialien mit definierter Porengrößenverteilung beziehungsweise geordneter Mesostruktur können nach Soler-Illia *et al.* auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden, wie in Abbildung 1.3 dargestellt.¹⁴ Bei beiden kommt neutrales Pluronic-Blockcopolymer zum Einsatz. Unterschiede in den erhaltenen Strukturen liegen im jeweiligen Gehalt zugegebenen Wassers und dem Wettstreit zwischen dem hydrophoben beziehungsweise hydrophilen Charakter des anorganischen Precursors

und des Templats sowie der komplexierenden Wirkung des letztgenannten begründet.

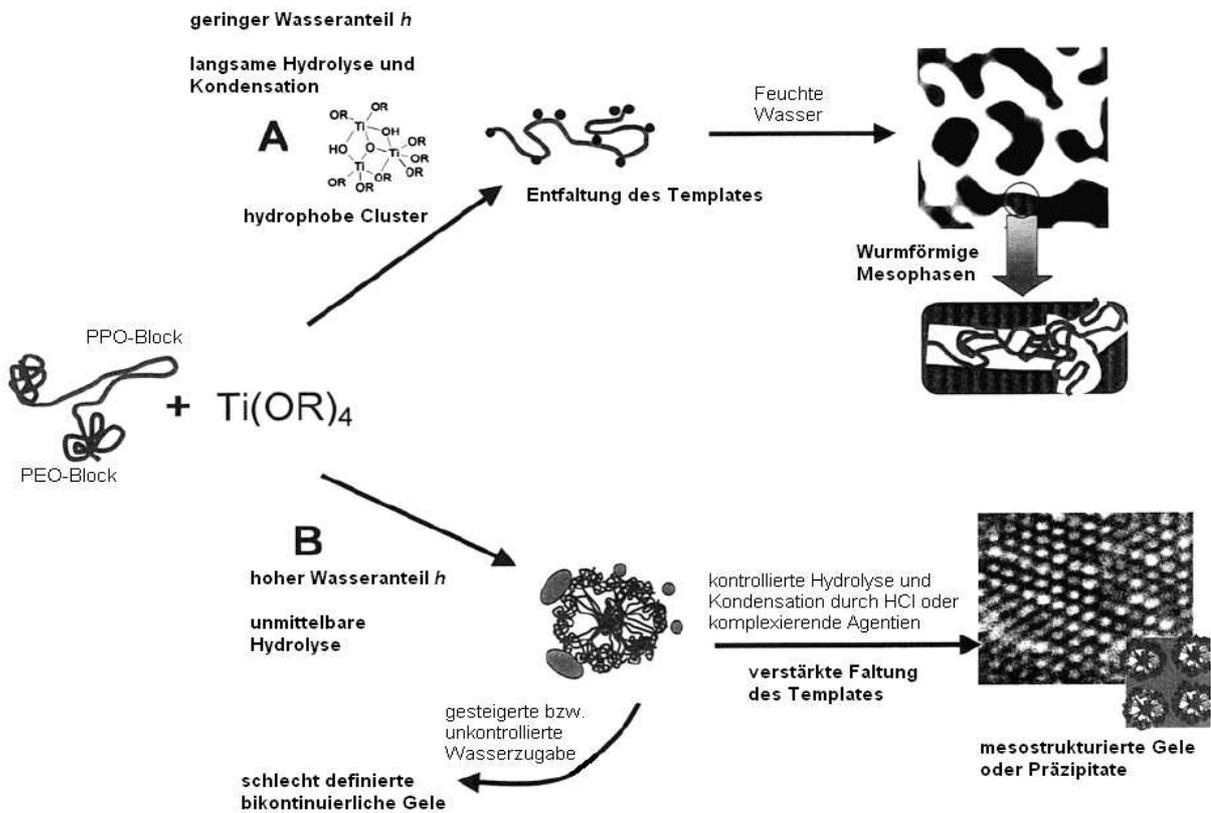


Abbildung 1.3: Bildungsmechanismen strukturierter Mesophasen nach Sanchez und Soler-Illia.¹⁴

1.4.1 Ausbildung wurmformiger Mesophasen in organischen Medien

In organischen Medien werden bei niedrigen Wassergehalten $h = n_{H_2O}/C_{Ti}$ bikontinuierliche wurmformig texturierte Phasen erhalten (Weg A in Abbildung 1.3). Die Größe der Poren hängt dabei weniger von der Größe des Templats als von der eingesetzten Menge desselben ab. Das Polymer bewirkt dabei eine Phasentrennung, jedoch nicht die Ausbildung einer Mesostruktur. Der Grund dafür ist, dass die Metallkationen des eingesetzten Precursors beziehungsweise von Produkten bereits erfolgter Hydrolyse und Kondensation von den Alkoholfunktionalitäten der Polymerenden und den Ethergruppen von Polyethylenoxid- (PEO) und Polypropylenoxid-Ketten (PPO) in gleicher Weise komplexiert werden. Der dadurch verringerte Unterschied in der Löslichkeit zwischen PEO- und PPO-Gruppen bewirkt, dass sich infolge der verhinderten Faltung der Polymerketten keine Micellen formen.

Bei fortschreitender Mineralisation entlang der wurmförmigen Bereiche werden derart geformte Porensysteme erhalten.¹⁴

1.4.2 Ausbildung geordneter Mesostrukturen in wässrigen Medien

Vergrößert man im System den Gehalt an Wasser unter gleichzeitiger Erniedrigung des pH-Werts ($h = 5 \dots 100$; $\text{pH} \approx 0$), so steigt der Anteil hexagonaler Phasen (Weg *B* in Abbildung 1.3). Der Abstand zwischen den Porenwänden hängt nun im Gegensatz zu 1.4.1 sehr wohl von der Templatgröße ab. Unter den gegebenen Bedingungen kommt es durch schnelle Kondensationsprozesse zur Bildung hydrophiler Oxopolymere und zur Behinderung der Wechselwirkungen zwischen Titanatom und Polymer. Die sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Tensid und den hydrophilen Oligomeren sind vergleichsweise schwach und lassen in flexiblerer Weise die Ausbildung einer gekrümmten Grenzfläche zu. Bei der solcherart in wässrigen Medien erfolgenden Kondensation der hydrophilen Titan-Oxohydroxospezies in Wechselwirkung mit den PEO-Gruppen des Polymers kommt es durch Migration der hydrophoben PPO-Einheiten ins Micelleninnere zur Faltung der Tenside in gewünschter Form. Die erhaltenen Mesostrukturen weisen hexagonale oder kubische Anordnung auf. Die unvollständige Kondensation aufgrund der stark sauren Bedingungen macht im Anschluss zumeist eine zur Verfestigung führende Behandlung erforderlich.¹⁴

1.5 Synthese mesoporösen Titandioxids

Der Einsatz von Tensiden erwies sich bereits Anfang der 1990er Jahre als erfolgreicher Ansatz zur Herstellung von mesostrukturierten Materialien auf SiO_2 -Basis.¹⁵ Die Umlegung dieses Systems auf die Synthese von Titandioxid mit hexagonal angeordneten Mesoporen gelang 1995 erstmals Antonelli und Ying, die den Alkoxidprecursor mit Acetylaceton modifizierten und anschließend in Gegenwart von Alkylphosphat-Tensiden umsetzten.¹⁶

Stucky *et al.* setzten Übergangsmetallchloride ein, um entsprechende Oxide und definierte Mischungen derselben herzustellen.¹⁷ Als Templat zur Herstellung der Mesostruktur des so gewonnenen Titanoxides kam das neutrale Pluronic P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) zum Einsatz. Ein Vorteil dieses Polymers gegenüber dem von Antonelli und Ying eingesetzten Templat besteht darin, dass es durch Extraktion

beziehungsweise Kalzinieren praktisch rückstandsfrei aus dem Porensystem entfernt werden kann und keinen die photokatalytische Aktivität einschränkenden Phosphor hinterlässt.¹⁸ Auch Wen *et al.* setzten P123 als Templat für die Herstellung mesoporöser Titandioxidpulver aus Titanbutoxid (TiB), dessen Reaktivität durch Modifikation mit Acetylaceton Einhalt geboten wurde, ein.¹⁸ Anders als bei den oben erwähnten Synthesepfaden wurde hier das Tensid durch Solventextraktion und nicht durch Kalzinieren an Luft entfernt.

Sowohl Temperaturbehandlung als auch das Einwirken von Lösungsmittel haben dabei auch entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des erhaltenen Geles. Während der Alterung, jener Zeitspanne, die dem Produkt nach der Gelierung gegeben wird, um ein stabileres Netzwerk auszubilden, bewirken höhere Temperatur, längere Alterungsdauer und aggressiveres Medium in den Hohlräumen ein durch Vergrößerung der Struktur herbeigeführtes Ansteigen des mittleren Porenradius bei gleichzeitigem Verlust an Transparenz und spezifischer Oberfläche.^{19,20}

Um diese Eigenschaften auch über die Trocknung zu erhalten und einem durch den Kollaps der Poren durch die auftretenden hohen Kapillarkräfte während der Verdampfung der Porenflüssigkeit vorzubeugen, entwickelte Kistler bereits 1932 die Trocknung mit überkritischen Fluiden.²¹ Diese Technik liefert Aerogele,^{10, 22} insbesondere wird die Herstellung monolithischer Teile ermöglicht.¹

Zur Gewinnung monolithischer Gele, die für bestimmte Anwendungen bessere Handhabung als entsprechende Pulver versprechen, werden dabei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Sowohl die Gruppe um Dagan¹ als auch die um Ko¹⁰ gingen von einem alkoholreichen System aus, in dem der stark verdünnte Titanalkoxidprecursor durch Zugabe von geringen Mengen wässriger Säure zum Gelieren gebracht wurde. Nach der Alterung, die im ersten Fall einige Monate, im zweiten nur zwei Stunden betrug, wurden die Aerogele durch Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid erhalten. Die Gele wiesen spezifische Oberflächen mit Spitzenwerten von über 600 m²/g auf, nach einer Temperaturbehandlung mit 400 beziehungsweise 500 °C konnte ein Rückgang auf 100...200 m²/g beobachtet werden. Die Maxima der Porenradienverteilungen lagen im Bereich von etwa 10 nm.

Fujita *et al.* verfolgten einen grundsätzlich anderen Weg zur Herstellung von TiO₂-Monolithen.⁴ Anders als in den oben beschriebenen Fällen wurde hier Polymer eingesetzt. Dieses hatte aber im Gegensatz zu dem unter 1.4 beschriebenen Effekt weniger die Aufgabe, als Templat zur Ausbildung von Mesostrukturen zu dienen, als

vielmehr parallel zur Gelbildung eine durch Verminderung der Mischbarkeit induzierte Phasentrennung herbeizuführen. Die dadurch gewonnenen makroporösen Anteile sollten – etwa beim Einsatz als stationäre Phase in der Chromatographie – den Stofftransport durch das Material zu den Mesoporen erleichtern. Die Vernetzung des in kolloidaler Form eingesetzten Titandioxids wurde durch Erhöhung des pH-Wertes von den ursprünglich stark sauren und somit inhibierend wirkenden Bedingungen ausgehend durch Freisetzung von Ammoniak aus Formamid erreicht.

Für die Ausbildung der gewünschten bikontinuierlichen Struktur, die den Übergang zwischen nicht-poröser und fragmentierter Gestalt darstellt, wird dabei umso weniger PEO-Polymer benötigt, je höher das mittlere Molekulargewicht desselben ist. Durch Variation der Konzentration an kolloidem TiO_2 auf der anderen Seite lässt sich bei gleich bleibendem Porendurchmesser das Hohlraumvolumen kontrollieren. Die im Größenbereich von 10...50 nm relativ breit verteilten Durchmesser der solcherart hergestellten Mesoporen lassen sich durch Säurekonzentration und Reaktionstemperatur beeinflussen und BET-Oberflächen in der Größe von 350 m^2/g erreichen.

2 Aufgabenstellung

Poröses Titandioxid findet Einsatz in unterschiedlichsten Bereichen wie der Katalyse, Elektrotechnik, als Füllmaterial oder als Adsorbens. Für optimale Anwendbarkeit ist zumeist die gezielte Darstellung des Materials mit definierter Struktur von entscheidender Bedeutung.

Schlägt man zum Erreichen dieses Ziels als Syntheseweg unter kontrollierten und reproduzierbaren Bedingungen die Sol-Gel-Route ein, erweist sich die hohe Reaktivität der meisten TiO_2 -Vorläuferverbindungen als erste Hürde. Durch sorgfältige Wahl der veränderbaren Parameter, wie der Konzentrationen der Reagenzien sowie der Art der Zugabe derselben, der Temperatur und insbesondere des pH-Werts, lässt sich hier allerdings gezielt Einfluss auf das Reaktionsverhalten nehmen. Eine weitere Möglichkeit, Reaktivitäten zu beeinflussen, ist eine Modifikation der Precursoren. Durch Ausnutzung der sich einstellenden Gleichgewichte mit beigemengtem Alkohol oder durch Umsetzung der Titanalkoholate mit geringen Mengen an komplexierenden Liganden wie Acetylaceton oder Carbonsäuren wurde in bisherigen Arbeiten die gewünschte Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit erzielt.

Die Modifizierung mit Glykolen hat sich im Fall der Siliziumalkoxide als erfolgreicher Weg zu einer spezifischen „designten“ Struktur offenbart. Dieser Ansatz ermöglichte in Kombination mit templatierend wirkenden Tensiden die Herstellung von hierarchisch strukturierten Siliziumdioxid-Gelen in monolithischer Form.

Um festzustellen, ob über einen analogen Syntheseweg mit Titanglykolaten zur Darstellung von porösem Titandioxid vergleichbare Materialien erzielt werden können, sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Mehrfachalkoholen modifizierte Titanverbindungen getestet werden. Dabei sollte ausgehend von bereits bekannten Systemen und Variation derselben die Umsetzung entsprechend modifizierter Titanate einerseits zu Pulvern, in verstärktem Ausmaß jedoch andererseits zu Monolithen erfolgen, die für bestimmte Anwendungen – wie etwa in der Chromatographie – die bevorzugte Form sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten folgende Aspekte untersucht werden:

(1) Synthese mesoporösen Titanoxids nach bekannten Ansätzen unter Verwendung käuflich erwerbbarer Alkoxide und Untersuchung des Einflusses der Variation bestimmter Parameter – insbesondere von Art und Konzentration der Edukte – auf die Gelbildung:

- Verwendung von Tetra-n-butylorthotitanat nach Ko *et al.*
- Einsatz von Tetraisopropylorthotitanat nach Dagan *et al.*
- Kombination der beiden oben genannten Ansätze und Modifikation mit Acetylaceton
- Untersuchung der Auswirkung der Variation von Wasser- und Säurekonzentration im System nach Ko *et al.* auf die Gelbildung

(2) Herstellung von Ethylenglykol- und Glycerin-modifizierten Titandioxidprecursoren und Untersuchung der Auswirkung der Variation verschiedener Einflussgrößen wie Konzentrationen und Temperaturbehandlung bei der Darstellung von Gelen in Form von Monolithen:

- Entwicklung und Optimierung der Synthese der Precursoren
- Untersuchung des Löseverhaltens der modifizierten Titanate
- Variation des Systems zur Herstellung monolithischer Gele
- Einsatz von supramolekulen Aggregaten von Tensiden zum Erhalt definierter Poren im Mesobereich
- Temperaturbehandlung der Gele

(3) Synthese mesoporöser TiO₂-Pulver:

- Umsetzung von Tetra-n-butylorthotitanat nach Wen *et al.* als Referenzsysteme
- Herstellung von Pulvern unter Verwendung des Ethylenglykol modifizierten Titanprecursors

(4) Charakterisierung der unter (2) dargestellten TiO₂-Precursoren:

- Bestimmung der Zusammensetzung der Precursoren durch thermogravimetrische Analyse und Infrarotspektroskopie
- Untersuchung der nach dem Lösen der TiO₂-Vorläuferverbindungen vorliegenden Spezies durch Kernspinresonanzspektroskopie

(5) Charakterisierung der unter (2) und (3) synthetisierten Gele sowie der unter (4) dargestellten Pulver:

- Bestimmung von Porengröße und -volumen sowie der spezifischen Oberfläche durch Stickstoffsorptionsmessungen
- Röntgendiffraktometrische Untersuchung des Kristallisationsverhaltens der Gele infolge der Temperaturbehandlung

3 Hauptteil

3.1 Darstellung mesoporösen Titandioxids in Form von Monolithen

3.1.1 Verwendete Titanprecursoren

Zur Herstellung mesoporösen Titandioxids (TiO₂) über die Sol-Gel-Route werden in der Regel Metallalkoholate eingesetzt. Zunächst wurden in Anlehnung an Synthesen aus der Literatur Tetraisopropyl-¹ (TiP) und Tetra-n-butylorthotitanat¹⁰ (TiB) als Vorstufen verwendet. In der Folge wurden modifizierte Precursoren hergestellt. Diese wurden durch Umsetzung von TiB mit Acetylaceton und von TiP mit Ethylenglykol beziehungsweise Glycerin erhalten.

3.1.2 Synthese nach Ko *et al.*

Beim Ansatz nach Ko *et al.*¹⁰ wurde eine 0,625 molare Lösung von Tetra-n-butylorthotitanat (TiB) in absolutem Ethanol hergestellt, in der anschließend durch Beimengung von wässriger Salpetersäurelösung unter saurer Katalyse der Precursor hydrolysiert wurde, bevor Kondensation erfolgte. Die Reaktion lässt sich in Gestalt folgender Bruttogleichung darstellen:



Die Wahl des Alkohols fiel auf Ethanol, nachdem sich in Vorversuchen herausgestellt hatte, dass bei Einsatz von Methanol einerseits die unerwünschte Bildung eines Niederschlags, andererseits eine äußerst schnelle Gelierung erfolgte. Diese wirkte der ausreichenden Homogenisierung entgegen und erschwerte die Verarbeitbarkeit in Form des Vergießens in zylindrische 5-mL-Gefäße aus Polypropylen.

Nach dem Abfüllen wurden die Proben bei 40 °C gealtert, wobei den Mischungen im Gegensatz zur Arbeitsvorschrift nicht nur zwei Stunden, sondern ein Tag Zeit gegeben wurde, um durch eine weiter fortgeschrittene Vernetzung festere Alkogelee zu erhalten, bevor diese in den CO₂-Extraktionsautoklaven übergeführt wurden.

3.1.3 Synthese nach Dagan *et al.*

Im Unterschied zur Vorschrift nach Ko (3.1.2) kam beim Ansatz nach Dagan *et al.* Tetraisopropylorthotitanat (TiP) zum Einsatz.¹ Das Titanalkoholat wurde in Form einer 0,860 molaren ethanolischen Lösung vorgelegt und Salpetersäure und Wasser als 1,5 M HNO₃ zugegeben. In Analogie zu 3.1.2 geschah die Bildung von TiO₂ säurekatalysiert:



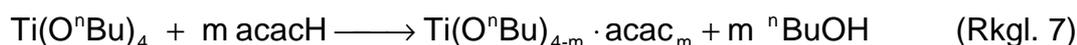
3.1.4 Modifikation mit Acetylaceton (S-Klasse)

In einer Kombination des Syntheseweges nach Dagan (3.1.3) mit dem nach Ko (3.1.2) wurde in Weiterentwicklung dem Ethanol vor der TiB-Zugabe Acetylaceton (acacH) zugesetzt. Die Einführung dieses chelatisierenden Liganden sollte die Möglichkeit eröffnen, durch Herabsetzung der Hydrolysegeschwindigkeit den Gehalt an TiO₂ zu erhöhen, ohne unerwünschtes Ausfallen herbeizuführen.

Nach Boyd *et al.* liegt Tetra-n-butylorthotitanat im Gegensatz zu Tetraisopropylorthotitanat, das aus sterischen Gründen ein Monomer ist, als fünffach koordiniertes Oligomer, insbesondere als Trimer vor.^{7, 24} Die höhere Koordination der Titanzentren in TiB hat zur Folge, dass dieses Alkoxid im Vergleich zu TiP geringere Reaktivität aufweist. In alkoholischer Lösung stehen diese im Gleichgewicht mit solvatisierten Dimeren:²⁴



Die Komplexierung mit acacH folgt nach Ponton *et al.* nachfolgender Gleichung, wobei acac für den deprotonierten Chelatliganden steht:¹¹



Bis zu einer Umsetzung von $m = 0,6$ mol acacH/mol Ti liegt dabei laut Blanchard *et al.* das modifizierte Titanalkoxid in der in Abbildung 3.1 dargestellten dimeren Form $[\text{Ti}(\text{OBu})_3(\text{acac})]_2$ vor. Die Komplexierung wird dabei durch das Ansteigen der Koordinationszahl des Titanatoms begünstigt. Die entstehenden Bindungen zum acac sind wesentlich resistenter gegen die Hydrolyse-reaktion als jene zu den Butoxyresten, weshalb die Acetylacetonate bei der Kondensation als Endgruppen wirken.^{11, 24}

Anfangs wurde der Reaktionslösung Acetylaceton im selben Molverhältnis wie im Ansatz nach Wen *et al.* (0,37 mmol acacH/mol TiB). Da aber keine Gelierung eintrat, wurde der Anteil an acac auf ein Fünftel (74 mmol/mol TiB) verringert. Sowohl die Menge an zugegebenem Alkohol als auch die an 1,5 M HNO_3 konnte im Vergleich zum Ansatz nach Dagan *et al.* um ein Drittel vermindert werden.

Die Tatsache, dass die getrockneten Gele eine gelbe Farbe aufwiesen, deutet darauf hin, dass immer noch verbrückendes acac enthalten war.

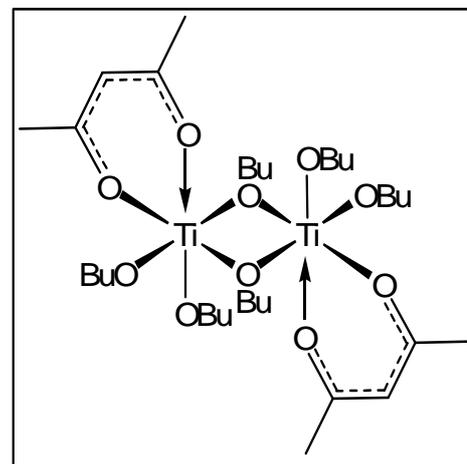
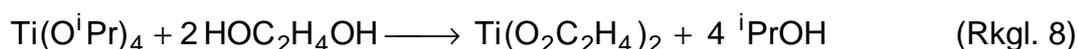


Abbildung 3.1: Strukturformel des acac modifizierten TiB $[\text{Ti}(\text{OBu})_3(\text{acac})]_2$ ²⁴

3.1.5 Modifikation mit Ethylenglykol (R-Klasse)

Anders als die Modifikation mit Acetylaceton erfolgte jene mit Ethylenglykol durch vollständigen Austausch der Alkoholatreste des Tetraisopropylorthotitanats gegen Ethylenglykol durch fünfstündiges Refluxieren in THF und anschließendes mehrstündiges Rühren zur Vervollständigung der Reaktion.



Mögliche Strukturen des Precursors sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Titan kann Koordinationszahlen von vier bis sechs erreichen, Ethylenglykol chelatisierend und verbrückend angreifen. Die im Bild (d) gezeigte kettenförmige Struktur wurde von Wang *et al.* für Einkristalle aus $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ bestimmt.²⁵

Nachdem das als weißes Pulver erhaltene Ethylenglykol modifizierte Titanat (EGMT) sich in organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen und Ethern nicht lösen ließ, wurden verschiedene Säuren und Ammoniak in wässriger Verdünnung auf ihr Löseverhalten hin untersucht. Am vergleichsweise schnellsten und vor allem rückstandsfrei ließ sich EGMT in 1,5 M HNO_3 ab einer Beimengung von mehr als 17 mol verdünnte Säure pro mol Precursor. Salzsäure in entsprechender Verdünnung benötigte einen Tag zum vollständigen Lösen des EGMT. Höher konzentrierte Salpetersäure erforderte größere Anteile an Säure pro mol Titan; Essigsäure führte zur Bildung von Verkrustungen, während es durch Ammoniakzugabe zur Suspensionsbildung kam.

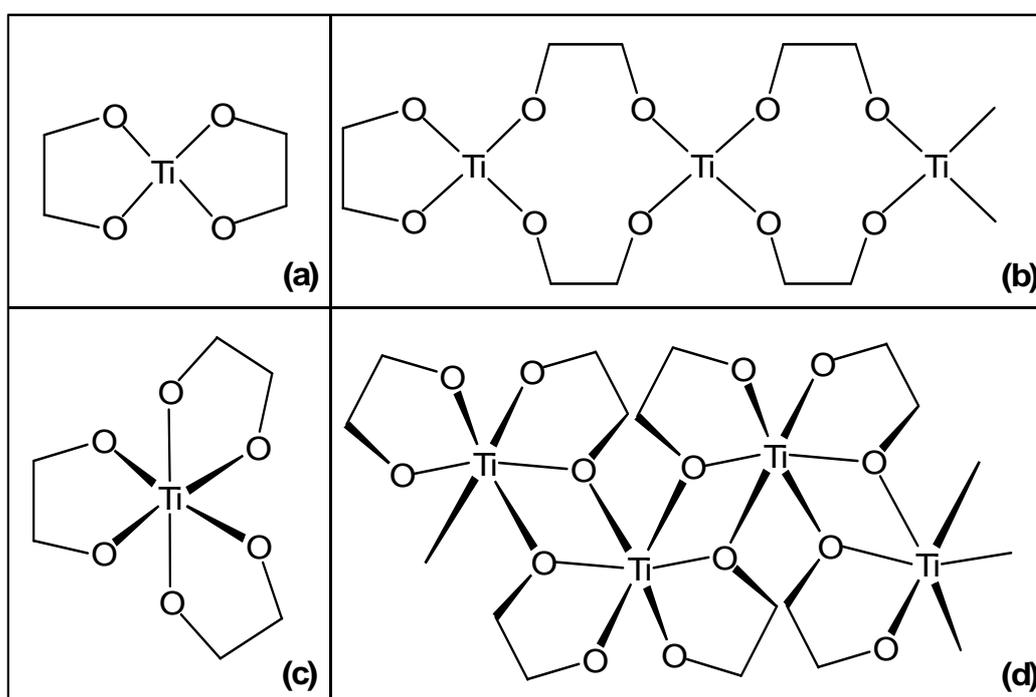
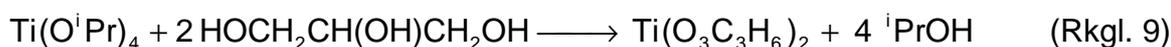


Abbildung 3.2: Mögliche Strukturformeln von EGMT mit vierfach (oben) und sechsfach koordiniertem Titanzentrum (unten) in (a), (c) monomerer beziehungsweise in (b), (d) polymerer Form.²⁵

3.1.6 Modifikation mit Glycerin (G-Klasse)

In Analogie zu 3.1.5 wurde TiP auch mit der doppelten molaren Menge an Glycerin zu einem weißen, pulverförmigen Feststoff umgesetzt, der mit der 20-fachen molaren Menge an 1,5 M HNO_3 in die flüssige Phase gebracht werden konnte.



Der Versuch, Tetraisopropylorthotitanat mit vier Drittel Äquivalenten an Glycerin umzusetzen, um alle Hydroxylgruppen des Triols abzusättigen, scheiterte daran, dass das Produkt selbst durch Ölpumpenvakuum nicht in trockener Form zu erhalten war. Folgende Illustration zeigt mögliche Strukturformeln für einerseits $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2$, das hier als Monomer abgebildet ist, und $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_{4/3}$, bei dem jedes Glycerin dreifach verestert vorliegt (siehe 3.1.7.1). Neben den hier dargestellten, vierfach koordinierten Verbindungen sind in Analogie zu EGMT selbstredend auch solche, in denen Titan die bevorzugte Koordinationszahl 6 aufweist, nicht zu vergessen.

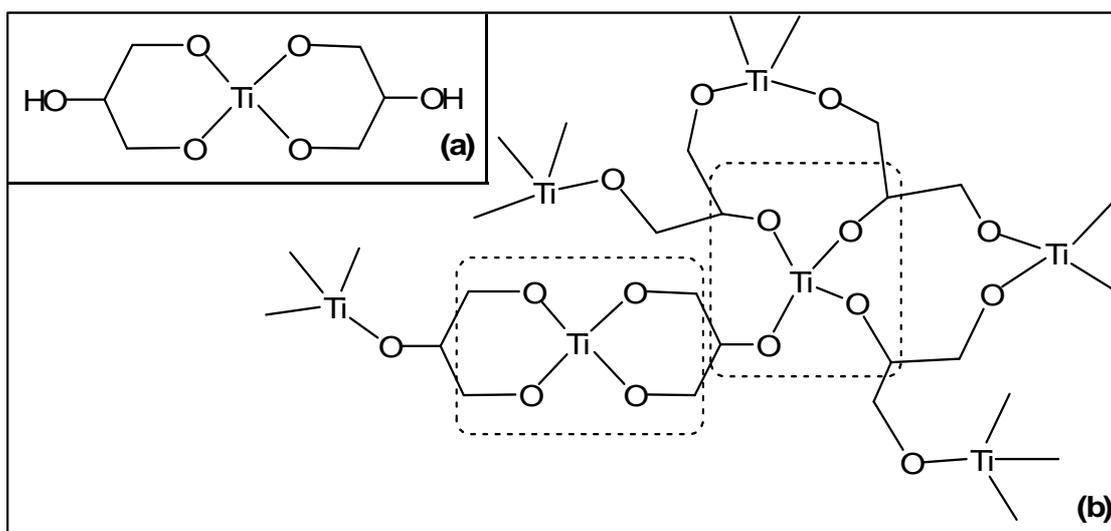


Abbildung 3.3: Mögliche Strukturformeln von (a) $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2$ als Monomer und (b) $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_{4/3}$, wobei die beiden Extremformen dieser Verbindung gestrichelt eingerahmt wurden.

3.1.7 Eigenschaften der TiO_2 -Precursoren

3.1.7.1 Thermogravimetrische Analyse

Sowohl der Ethylenglykol als auch der Glycerin modifizierte TiO_2 -Precursor wurde einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) durch Aufheizen mit einer Rate von 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ auf eine Endtemperatur von 1000 $^\circ\text{C}$ unterzogen. Dadurch konnte einerseits der Gehalt an Titandioxid der jeweiligen Titanverbindung als die nach der Kalzinierung verbliebene, auf die Einwaage bezogene Menge bestimmt werden. Andererseits konnten durch die Stufen des Masseverlustes Δm in Kombination mit einer parallel durchgeführten Differential-Thermoanalyse (DTA) Einblicke in die Natur und Art der Bindung der abgetrennten Bestandteile vor der Zersetzung gewonnen werden.

In Abbildung 3.4 sind die entsprechenden Kurven für EGMT dargestellt. Beim Erhitzen war dabei zunächst die leicht endotherme Abtrennung solvatisierender Komponenten zu beobachten. Xia *et al.* schrieben diese Massenverluststufe der Desorption von physikalisch gebundenem Wasser und Ethylenglykol zu.²⁶ Denkbar ist natürlich auch der Ablauf von Kondensationsreaktionen unter Ausbildung von Glykolatbrücken unter Abspaltung von Wasser beziehungsweise Ethylenglykol in diesem Temperaturbereich. Wesentlich deutlicher tritt freiwerdende Reaktionswärme, die durch Abbau gebundenen Glykolates zu flüchtigen Verbindungen mit dem entsprechend großen Massenverlust von 45,5 % einhergeht, in Erscheinung. Die dritte, mit 5,51 % um einiges kleinere Massenverluststufe bei etwa 470 °C wurde auf Kondensationsreaktionen letzter im Material verbliebener Hydroxylgruppen zugeordnet. Durchschnittlich ein halbes Wassermolekül wurde pro Titanatom abgetrennt. Die Addition der beiden letzten Stufen Δm_2 und Δm_3 ergab nahezu genau den Massenanteil, der zwei Glykolatresten pro Titanatom entspricht. Der verbliebene Massenanteil betrug 46,33 % der Einwaage. Nach Abzug der ersten, von durch Verdampfung abtrennbaren Komponenten verursachten Stufe wurde ein TiO_2 -Gehalt von 47,60 % erhalten, der sich mit dem theoretisch für Titandiglykolat berechneten von 47,55 % in guter Übereinstimmung befindet.

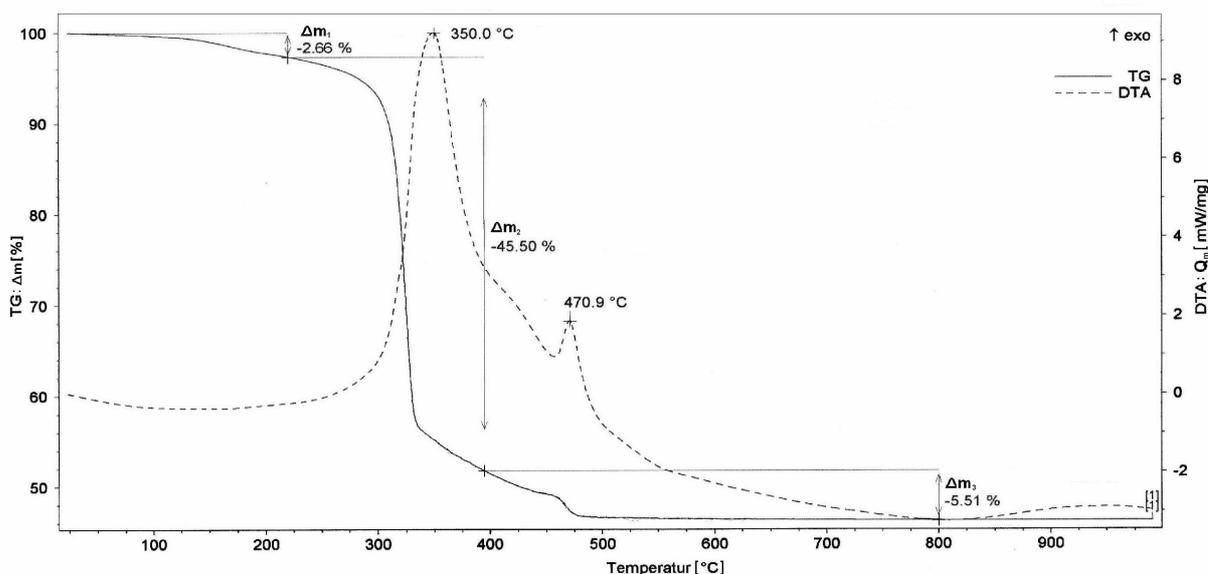


Abbildung 3.4: TGA- und DTA-Kurven des TiO_2 -Precursors EGMT

In analoger Weise wurden die Massenverluststufen von GMT betrachtet. Dabei fiel auf, dass sich im Vergleich zu EGMT die Abtrennung der Alkoholatreste nach der anfänglichen Desorption leichter flüchtiger Bestandteile ($\Delta m_1 = 4,09 \text{ m\%}$) in drei Schritten an der zuvor erwähnten zwei statt vollzog. Die gegenüber Glykol mit $290 \text{ }^\circ\text{C}$ um $92 \text{ }^\circ\text{C}$ höhere Siedetemperatur des Glycerins wurde hier in ursächlichem Zusammenhang mit diesem Phänomen gesehen; die zweite Massenverluststufe wurde aufgrund des sie begleitenden endothermen Peaks der DTA-Kurve bei $252 \text{ }^\circ\text{C}$ der Verdampfung von Glycerin zugeordnet.

Die Summe der beiden Massenänderungen Δm_3 und Δm_4 betrug $40,11 \text{ m\%}$. Daraus folgte, dass sich der Anteil chemisch gebundenen Glycerolats etwa um zehn Prozent unter dem einer stöchiometrischen Verbindung mit der Summenformel $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2$ befand. Die Tatsache, dass jeder Glycerolatrest mit seinen drei Hydroxylgruppen mehr als nur zwei Veresterungsreaktionen eingehen und somit das Entstehen einer Verbindung $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_{6-x/2}\text{O}_3)_{2-x/3}$ herbeiführen kann, wurde für diese Beobachtung verantwortlich gemacht. Dabei stellt x die mittlere Anzahl an Glycerolatresten dar, die auch mit ihrer dritten Hydroxylgruppe eine Reaktion mit einem Titanat eingegangen sind und kann somit pro Formeleinheit einen Wert von $0 \leq x \leq 2$ annehmen. Für das hier synthetisierte Produkt wurde nach Abzug der nicht chemisch gebundenen Komponenten aus der keramischen Ausbeute eine Molmasse von $184,7 \text{ g/mol}$ und hieraus ein Wert von $x = 1,41$ bestimmt. In der vorliegenden Verbindung mit der Summenformel $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_{5,29}\text{O}_3)_{1,53}$ sind demnach jedem Titanatom etwa anderthalb Glycerolatreste zugeordnet, von denen durchschnittlich 29 \% dreifach verestert sind.

3.1.7.2 IR-spektrometrische Untersuchung

Zur Überprüfung der Umsetzung von Ethylenglykol beziehungsweise Glycerin zum jeweiligen modifizierten Titandioxidprecursor wurden einerseits EGMT und GMT, andererseits die zur Herstellung derselben eingesetzten Mehrfachalkohole untersucht.

Wie aus Abbildung 3.5 ersichtlich waren Unterschiede im zu EGMT gehörenden Spektrum gegenüber dem von Ethylenglykol aufgenommenen insbesondere im Bereich niedrigerer Wellenzahlen zu beobachten. Die Bande bei 1056 cm^{-1} und die Stufe bei 1105 cm^{-1} auf der Flanke derselben konnte der Interpretation von Kinomura *et al.*²⁵ folgend den Valenzschwingungen der durch Kondensation zum Glykolat entstandenen Ti-O-C-Bindungen zugeschrieben werden. Auch die im Vergleich zum

Glykol-Spektrum neuen Banden bei 625 und 596 cm^{-1} sind der Ausbildung von Titanbindungen zum Glykolatsauerstoff zuzuordnen.^{25 - 27} Banden bei 499 und 446 cm^{-1} im Spektrum des EGMT wurden als Ti-O-Ti-Streck- und Deformationsschwingungen interpretiert.²⁵ Die gute Übereinstimmung mit Kinomura bezüglich der Lage im Kontrast zur Deckung der Intensität der Absorptionsbanden wurde auf Unterschiede in Syntheseweg und Messungsmethode zurückgeführt.

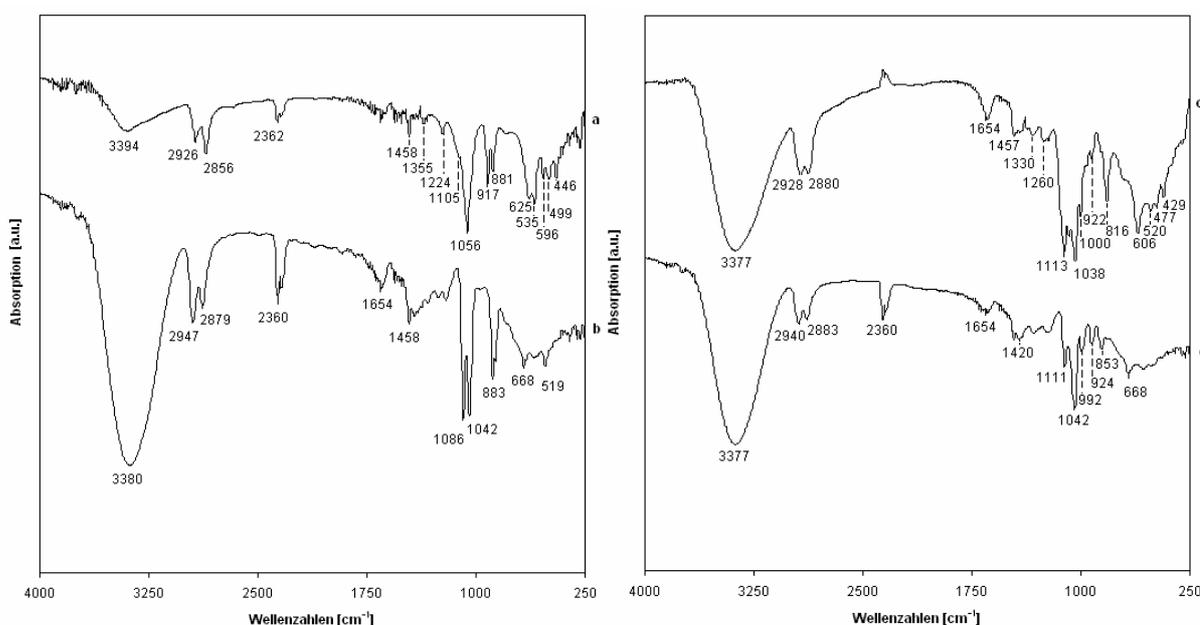


Abbildung 3.5: IR-Spektren von (a) EGMT und (b) Ethylenglykol sowie von (c) GMT und (d) Glycerin

In Analogie zum Ethylenglykol/EGMT-System wurde das von Glycerin und dem daraus gewonnenen Titandioxidprecursor interpretiert. Wie aufgrund der Stöchiometrie der eingesetzten Komponenten einsehbar, prägten die freien Hydroxygruppen des nicht kondensierten Glycerolats, beziehungsweise des freien Alkohols das Bild stärker als dies beim Ethylenglykol-verbrückten Titanat der Fall war. Unterschiede waren jedoch im Bereich kleiner Wellenzahlen deutlicher zu erkennen. So konnte die Bande bei 606 cm^{-1} und auch die bei kleineren Wellenzahlen Ti-O-Ti-Schwingungen zugeordnet werden.^{25, 28} Die Bande bei 2360 cm^{-1} wurde der Anwesenheit von Kohlendioxid zugeschrieben.

3.1.7.3 NMR-spektroskopische Untersuchung der Precursorlösungen

Die kernspinresonanzspektroskopischen Untersuchungen (NMR) von sowohl Ethylenglykol und Glycerin als auch den daraus hergestellten TiO_2 -Precursoren erfolgte in Form von Lösungen in $1,5\text{ M}$ Deuteriumchlorid in Deuteriumoxid. Die

erhaltenen ^1H -Spektren von jeweils Alkohol und der daraus synthetisierten Titanverbindung glichen einander bezüglich chemischer Verschiebung und Multiplizität der Peaks in hohem Maße. Die ^{13}C -Spektren zeigten bei EGMT und Glykol mit jeweils einem Peak bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 62,02$ ppm ebenfalls gute Übereinstimmung, wohingegen die Zuordnung von entsprechenden Peaks des GMT zu den vom Glycerin erhaltenen durch den intensiven Hintergrund im Spektrum des gelösten TiO_2 -Precursors erschwert wurde. Die weitreichende Übereinstimmung der erhaltenen Spektren von jeweils Alkohol und dem damit modifizierten Titanat ließ darauf schließen, dass die Bindung des jeweiligen Titansäureesters beim Lösen in verdünntem DCI beziehungsweise wässriger HNO_3 einer Spaltung in Form einer säurekatalysierten Hydrolyse unterzogen wurde. Wie sich durch Bestimmung der Masseverluste nach der Temperaturbehandlung zeigte (3.1.12), ließ sich diese Reaktion durch Zugabe von $^i\text{PrOH}$ unter Ausbildung eines Alkoholatbrücken enthaltenden Gelnetzwerks umkehren.

3.1.8 Auswahl des Alkohols

Wie bei den Ansätzen nach Ko und Dagan wurde bei den modifizierten Precursoren zunächst Ethanol als alkoholisches Solvens eingesetzt. Dabei wurde beobachtet, dass die Zugabe des Ethylalkohols zum pulverförmigen EGMT vor dem Hinzufügen der HNO_3 die Bildung einer homogenen flüssigen Mischung durch vorzeitige Gelierung beeinträchtigte. Erfolgte die Beimengung des Ethanols zur klaren, leicht gelblichen Lösung des EGMT in HNO_3 , so konnte ab einem Anteil von 8 mol EtOH pro mol Titanprecursor die Ausbildung eines Gelnetzwerkes beobachtet werden.

In 1-Propanol wurde ein ähnliches Gelierverhalten wie in Ethanol beobachtet, Isopropanol führte zu einer schnelleren Ausbildung eines Gels als äquivalente Anteile der zuvor genannten Alkohole. Außerdem konnten bereits geringere Mengen (6 mol $^i\text{PrOH}$ /mol EGMT) das Erreichen des Gelpunkts bewirken. Als Grundlage weiterer Umsetzungen wurden Molverhältnisse von 8 mol $^i\text{PrOH}$ /mol EGMT beziehungsweise 10 mol $^i\text{PrOH}$ /mol GMT gewählt.

Mit Ethylenglykol erfolgte keine Gelierung, wohl aber mit Glycerin – wenn auch erst nach geraumer Zeit. Die Zugabe von Methanol führte zur spontanen Ausfällung eines weißen Niederschlags, was darauf hindeutete, dass die Reaktionsrate der

Kondensation zu hoch war, als dass sich ein Gelnetzwerk ausbilden konnte. Diese Beobachtung geschah in Analogie zu 3.1.2.

3.1.9 Auswahl des Templats

Zur Herstellung von Gelen mit Mesoporen und – im Idealfall – einer Strukturierung derselben, wurden der Reaktionslösung Tenside hinzugefügt. Zunächst wurde versucht, die mit EGMT als Precursor erhaltenen Mischungen mit dem Triblock-Copolymer Pluronic P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$, wobei PEO_n für einen Block aus n Ethylenglykol- und PPO_m für einen aus m Propylenglykol-Einheiten steht) als strukturdirigierendes Reagens umzusetzen. Dieses Unterfangen erwies sich bei niedrigen Konzentrationen an zugesetztem Tensid als durchaus zielführend, ab einem Anteil von 30 Massenprozent P123 an der Gesamtmenge von Templat und wässriger Salpetersäure gelang es jedoch nicht mehr, das zugesetzte P123 nach der Synthese quantitativ aus dem Gel zu entfernen (cf. 3.1.11 und 3.1.12). Aufgrund dieser Tatsache wurde im Folgenden Brij 56, dessen durchschnittliche Molmasse etwa ein Zehntel derer des Pluronic P123 beträgt, als Templat eingesetzt. Die Strukturformeln der beiden Makromoleküle sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

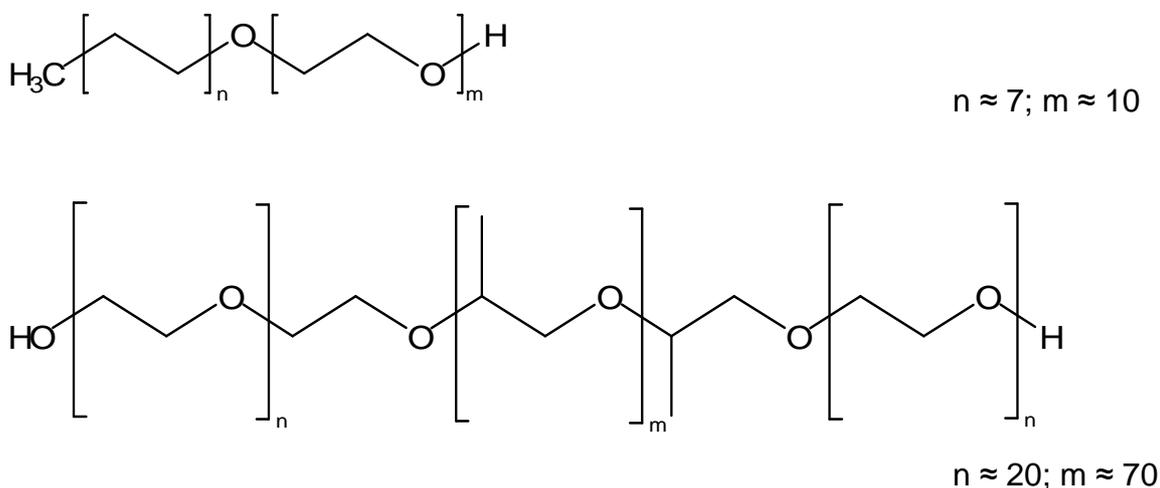


Abbildung 3.6: Strukturformeln der Tenside Brij 56 (oben) und Pluronic P123 (unten)

Das jeweils eingesetzte Tensid hatte analog zu den in der Literatur beschriebenen Synthesen von M41S-Molekularsieben die Aufgabe, die Bildung von Poren definierter Größe und Anordnung zueinander zu bewirken.¹⁵ Entscheidenden Einfluss auf die jeweils ausgebildete Struktur hat dabei neben dem Anteil des Templats selbst

am wässrigen System die Konzentration und Art des beigefügten Alkohols sowie des Precursors wie Alexandridis *et al.* zeigten.¹³ Da die Lage und Größe der Konzentrationsbereiche mesostrukturierter Phasen für das angewandte System nicht bekannt waren, wurden die Tensid-Anteile jeweils in 10 %-Schritten bis 60 % P123 beziehungsweise 70 % Brij 56 erhöht.

Bei den Acetylacetonat modifizierten Gelen (*cf.* 3.1.4) wurden exemplarisch 40 und 60 % Brij 56 eingesetzt. Der zweite dieser Anteile liegt dabei etwa bei dem Wert, bei dem eine Ethylenoxidgruppe im Polymer auf ein Titanatom gerechnet werden kann.²⁹

3.1.10 Beeinflussung des Gelverhaltens

3.1.10.1 Einfluss von Säure- und Wasserkonzentration

Anhand der nach Ko *et al.* hergestellten TiO₂-Gele wurde untersucht, wie sich die Variation des Gehalts an Salpetersäure beziehungsweise Wasser auf die Gelierung der jeweiligen Mischung auswirkt. Ausgehend von einer Reaktionslösung mit den Molverhältnissen von Titan/Ethanol/Wasser/Säure = 1/27,5/x/y mol/mol TiB wurde der Wasseranteil $c_{\text{H}_2\text{O}}$ im Bereich von $x = 2$ bis 4 mol/mol TiB und der Säuregehalt c_{HNO_3} von $y = 62$ bis 122 mmol/mol TiB verändert.

Wie aus Abbildung 3.7 ersichtlich zeigte der Anstieg der Gelzeit t_g zu kleineren Anteilen an 1,56 M HNO₃ (Proben mit 2 mol H₂O/mol TiB gelierten nicht mehr) eine Abhängigkeit alleinig vom Wassergehalt. Bei entsprechender Verringerung der Salpetersäurekonzentration bei konstant gehaltener Wassermenge war entgegen dem eine leichte Verkürzung der Gelzeit beobachtbar.

Interessant ist das Auftreten eines Anstieges der Geliertdauer bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5$ mol/mol TiB. Auch dieser hängt augenscheinlich nicht von der Säure-, wohl aber der Wassermenge in der Reaktionsmischung ab. Da vergleichbare Beobachtungen bei den von Ko *et al.* unter Verwendung von Methanol anstelle des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Ethanol dargestellten Gelen nicht gemacht wurden, darf angenommen werden, dass diese Verlangsamung von der Reaktion ursächlich durch Verdünnungseffekte, deren Einfluss auf die Reaktion auch eine Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel zeigte, herbeigeführt wurde.

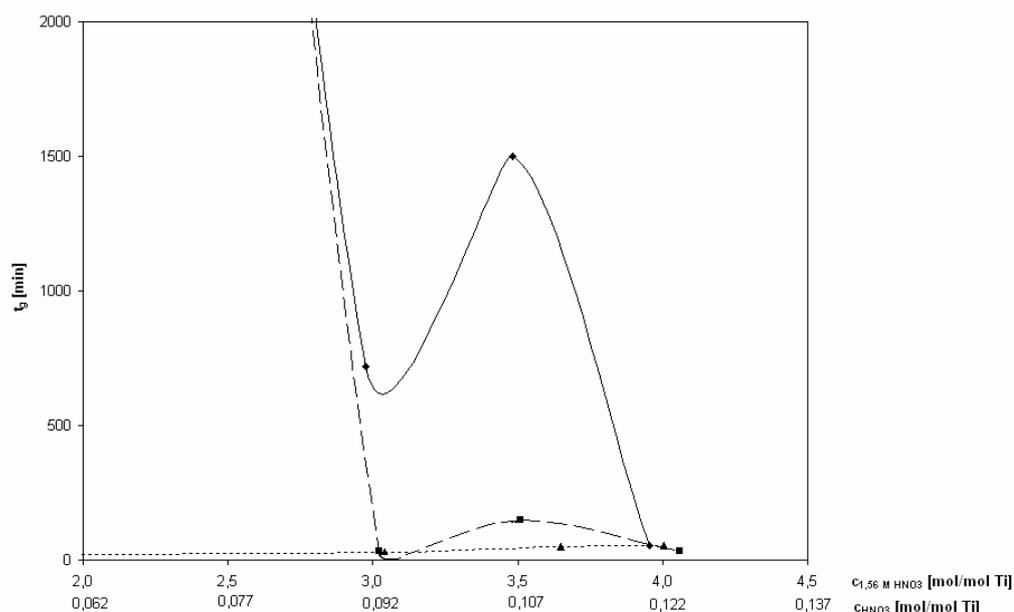


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der Gelzeit t_g von Säure- beziehungsweise Wasserkonzentration bei den templatfreien Gelen nach Ko *et al.*: Die durchgezogene Linie entstand durch gleichzeitige Veränderung von c_{H_2O} und c_{HNO_3} in Form einer 1,56 M HNO_3 ; bei der kurz gestrichelten Linie wurde die reine pH-Abhängigkeit bei konstant bei 4 mol/mol TiB gehaltener c_{H_2O} und entsprechend erhöhter c_{HNO_3} untersucht; die unterbrochene Kurve entstand bei einer konstanten $c_{HNO_3} = 62$ mmol/mol TiB und Variation von c_{H_2O} . Diese Funktion ist der unteren Abszissenbeschriftung zuzuordnen, die dem Säuregehalt einer 1,56 M HNO_3 entspricht.

Vergleichbares Verhalten war bei den nach Dagan *et al.*¹ hergestellten Mischungen nicht beobachtbar, was wohl einerseits in der geringeren Menge an zugegebenem Ethanol und andererseits in der Art des verwendeten Precursors Tetraisopropylorthotitanat (TiP) begründet liegt, da $Ti(O^iPr)_4$ eine bedeutend höhere Hydrolyseempfindlichkeit aufweist.⁹ So war bei diesen Gelen ein steter Abfall der Gelierzeit mit steigendem Wassergehalt zu erkennen, die bei $c_{H_2O} = 3,5$ mol/mol TiP mit 2 Minuten deutlich unter der bei den mit TiB hergestellten Mischungen lag.

3.1.10.2 Einfluss des Alkohols

Die Hydrolysegeschwindigkeit von Titanalkoxiden lässt sich durch Ausbildung einer Koordinationsverbindung mit Ethylenglykol deutlich verringern und somit besser steuern.²⁶ Durch Beimengung von Einfachalkoholen zur sauren Lösung von EGMT und GMT wurde die Komplexbildung augenscheinlich in gegenläufiger Richtung beeinflusst, sodass Hydrolyse- und darauf folgende Kondensationsreaktionen einsetzen konnten.

Wie unter 3.1.8 beschrieben wurde bei den aus dem Precursor EGMT hergestellten Mischungen der Einfluss verschiedener Alkohole untersucht. Aus Abbildung 3.8 ist ersichtlich, dass es mit Isopropanol zu entscheidend kürzeren Gelierzeiten kam als mit den ebenfalls eingesetzten primären Alkoholen. Da die entsprechenden Titanalkoholate in vergleichbarer Weise in ihrer Hydrolyseempfindlichkeiten variieren,⁹ wurden Alkoholaustauschreaktionen als Ursache dieses Phänomens vermutet. Die Zugabe der primären Alkohole Ethanol und n-Propanol lieferte nahezu gleiches Verhalten; unterhalb einer Alkoholkonzentration von 8 mol/mol EGMT trat im Beobachtungszeitraum keine Gelbildung mehr ein, bei ⁱPrOH jedoch konnte ab einer Alkoholmenge von 6 mol/mol Titanprecursor das Entstehen von festen Gelen innerhalb von 20 Stunden beobachtet werden.

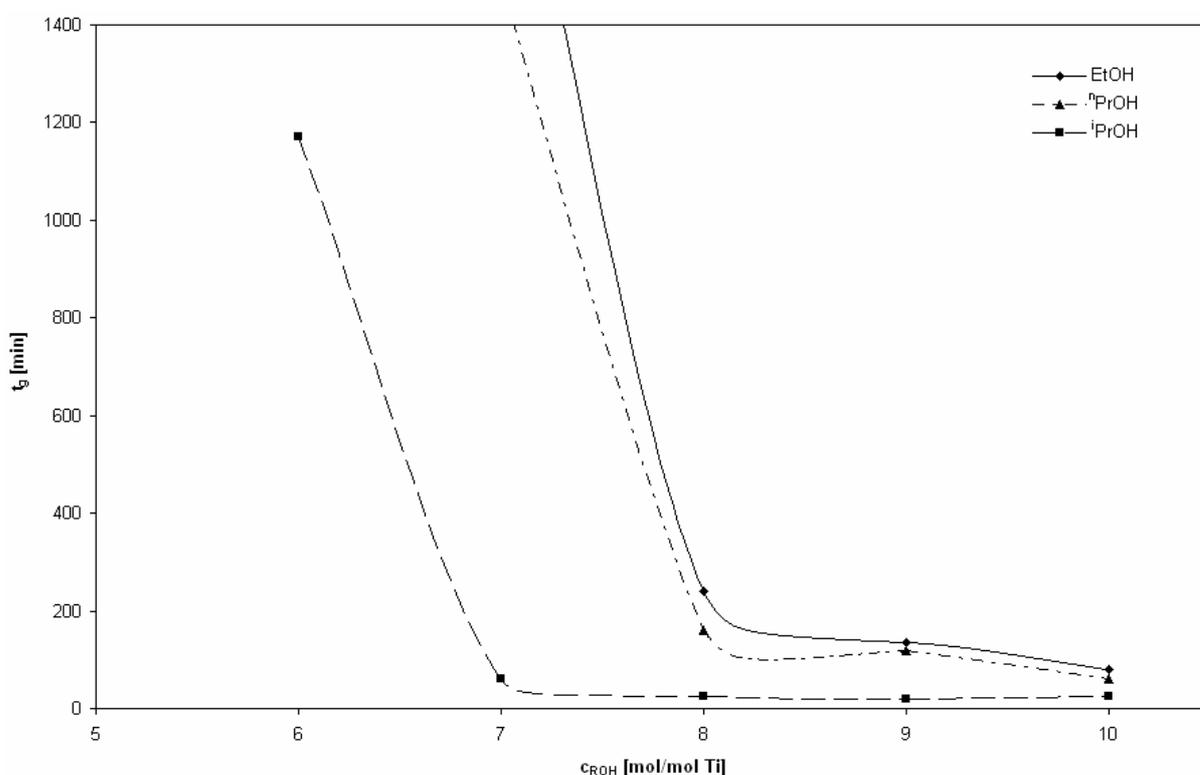


Abbildung 3.8: Einfluss des Alkohols auf die Gelierzeit (EGMT-Gele)

3.1.10.3 Einfluss des Tensids

Bei den Gelen, die mit EGMT beziehungsweise GMT als Precursor hergestellt wurden, wurde die Abhängigkeit der Gelierzeit von der Menge zugesetzten Tensids untersucht. In Abbildung 3.9 sind exemplarisch die Zusammenhänge für mit GMT hergestellte Gele wiedergegeben.

Sowohl bei den Mischungen mit Ethylenglykol als auch bei denen mit Glycerin modifiziertem Titanat konnte bei Beimengung von P123 zunächst ein Ansteigen von

t_g beobachtet werden, bei Anteilen von 20 m% P123 an der Mischung wurde wieder die ohne Tensid benötigte Zeitdauer erreicht und höhere Konzentrationen führten zu noch kürzeren Gelierdauern. Die zuvor genannte Verlängerung der Zeit bis zum Erreichen des Gelpunktes wurde darauf zurückgeführt, dass mit steigender Tensidzugabe der Titangehalt bezüglich der gesamten Reaktionsmischung sank und somit die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens reaktionsfähiger Gruppen abgesenkt wurde; aufgrund des hohen mittleren Molekulargewichts des P123 und der damit verbundenen Viskositätserhöhung der Lösung wurde dieser Effekt gegenläufig in Richtung kürzerer Gelierzeiten beeinflusst. Inwieweit man diese Erstarrung der Reaktionsmischung mit einer Gelierung gleichsetzen darf, bleibt fraglich.

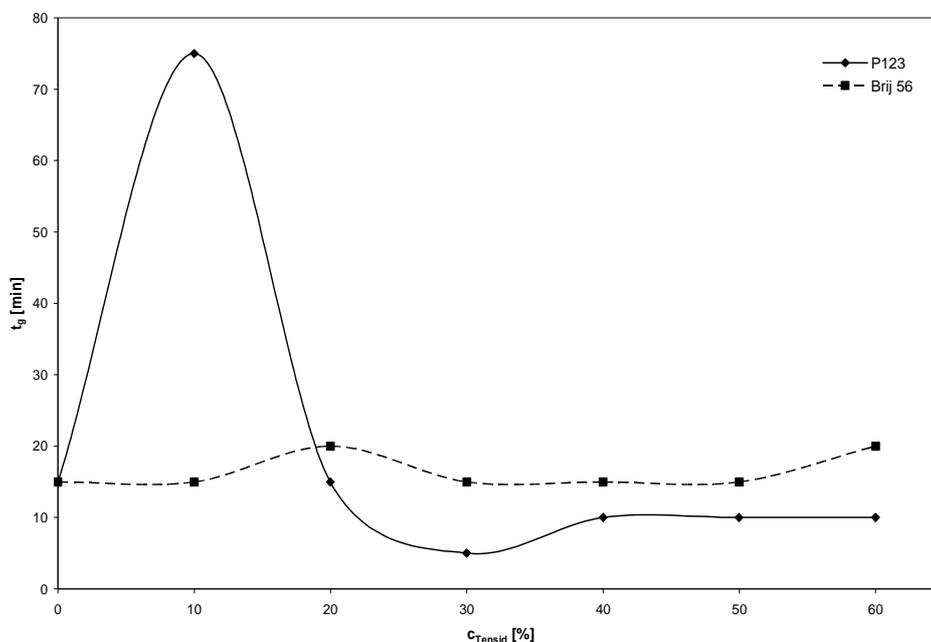


Abbildung 3.9: Einfluss der Tensidkonzentration auf die Gelzeit (GMT-Gele)

Wurde Brij 56 verwendet, so konnten keine derart drastischen Auswirkungen auf das Gelierverhalten beobachtet werden. Die mit GMT und Brij 56 hergestellten Mischungen erstarrten alle innerhalb von 15 bis 20 Minuten; bei Verwendung von EGMT wurden im Allgemeinen längere Gelzeiten festgestellt. Brij 56 hat eine mittlere Molmasse von rund 680 g/mol, die nur etwa ein Zehntel derer des P123 ausmacht, und liegt im Gegensatz zu letztgenanntem schon ab einer Temperatur von 31 °C flüssig vor. Aus diesen Gründen ist anzunehmen, dass die anfängliche Viskosität der Reaktionsmischung bei der Alterung bei 40 °C deutlich unter der vergleichbarer

Ansätze mit Pluronic P123 lag, und somit der Schritt bis zum Erreichen einer Zähigkeit, die kein Fließen der Mischung mehr zuließ, bei Brij 56 ein größerer war. Anzumerken ist jedoch, dass mit EGMT und Brij 56 hergestellte Mischungen mit steigendem Tensidgehalt offensichtlich längere Zeit zum Erreichen des Gelpunktes benötigten als entsprechende Ansätze mit GMT. Die unterschiedlichen Konzentrationen von i PrOH aber auch von Säure und Wasser in den vergleichbaren Mischungen wurde für diese Beobachtungen verantwortlich gemacht.

3.1.11 Alterung und Trocknung der Gele

Die während der Alterung sich ereignenden Prozesse führen einerseits durch Massentransport zum Erreichen eines thermodynamisch günstigeren Zustands, andererseits können mit dem in den Poren noch vorhandenen Sol mit dem in mono-beziehungsweise oligomerer Form vorliegenden Precursor und zwischen benachbarten Hydroxyl- beziehungsweise Alkoholatgruppen im Gel Kondensationsreaktionen stattfinden.³⁰ Die dadurch bewirkte Versteifung des Gerüsts erhöht die Stabilität des Netzwerks. Aus diesem Grund wurde den Proben der R-, G- und S-Klasse zwei Wochen Zeit für die Alterung gegeben, trotzdem mit verlängerter Alterungsdauer mit Abstrichen in der spezifischen Oberfläche und der Bildung größerer Poren zu rechnen war.¹⁹

Einzig die nach Ko *et al.* bereiteten Monolithen Ko20 und Ko21 wurden bereits einige Stunden nach dem Vergießen in den Extraktionsautoklaven übergeführt. Die kurze Alterungsdauer hatte hier allerdings einerseits zur Folge, dass die Alkogelee bereits beim Entnehmen aus der Gussform ihre zylindrische Gestalt verloren und in zahlreiche kleinere Teile zerfielen. Andererseits wiesen die Bruchstücke des mit 3,5 mol H₂O/mol Ti hergestellten Monolithen Ko20 eine dermaßen geringe Stabilität auf, dass sie sich im Kohlendioxid während der Trocknung vollständig auflösten. Aufgrund dieser Beobachtung wurde der Mischung Ko19 mit 3 mol H₂O/mol Ti eine Woche Zeit zum Altern gegeben, wodurch nach der Trocknung Flocken mit großer Ähnlichkeit zu denen des Ansatzes Ko21 erhalten wurden.

Die Temperatur betrug bei sämtlichen Alterungen 40 °C. Dieser gegenüber den Raumbedingungen erhöhte Wert kann laut Suh und Park für die Trübung der Gele und ebenfalls für größere mittlere Porendurchmesser verantwortlich gemacht werden.¹⁹

Im Gegensatz zu Silicagelen besteht bei TiO_2 -Gelen nicht die Möglichkeit, die Oberfläche des Materials durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan zu modifizieren und gleichzeitig zu trocknen.³¹ Um aber den bei rein thermischer Trocknung eintretenden Kollaps des Porennetzwerks aufgrund sich ausbildender Kapillarkräfte an den Menisken an der Grenzfläche zwischen der Porenflüssigkeit (l) und der Gasphase (g) zu vermeiden, muss der Umweg über den überkritischen Bereich (scf) gegangen werden. Diese zum Erhalt von Aerogelen führende Technik war bereits 1932 von Kistler vorgestellt worden.²¹ Bei den zwei Wochen bei 40 °C gealterten Proben erfolgte die Trocknung unter Überschreitung der Temperatur $T_C = 31,1\text{ °C}$ und des Druckes $p_C = 73,6\text{ bar}$ am kritischen Punkt C vom in Abbildung 3.10 in das Phasendiagramm von CO_2 eingetragenen Punkt 1 zu 4 über 2 und 3.²⁰

Der in solchen Fällen vorher übliche Austausch der Porenflüssigkeit gegen das mit CO_2 mischbare Methanol erwies sich bei den mit Ethanol bereiteten EGMT-Gelen als kontraproduktiv. Die Proben verloren bei wiederholtem

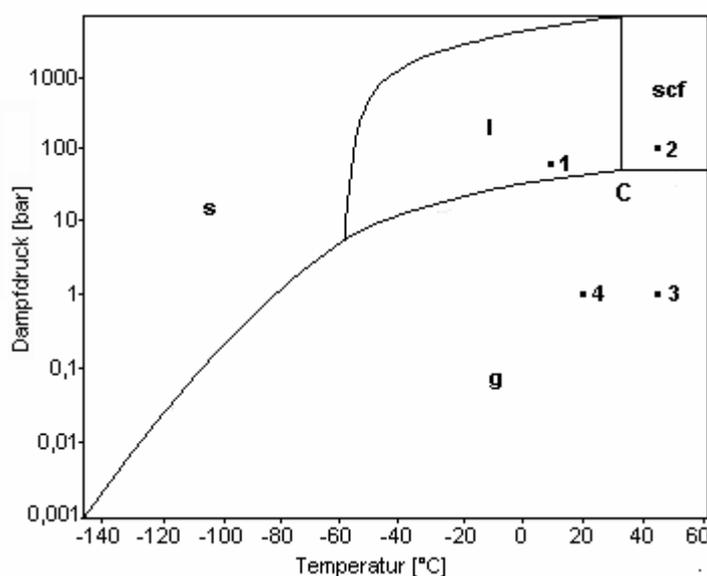


Abbildung 3.10: Zustandsdiagramm von Kohlendioxid

Lösungsmittelaustausch ihre zylindrische Gestalt und nahmen eine schlammige Konsistenz an. Dieses Phänomen wurde auf Alkoholaustauschreaktionen zurückgeführt; bei den vorherrschenden sauren Bedingungen ist die Substitution der im Netzwerk vorhandenen Glykolatbrücken gegen Methoxygruppen unter Verlust von Vernetzungsstellen möglich. Diese Beobachtung der Umesterung in Form der Substitution höherer Alkohole mit niedrigeren stimmt mit jener von Yoldas überein.⁸

In der Folge wurden die gealterten Alkogelee nun direkt in den Extraktionsautoklaven übergeführt, wo die Porenflüssigkeit und das zur Überschichtung eingesetzte Methanol gegen flüssiges CO_2 ausgetauscht wurden. Aufgrund der Tatsache, dass die Poren auch das eingesetzte Tensid enthielten, waren vergleichsweise lange Austauschzeiträume von durchschnittlich fünf Tagen nötig. Bei den mit P123 umgesetzten Gelen war bei höheren Tensidkonzentrationen keine vollständige

Substitution durch CO₂ möglich – Gele mit 50 und 60 % P123 wurden als gelbliche, weiche Körper erhalten, die immer noch den Geruch des Tensids aufwiesen und beim Erhitzen bis 350 °C rund drei Viertel an Masse verloren.

Wesentlich befriedigender verlief die Trocknung von Gelen, die mit Brij 56 bereitet worden waren. Der Erfolg einer Trocknung spiegelte sich in den Eigenschaften der daraus hervorgegangenen Gele wieder. Sowohl bei den aus EGMT, als auch bei den aus GMT hergestellten Gelen konnten bis zu einem Tensidgehalt von 50 m% Brij 56 stabile poröse Festkörper nach der Trocknung erhalten werden. Bei Verwendung von P123 lieferten nur Ansätze mit bis zu 20 m% Tensid nach der Entfernung des Templats Monolithen mit zylindrischer Gestalt.

3.1.12 Temperaturbehandlung

Die nach der überkritischen Trocknung erhaltenen Proben wurden in drei Chargen geteilt und jeweils eine wie erhalten untersucht, eine bei 350 °C getempert und eine bei einer Temperatur von 500 °C kalziniert. Der Masseverlust war insbesondere bei den mit GMT hergestellten Proben hoch. Da die Massenabnahme, die bis 350 °C (Δm_{350}) rund 50 m% und bis 500 °C (Δm_{500}) etwa 55 m% betrug, jedoch keine erkennbare Abhängigkeit vom Anteil beigemengten Tensids aufwies, wurde der starke Gewichtsverlust auf das Vorhandensein von Glycerolatbrücken zurückgeführt. Vergleicht man diese Werte mit den aus der thermogravimetrischen Untersuchung des Precursors GMT erhaltenen Masseverlusten bei entsprechenden Temperaturen, so erkennt man, dass anstelle der zwei Glycerolreste, die in der Ausgangsmischung jedem Titanatom zugeordnet wurden, nun immerhin noch durchschnittlich 1,45 Glycerolreste pro Titan in das poröse Gelnetzwerk integriert waren. Die organischen Bestandteile waren aber, nachdem die monolithischen Bruchstücke auf einen Ofengang bei 350 °C folgend eine schwach gelbliche Färbung aufgewiesen hatten, durch das Kalzinieren bei 500 °C aus dem nunmehr reinweißen Material entfernt worden.

Im Unterschied zu obigen Beobachtungen waren die Masseverluste von Monolithen, die aus dem Ethylenglykol verbrückten Titanprecursor dargestellt worden waren, nur etwa halb so groß wie die der Gele, die aus GMT hervorgegangen waren. Allein bei den Proben, die unter Verwendung hoher Anteile an Pluronic P123 synthetisiert worden waren, kam es durch den hohen Restgehalt an Tensid, das nicht durch

überkritisches CO₂ aus dem Porennetzwerk entfernt werden konnte, zu höheren Masseverlusten.

Jene Gele, die aus EGMT und ⁱPrOH ohne Verwendung von Tensid hergestellt worden waren, wiesen – mit Ausnahme der Probe R45 mit 6 mol ⁱPrOH/mol Ti – deutlich höhere Gehalte an organischen Bestandteilen auf als entsprechende mit ⁿPrOH erzeugte. Der Unterschied im Massenverlust zwischen den nach Ko *et al.* und den Acetylaceton modifizierten Gelen war gering. Nach erfolgter Abtrennung der ursprünglich gelbe Färbung hervorrufenden Verbrückungen von acac waren auch diese Proben weiß.

3.2 Strukturelle Eigenschaften der monolithischen Gele

3.2.1 Schrumpfung und Dichte

Bei jenen überkritisch getrockneten Proben, die in zylindrischer Gestalt erhalten wurden, beziehungsweise deren Bruchstücke näherungsweise eine solche Form aufwiesen, wurden durch Wägung und Maßnahme einerseits die Dichte ρ , andererseits die lineare Schrumpfung Δd bezüglich des Durchmessers ermittelt.

Bei den Gelen, die aus GMT hervorgegangen waren wie dem in Abbildung 3.11 gezeigten Monolithen G19 (10i30b), der mit 30 % Brij 56 hergestellt worden war, konnte dabei kein ausgeprägter Trend beobachtet werden. Sowohl Dichte als auch Schrumpfung zeigten bei Auftragung über die Tensidkonzentration $c_{\text{Brij 56}}$ Schwankungen um mittlere Werte $\rho_m = 0,31 \text{ g/cm}^3$ sowie $\Delta d_m = 37 \text{ \%}$. Anzumerken ist, dass große Schrumpfungen mit höheren Dichten bezüglich des Mittels und analog geringere Querschnittsabnahmen auch mit kleineren ρ -Werten verknüpft waren.

Anders konnte bei den Gelen auf Basis von EGMT über weite Bereiche eine nahezu lineare Abnahme der Dichte bei steigendem Zusatz an Brij 56 beobachtet werden. Aus Abbildung 3.12 ist ersichtlich, dass dieser Trend entgegengesetzt zu einem weniger geradlinigen Verlauf der Schrumpfung verläuft. Wie in 3.2.3.2 noch ausgeführt wird, hatten sowohl spezifische Oberfläche S_{BET} als auch Porenvolumen V_P eine sehr ähnliche Gestalt wie die Schrumpfung, wenn sie als Funktion der

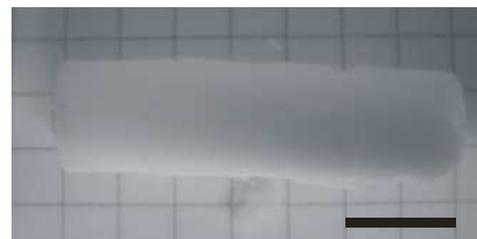


Abbildung 3.11: Der Monolith G19 (10i30b). Der schwarze Balken rechts unten entspricht 1 cm

Templatmenge $c_{\text{Brij } 56}$ aufgetragen wurden. Zu beachten ist dabei, dass mit steigendem Zusatz von Tensid auch das Probenvolumen zunahm, während die Menge hinzugefügten Precursors immer gleich blieb.

Jene Gele, die aus den Ansätzen nach Ko *et al.* beziehungsweise unter Modifikation mit Acetylaceton hervorgegangen waren, wurden nach der überkritischen Trocknung in Form von Flocken mit bis zu einem Zentimeter im Durchmesser erhalten, die die Vermessung aufgrund ihrer unregelmäßigen Gestalt nicht zuließen.

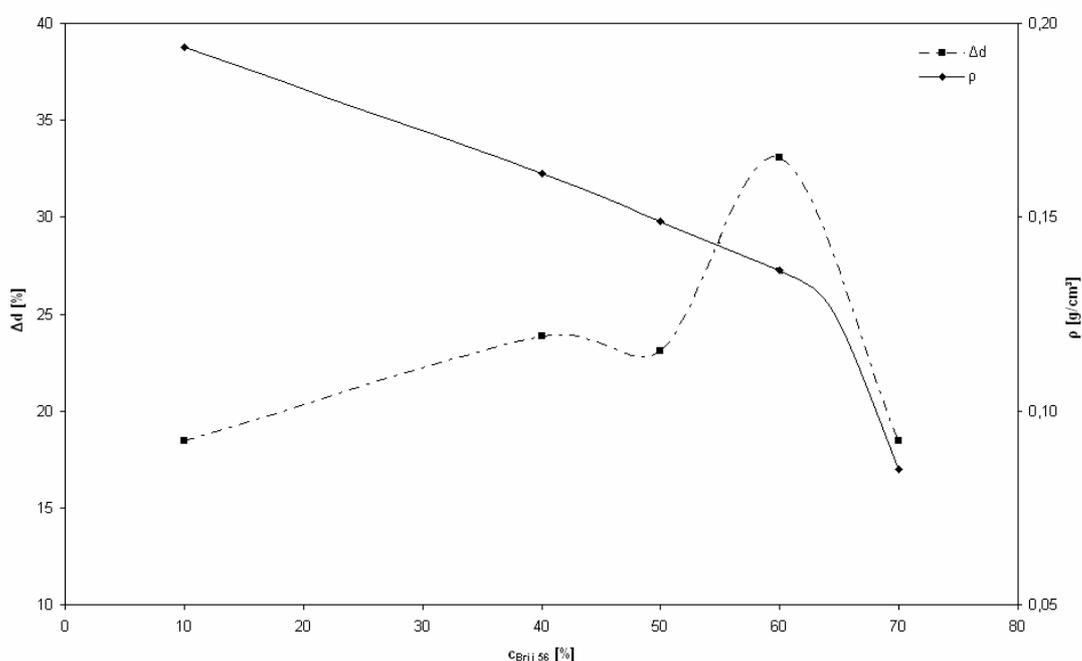


Abbildung 3.12: Abhängigkeit von Dichte ρ und Schrumpfung Δd von der Konzentration $c_{\text{Brij } 56}$ an Brij 56 bei den aus EGMT hergestellten Gelen R74 (8i10b), R72 (8i40b), R73(8i50b), R68 (8i60b) und R69 (8i70b).

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Um die Auswirkungen unterschiedlicher Ansätze auf das Erscheinungsbild der daraus entstandenen Proben zu untersuchen, wurden ausgewählte Proben mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) betrachtet. Bei den meisten dieser Gele waren schwammartige Strukturen zu erkennen, deren oft partikulär erscheinende Bausteine Größen im Bereich von bis zu einem Mikrometer aufwiesen.

Zusammenhänge von Strukturveränderungen bei der Betrachtung im REM, die mit systematischen Variationen in der Zusammensetzung – insbesondere den Anteil an

Tensid betreffend – einhergehen, konnten im verfügbaren Vergrößerungsbereich nicht beobachtet werden.

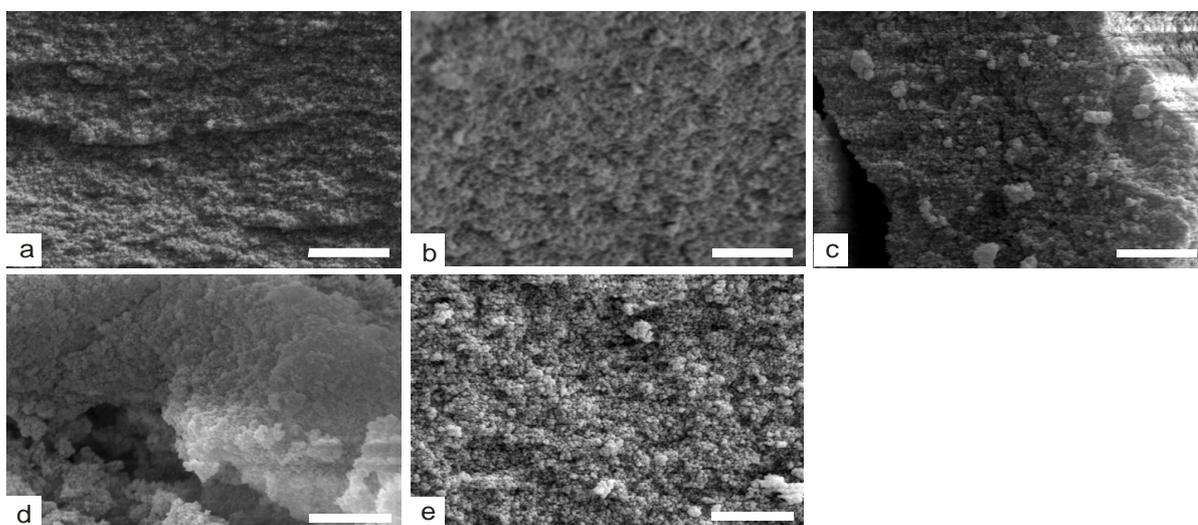


Abbildung 3.13: REM-Aufnahmen der aus EGMT hergestellten Gele mit (a) 10, (b) 40, (c) 50, (d) 60 und (e) 70 m% Brij 56. Der weiße Balken in der jeweils rechten unteren Bildecke entspricht 5 µm.

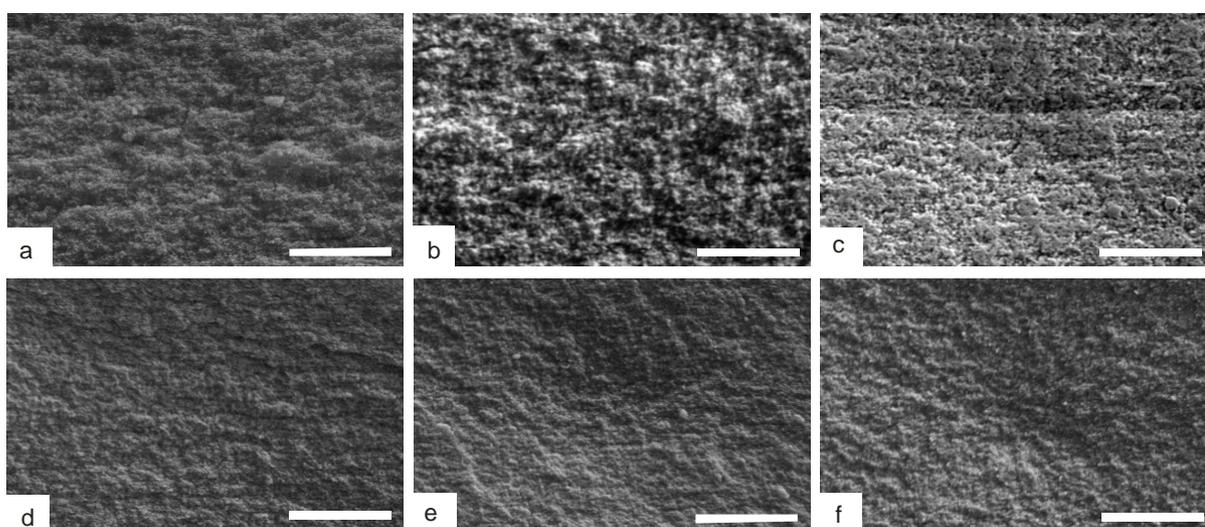


Abbildung 3.14: REM-Aufnahmen der aus GMT hergestellten Gele mit (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 und (f) 60 m% Brij 56. Der weiße Balken in der jeweils rechten unteren Bildecke entspricht 10 µm.

3.2.3 Stickstoffsorption

3.2.3.1 Klassifizierung der Isothermen und Hysteresen

Die Adsorption von Stickstoff an die Oberfläche poröser Stoffe macht es möglich, Auskunft über die Art der Porosität und Zugang zu Materialeigenschaften wie spezifische Oberfläche, Porenvolumina und Verteilung der Porenradien zu erhalten.

Die durch Auftragung des massenbezogenen adsorbierten Stickstoffvolumens V in cm^3/g über dem Relativdruck als Quotient p/p^0 des Drucks über den Sättigungsdruck erhaltenen Isothermen ließen sich sämtlich als entweder dem Typ IV oder V zugehörig klassifizieren. Der erstgenannte unterscheidet sich dabei vom folgenden Typ durch das Auftreten eines Punktes B , der am Übergang vom konkaven zum nahezu linearen Isothermenabschnitt die Vervollständigung der Bedeckung des Substrats mit einer Monoschicht indiziert. Die dem hier häufiger beobachteten Typ V anhaftende Konvexität ließ darauf schließen, dass die Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle untereinander stark im Vergleich zu den Interaktionen derselben mit der TiO_2 -Matrix sind.^{5, 32}

Die durch Kapillarkondensation in den Mesoporen hervorgerufene Abweichung des Desorptions- vom Adsorptionszweig in Form einer Hysterese ließ nicht in jedem Fall eine Zuordnung zu einem der beiden Extremtypen H1 und H4 zu. Bei den meisten Proben konnte eine Erweiterung der Hysterese von der parallelen und nahezu vertikalen Lage der beiden Zweige zueinander, die für zylindrische Poren mit in hohem Maße einheitlicher Größenverteilung charakteristisch ist (H1), in den stark gekrümmten, seltener auch in den nahezu waagerechten Abschnitt der Isotherme beobachtet werden. Der Extremfall einer im horizontalen Teil anzutreffenden Hysterese (H4) hätte laut Sing *et al.* auf das Vorliegen schmaler schlitzförmiger Poren schließen lassen.³²

Die für den Hysteresentyp H3 bezeichnende Tatsache, dass beim Großteil der Isothermen unabhängig vom Syntheseweg keine ausgeprägte Begrenzung der Adsorption im Bereich hoher Relativdrücke in Erscheinung trat, deutet nach Sing *et al.* auf erfolgte Aggregation plättchenförmiger Partikel unter Ausbildung schlitzförmiger Poren hin,⁵ wohingegen Kruk und Jaroniec die Anwesenheit großer Mesoporen in einer Matrix mit Poren kleinerer Dimension für das Auftreten von Hysteresen der Typen H3 und H4 verantwortlich machen.³²

Bei allgemeiner Betrachtung erlaubte die Lage der Hysterese bei hohen relativen Drücken Rückschlüsse auf Poren in der Größenordnung nahe dem Übergang von Meso- zu Makrobereich.

3.2.3.2 Spezifische Oberfläche aus BET-Plot

Nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) wurde die massebezogene spezifische Oberfläche S_{BET} eines porösen Materials über die aus den ersten fünf Punkten der linearen Beziehung

$$\frac{p}{n^a \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C-1)}{n_m^a - C} \frac{p}{p^0} \quad (\text{Gl. 1})$$

von $p/[n^a \cdot (p^0 - p)]$ und dem relativen Druck p/p^0 im Bereich von $0,05 < p/p^0 < 0,30$ erhältlichen Monolagenkapazität n_m^a ermittelt.³³ Dabei ist n^a die bei einem bestimmten Druck p adsorbierte Molmenge an Stickstoff, während man unter n_m^a definitionsgemäß jene Menge an Adsorbat versteht, die zur Bedeckung der Oberfläche mit einer Monoschicht von Stickstoffmolekülen notwendig ist. Die Konstante C steht in exponentiellem Zusammenhang mit der Adsorptionenthalpie der ersten Schicht und lässt Rückschlüsse auf die Größe der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens zu.⁵

Die meisten Monolithe, die unter Einsatz von Brij 56 aus EGMT beziehungsweise GMT hergestellt worden waren, wiesen C -Konstanten im Bereich von etwa 50 bis 70 auf. Stärkere Wechselwirkungen des Stickstoffs mit der TiO_2 -Matrix waren bei den Proben R75 und R76 zu beobachten, die aus EGMT mit 10 und 20 Prozent P123 als Templat synthetisiert worden waren. Die C -Werte lagen bei diesen Monolithen bei 129,8 und 126,7.

Bei den Proben, die nach Ko *et al.* beziehungsweise unter Modifikation mit Acetylaceton hergestellt worden waren, traten Interaktionen von Adsorbat und Adsorbens in Erscheinung, die sich in C -Konstanten ausdrückten, die sich in der Größenordnung jener der Gele aus EGMT und GMT befanden. Anzumerken bleibt, dass bei Templatierung der Acetylaceton modifizierten Proben mit Brij 56 eine Abnahme von C von über 50 auf knapp 40 eintrat.

Wie bereits unter 3.2.1 erwähnt, zeigte die spezifische Oberfläche S_{BET} bei den aus EGMT dargestellten Monolithen eine ähnliche Abhängigkeit von der eingesetzten

Konzentration an Brij 56 wie die Schrumpfung Δd und das massenbezogene Porenvolumen V_P . Unter letzterem versteht sich jenes auf die Probenmasse bezogene Volumen, das der bei $p/p^0 \approx 1$ adsorbierten Menge an Stickstoff entspricht. Aus dem Einsatz in Abbildung 3.15 ist ersichtlich, dass S_{BET} und V_P in linearem Zusammenhang zueinander stehen. Eine Zunahme an spezifischer Oberfläche wurde im Falle dieser Proben also nicht durch das Auftreten von Mikroporen, sondern vielmehr durch Vergrößerung der Zahl an Poren pro Masseneinheit hervorgerufen. Wie in 3.2.3.3 ausgeführt, war mit steigendem Tensidgehalt sogar eine Zunahme des Porendurchmessers verbunden.

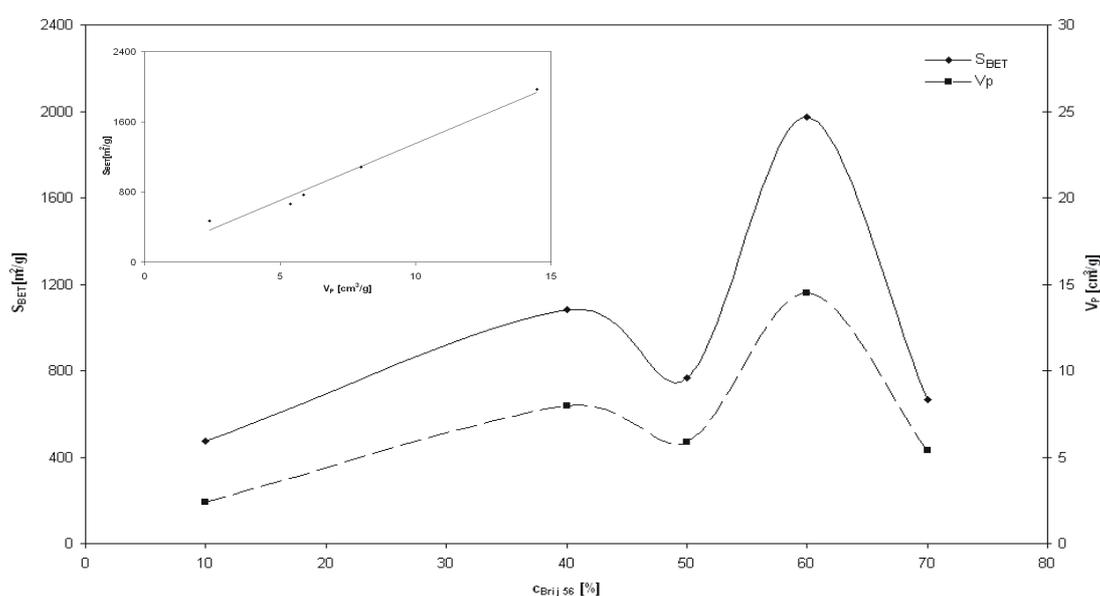


Abbildung 3.15: Abhängigkeit von spezifischer Oberfläche S_{BET} und Porenvolumen V_P von der Tensidkonzentration $c_{\text{Brij 56}}$ bei den aus EGMT hergestellten Gelen. Das eingesetzte Diagramm zeigt den linearen Zusammenhang von V_P und S_{BET} .

Im Gegensatz zu obigen Beobachtungen trat bei jenen Gelen, die unter Modifikation mit Acetylaceton hergestellt worden waren, bei ansteigendem Tensidgehalt eine Verringerung des Porenvolumens bei gleichzeitig wachsender spezifischer Oberfläche ein.

Bei den Monolithen, die aus dem Glycerin modifizierten Titanat hervorgegangen waren, wurden spezifische Oberflächen im Bereich $600 \leq S_{\text{BET}} \leq 800 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt. Der Zusammenhang dieser Werte mit jenen von Porenvolumen beziehungsweise Schrumpfung trat nicht so deutlich wie bei den Gelen aus EGMT in Erscheinung, war jedoch nicht von der Hand zu weisen. Der Höchstwert von S_{BET} wurde bei einem Tensidanteil von 40 % an der Gesamtmenge an wässriger Salpetersäure und Brij 56

erzielt. Bei der gleichen Tensidkonzentration wurde auch bei den Gelen aus EGMT ein Maximum vorgefunden. Bei einem Anteil von 60 % Brij 56 konnte bei den aus GMT hergestellten Gelen keine entsprechend hohe spezifische Oberfläche wie beim vergleichbaren EGMT-Monolithen R68 (8i60b) erreicht werden; dieser wies mit $1971,5 \text{ m}^2/\text{g}$ den höchsten im Rahmen dieser Arbeit erzielten S_{BET} -Wert auf.

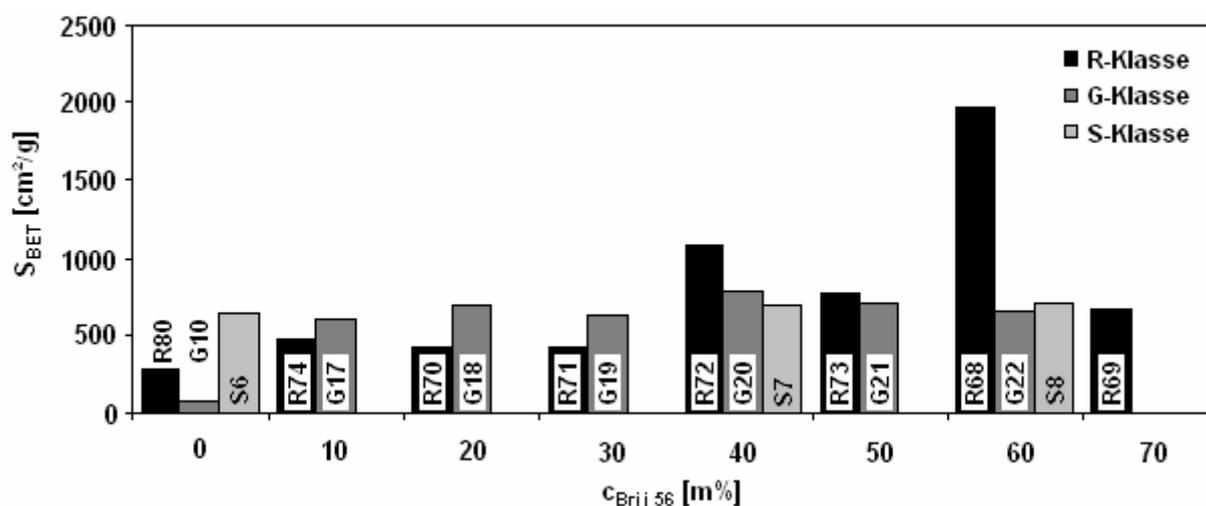


Abbildung 3.16: Vergleich der spezifischen Oberflächen S_{BET} verschiedener Proben in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration $c_{\text{Brij 56}}$

3.2.3.3 Porengrößenverteilung

Mithilfe der von Barrett, Joyner und Halenda entwickelten BJH-Methode erfolgte die Auswertung der Stickstoffsorptionsdaten in Hinblick auf die Verteilung der Porendurchmesser aus dem Desorptionsteil der Messung.³⁴

Der Algorithmus basiert auf der Kelvin-Gleichung, die über die Krümmungsradien des Meniskus einer in einer Pore bei einem bestimmten relativen Druck p/p^0 einkondensierten Flüssigkeit und die Dicke des bereits adsorbierten Films einen Zusammenhang mit dem entsprechenden Porendurchmesser herstellt. Die Methode ist für Berechnungen im Mesoporenbereich ($2 < d_p < 50 \text{ nm}$) geeignet.³⁴

Während die Poren jener Gele, die aus EGMT durch Umsetzung mit n-Propanol bereitet worden waren, zumeist keine ausgeprägte Einheitlichkeit hinsichtlich ihres Radius aufweisen konnten, präsentierten sich die Porenradienverteilungen der Proben, bei denen Isopropanol als Alkohol zum Einsatz kam, in einer übersichtlicheren Form von meist bimodaler Gestalt.

Durch die Beimengung von Tensid wurde einerseits eine Vereinheitlichung der Verteilung, andererseits eine Verschiebung der mittleren Porengrößen beziehungsweise der Maxima der Verteilungen in Richtung größerer Werte bewirkt (Abbildung 3.17). Im Fall der in Abbildung 3.17 dargestellten Gele konnte ein Anwachsen von $d_{P,m}$ von 6,9 nm bei der tensidfreien Probe R80 (8i) auf 29,4 nm bei dem mit 60 m% Brij 56 hergestellten Gel R68 (8i60b) beobachtet werden. Weiters ging die Zugabe von Templat wie bereits erwähnt auch mit einer Vergrößerung des Porenvolumens einher. Bei den zuvor genannten Proben konnte der Wert von V_P durch Einsatz von Tensid auf das mehr als zwanzigfache gesteigert werden: Das Porenvolumen von R80 (8i) betrug $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$, jenes von R68 (8i60b) $14,48 \text{ cm}^3/\text{g}$.

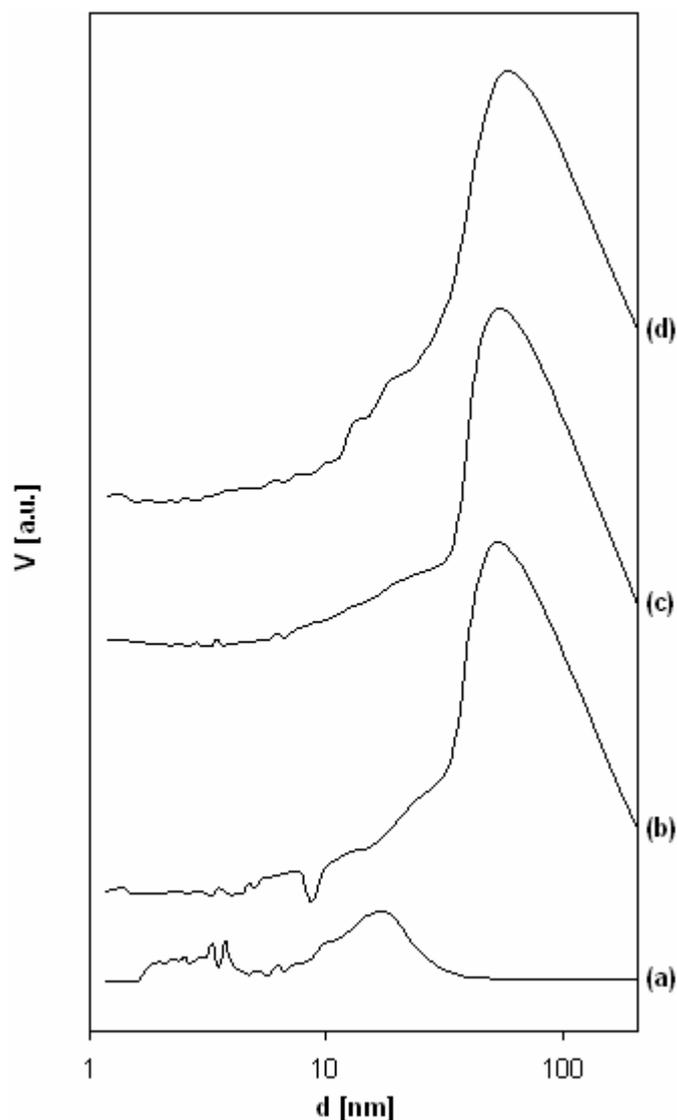


Abbildung 3.17: Porenradienverteilung von Gelen mit EGMT und (a) 0, (b) 40, (c) 50 und (d) 60 % Brij 56

Ähnliches Verhalten konnte auch bei der Stickstoffadsorption an Proben, die aus GMT bereitet worden waren, beobachtet werden, wenngleich hier weniger das Maximum der Porengrößenverteilung als vielmehr der mittlere Durchmesser mit steigenden Tensidzusatz eine Verschiebung in Richtung größerer Werte erfuhr. Mit steigender Konzentration an Brij 56 wurden demnach nicht noch größere Hohlräume gebildet, sondern das Entstehen von Poren mit Durchmessern im Bereich des auch schon bei geringeren Anteilen an Templat vorhandenen Maximums unterstützt.

Da aber die meisten Porengrößenverteilungen der aus EGMT und GMT synthetisierten Gele breit waren, wurden keine periodischen Anordnungen der Poren

im Material vermutet. Schmälerere Verteilungen konnten bei den nach Ko *et al.* hergestellten Proben und bei denen der S-Klasse festgestellt werden.

3.2.3.4 Auswirkung der Temperaturbehandlung

Tempern bei 350 °C und in der Folge Kalzinieren bei 500 °C führten wie erwartet zu einer schrittweisen Abnahme in spezifischer Oberfläche S_{BET} und Porenvolumen V_{P} infolge von fortschreitendem Zusammensintern. Abbildung 3.18 zeigt am Beispiel der Probe R79 (7i), die mit 7 mol PrOH pro mol Titan hergestellt worden war, wie durch das fünfständige Tempern bei 350 °C das Maximum der Porengrößenverteilung und auch das Volumen abnahmen. Gleichzeitig konnte bei den meisten Proben eine Zunahme des mittleren Porenradius beobachtet werden, hervorgerufen durch das Verschwinden kleinerer Poren.

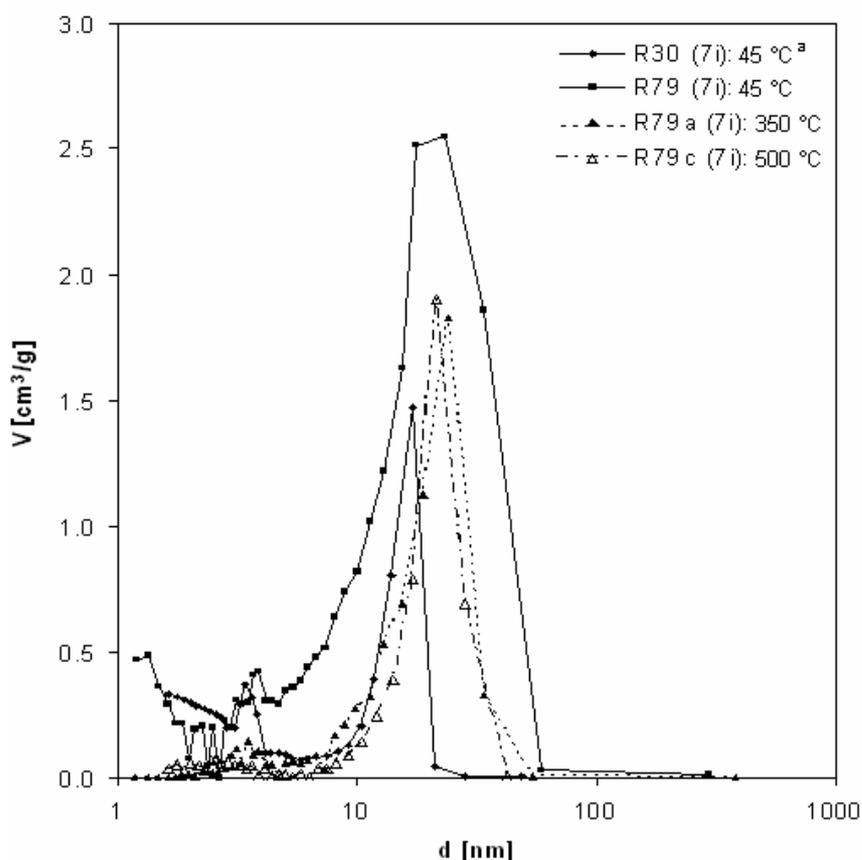


Abbildung 3.18: Einfluss der Trocknung und Tempern auf die Porengrößenverteilung

Die mit (a) bezeichnete Porengrößenverteilung in Abbildung 3.18 wurde von der Probe R30 (7i) aufgenommen, die in gleicher Zusammensetzung hergestellt worden war wie R79 (7i).

Anhand des Gels R30 (7i) lässt sich durch die bei der Trocknung mit überkritischem CO_2 eingetretenen Probleme jener Trend erkennen, mit dem bei der Beseitigung der Porenflüssigkeit bei unterkritischen Bedingungen zu rechnen ist. Durch die an der Phasengrenze zwischen flüssiger und gasförmigem Porenfluid auftretenden Spannungen kommt es zu starkem Schrumpfen des Gelkörpers und kann es in weiterer Folge zur Zerstörung desselben kommen. Durch den ungeplanten Druckabfall während der Trocknung des Gels R30 (7i) kam es zum Auftreten ebendieser Phänomene, die sich in der Porenradienverteilung widerspiegeln.

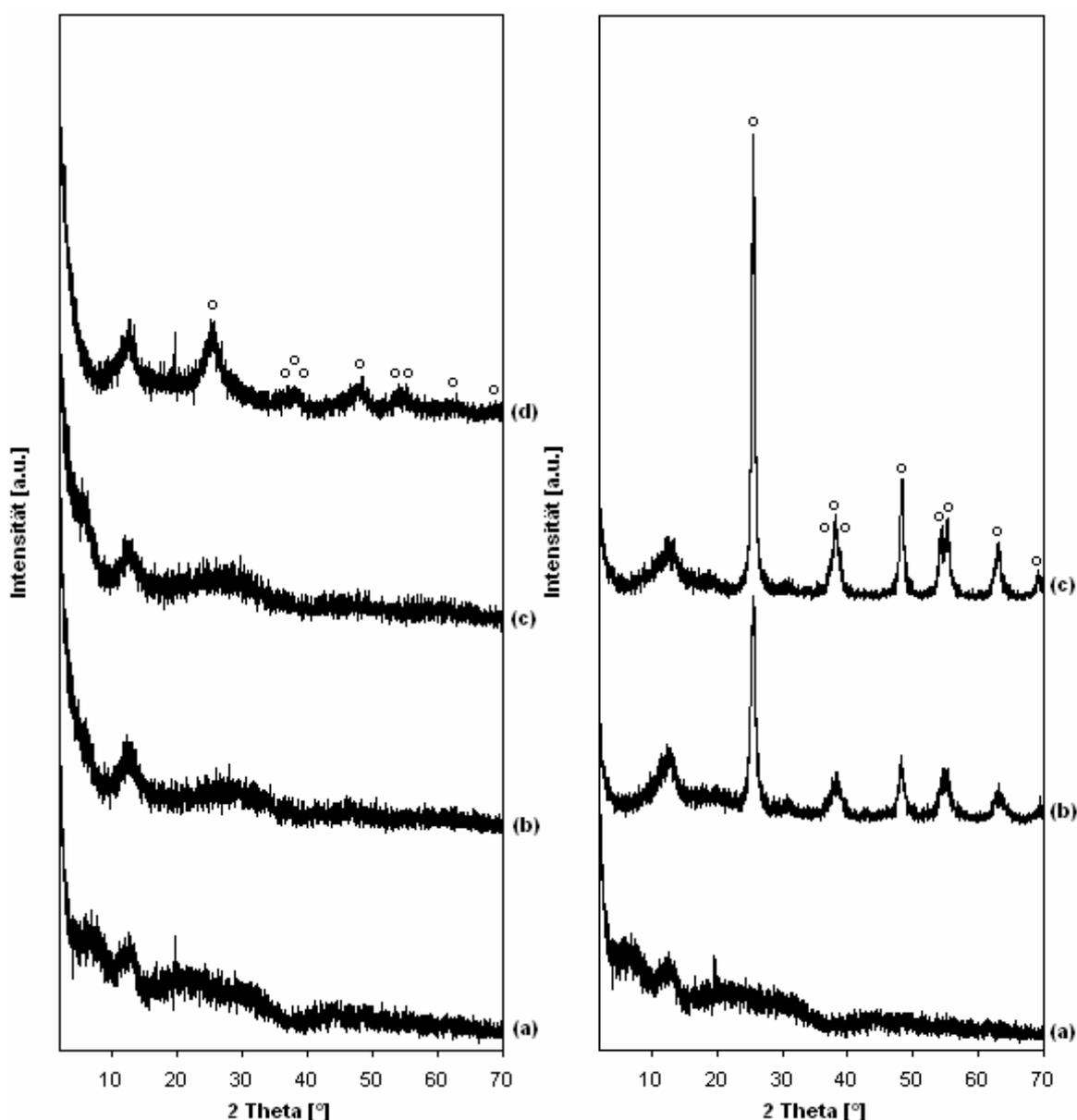


Abbildung 3.19: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Gele (a) G18 (10i20b), (b) S6, (c) Ko19 und (d) R72 (8i40b) (links), sowie der Gele G18 (10i20b) nach einer Behandlungstemperatur von (a) 45, (b) 350, (c) 500 °C (rechts). Mit Kreisen (o) gekennzeichnete Reflexe ließen sich Anatas zuordnen

3.2.4 Röntgendiffraktion

Die Röntgendiffraktion ermöglicht die Untersuchung von Festkörpern hinsichtlich ihrer Kristallinität. Dabei wird durch Beugung von Röntgenstrahlung an den Netzebenen der kristallinen Bereiche unter Erfüllung der Bragg-Bedingung Information über die vorliegenden Phasen erhalten.

Die Analyse der hergestellten Gele mithilfe eines Pulverdiffraktometers zeigte, dass sich die verschiedenen Ansätzen folgenden Produkte grundsätzlich in ihren Diffraktogrammen unterschieden. Die Gele, die nach Ko *et al.* synthetisiert worden waren, lieferten Beugungsbilder, die das Vorliegen weitgehend amorpher Bestandteile indizierten und somit große Ähnlichkeit zu den mit Acetylaceton modifizierten Gelen der S-Klasse aufwiesen. Anders ließen die von den aus EGMT hervorgegangenen Monolithen aufgenommenen Diffraktogramme bereits weiter fortgeschrittene Kristallisation erkennen. Im Gegensatz zur Modifizierung mit Glycerin dürfte die Anwesenheit von Ethylenglykol die Ausbildung kristalliner Bereiche in den Porenwänden unterstützen.

Nach Anwendung erhöhter Temperatur konnte bei allen Proben fortschreitende Kristallisation beobachtet werden (Abbildung 3.19). Die Reflexe konnten Anatas zugeordnet werden.

3.3 Darstellung mesoporösen Titandioxids in Form von Pulvern

3.3.1 Synthese nach Wen

Nach Wen *et al.* wurden mesostrukturierte Titandioxidpulver synthetisiert.¹⁸ Dabei wurde zunächst eine Acetylaceton enthaltende ethanolische Ausgangslösung von Tetra-n-butylorthotitanat langsam mit einer Lösung von Pluronic P123 in Ethanol und 2 M wässriger Salzsäure versetzt. Für die Weiterbehandlung dieser Mischung schlug Wen zwei Routen vor:

Bei der ersten sollte sich aus der Lösung nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur ein weißes Pulver abscheiden, das anschließend aufzuarbeiten war. Aufgrund der Tatsache, dass selbst nach einwöchigem Rühren keine Präzipitation beobachtet werden konnte, wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

Bei der zweiten Route wurde die Ausgangsmischung nach dreistündigem Rühren in einen teflonbeschichteten Autoklaven übergeführt und dort für zwei Tage bei 120 °C gerührt. Da das erhaltene Pulver für konventionelle Filtration eine zu große Feinheit

aufwies, wurde es durch Zentrifugation von der Mutterlösung getrennt. Nach Waschen und Trocknen erfolgte die Entfernung des Tensids durch dreitägiges Rückflussskochen in einer äquimolaren Mischung aus Wasser und Ethanol. Das erhaltene weiße Pulver wurde bei 40 °C getrocknet. Thermogravimetrische Untersuchungen ergaben einen TiO₂-Gehalt von 90,8 %.

3.3.2 Synthese von Pulver mit EGMT als Precursor

Es zeigte sich, dass die leicht gelbliche, tensidfreie Ausgangslösung von EGMT in 1,5 M HNO₃ (siehe 3.1.5) nur begrenzte Stabilität aufwies. Diese Beobachtung stimmte mit der von Yoldas überein, der für konventionelle Titanalkoxide stabile Lösungen im Bereich von $0,014 \leq c_{\text{HNO}_3} \leq 0,3$ mol HNO₃/mol Ti erhalten hatte. Sowohl bei höheren, als auch bei niedrigeren Säurekonzentrationen berichtete Yoldas vom Entstehen weißlicher Trübung in den Lösungen.⁸ Ethylenglykol wirkt zwar stabilisierend in Hinblick auf die Hydrolyse, aber die Säuremenge von $c_{\text{HNO}_3} = 0,46$ mol HNO₃/mol Ti bewirkte allemal ein Ausfallen eines Niederschlags.

Der nach neun Tagen gebildete weiße Feststoff wurde durch Zentrifugation vom Überstand abgetrennt. Um Alkoholaustauschreaktionen zu vermeiden, wurde das Pulver nach wiederholtem Waschen mit Wasser nicht wie bei 3.3.1 mit Ethanol, sondern mit Tetrahydrofuran behandelt. Die anschließende Trocknung geschah innerhalb von zwei Wochen bei 40 °C.

3.4 Eigenschaften der Titandioxid-Pulver

3.4.1 Stickstoffsorption

Wie unter 3.2.3 wurden Stickstoffsorptionsmessungen an den Pulvern durchgeführt. Die Isotherme des EGMT-Pulvers konnte dabei dem Typ V zugewiesen werden, die Form der Hysterese ließ allerdings ob ihrer unorthodoxen Gestalt keine Zuordnung zu einem der vier vorgeschlagenen Schleifentypen zu.

Die von den nach Wen *et al.* bereiteten Pulver wiesen unabhängig von der Temperatur beim Ausheizen Isothermen mit dem gleichen Erscheinungsbild wie in der als Vorlage dienenden Publikation auf. Die H1-Form der Hystereseschleife im Bereich hoher relativer Drücke wurde dort auf das Vorhandensein großer Porenkanäle zurückgeführt.

Die Porengrößenverteilung unterschied sich durch das Auftreten einer kleinen Erhebung bei knapp 11 nm von der Wens und auch das Maximum der Verteilung lag mit $d_{P,max} = 7,6$ nm um 1,2 nm über dem entsprechenden, in der Publikation angeführten Wert. Die spezifische Oberfläche der bei 150 °C ausgeheizten Probe lag mit $S_{BET} = 203,48$ m²/g nur geringfügig über dem Literaturwert, die entsprechenden Werte von S_{BET} und V_P nach einer dreistündigen Temperaturbehandlung bei 300 °C zeigten nur unbeträchtliche Abweichung von denen der 150 °C ausgesetzten Probe. Beim Pulver, das aus der EGMT-Lösung ausgefallen war, konnte keine einheitliche Porengrößenverteilung erzielt werden. Das Porenvolumen hatte mit $V_P = 0,38$ cm³/g denselben Wert wie die bei 150 °C behandelte Probe nach Wen, wohingegen die Oberfläche des porösen Pulvers mit 353,2 m²/g deutlich größer war.

3.4.2 Röntgendiffraktion

In großer Ähnlichkeit zu jenen Proben der R- und G-Klasse, die bei 350 °C getempert worden waren, zeigte auch das für drei Stunden bei 300 °C behandelte Pulver nach Wen deutliches Auftreten von Reflexen, die Anatas zugeordnet werden konnten.

Im Gegensatz zu sämtlichen anderen Proben konnten die breiten Reflexe des EGMT-Pulvers nicht Anatas zugeordnet werden. Es stellte sich heraus, dass das Beugungsmuster dem von Rutil entsprach. Durch das zur Modifizierung verwendete Glykol konnte demzufolge eine Stabilisierung dieser TiO₂-Modifikation erzielt werden.

4 Experimentalteil

4.1 Verwendete Geräte

4.1.1 Geräte

(a) Extraktionsautoklav

Für die Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid kam ein 300 mL-Autoklav (4560 Series) der Firma Parr zum Einsatz. Ein Kryostat des Typs RC 6 CP der Firma Lauda ermöglichte die Regelung der Temperatur des Ethylenglykol-Wasser-Gemisches im Mantel des Hochdruckreaktors.

(b) Hydrothermalautoklav

Zur Synthese mesoporösen TiO₂-Pulvers wurde ein Stahlautoklav mit einem Tefloneinsatz von 210 mL Fassungsvermögen verwendet.

(c) Trockenschrank

Die Alterung der Gele erfolgte in einem Trockenschrank Typ UT6 aus der Function Line des Herstellers Heraeus.

(d) Ofen

Zum Tempern beziehungsweise Kalzinieren der Gele kam ein Ofen L15/11/P320 von Nabertherm zum Einsatz.

(e) Glovebox

Das Arbeiten in wasserfreier Atmosphäre wurde durch eine Glovebox des Typs 2201 aus dem Hause Meca Plex ermöglicht. Die von Piercan fabrizierten Handschuhe waren aus Hypalon gefertigt.

4.1.2 Messgeräte

(a) Thermogravimetrie (TGA) und Differentialthermoanalyse (DTA)

Thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Messungen erfolgten mit einem STA 449C Jupiter der Firma Netzsch Gerätebau GmbH in der Abteilung Anorganische Chemie I der Universität Ulm.

(b) Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Infrarotspektren wurden mit einem Perkin Elmer Spectrum 1000 FT-IR-Gerät in der Abteilung Anorganische Chemie I der Universität Ulm aufgenommen

(c) Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Messung von ^1H - und ^{13}C -NMR erfolgte mithilfe eines Bruker Biospin DX400 bei 400,13 beziehungsweise 100,61 MHz in der Abteilung Organische Chemie I der Universität Ulm.

(d) Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometrische Messungen wurden an einem D500 der Firma Bruker AXS (ehem. Siemens) in der Abteilung Anorganische Chemie I der Universität Ulm durchgeführt. Dabei wurden die Proben in einem Beugungswinkelbereich von 2 bis 70 ° in Schritten von 0,02 ° vermessen.

(e) Stickstoffsorption (BET, BJH)

Stickstoffsorptionsmessungen wurden mit den von Quantachrome hergestellten Geräten NOVA 4000e und Autosorb-1 in der Abteilung Anorganische Chemie I der Universität Ulm durchgeführt. Den Messungen ging die Bestimmung der Probenichte mit einem Ultrapycnometer 1000 des Herstellers Quantachrome sowie dreistündiges Ausheizen der Proben im Vakuum bei 100 °C voraus.

(f) Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Aufzeichnung elektronenmikroskopischer Bilder geschah mit einem Gerät des Typs DSM 962 der Firma Zeiss in der Abteilung Elektronenmikroskopie an der Universität Ulm. Die Untersuchung der bedampften Proben erfolgte mit Elektronen unter einer Beschleunigungsspannung von 15 kV.

4.2 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 4.1 sind die eingesetzten Chemikalien angeführt. Alle Substanzen wurden käuflich erworben. Tetrahydrofuran wurde vor dem Einsatz mit Natrium getrocknet,

Acetylaceton und Ethylenglykol durch Destillation aufgereinigt. Alle anderen Edukte wurden eingesetzt wie erhalten.

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien

Titanalkoholate		
	Tetraisopropylorthotitanat, 98 % in Isopropanol	Merck
	Tetra-n-butylorthotitanat, 98 % in n-Butanol	Merck
Säuren und Basen		
	Salpetersäure, 65 % in Wasser	Merck
	Salzsäure, 32 % in Wasser	Merck
	Ammoniak, 26 % in Wasser	Merck
Tenside		
	Brij 56 (Polyethylenglykol-(10)-cetylether)	Merck
	Pluronic P123 (Poly(ethylenglykol)-block-poly(propylenglykol)-block-poly(ethylenglykol))	Aldrich
Lösungsmittel		
	Methanol	Merck
	Ethanol	Merck
	n-Propanol	Aldrich
	Isopropanol	Merck
	Tetrahydrofuran	Merck
	Kohlendioxid, flüssig	MTI
	Deuteriumchlorid, 7,6 N in Deuteriumoxid	euriso-top
	Deuteriumoxid	euriso-top
Reagenzien zur Modifikation		
	Ethylenglykol	Merck
	Glycerin	Merck
	Acetylaceton	Merck

4.3 Synthese der Precursoren

4.3.1 Ethylenglykol modifiziertes Titanat (EGMT)

In einem Dreihalskolben wurden 50 mL (170 mmol) Tetraisopropylorthotitanat (TiP) in 200 mL mit Natrium getrocknetem Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und unter Rühren mit 18,93 mL (340 mmol) destilliertem Ethylenglykol versetzt. Die Mischung wurde für fünf Stunden refluxiert und für weitere zehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel und entstandenes Isopropanol wurden bei reduziertem Druck

abgezogen und der erhaltene weiße Feststoff am Membranpumpenvakuum getrocknet.

4.3.2 Glycerin modifiziertes Titanat (GMT)

25 mL (85 mmol) Tetraisopropylorthotitanat wurden in einem Dreihalskolben in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und unter Rühren mit 12,42 mL (170 mmol) Glycerin versetzt. Nach fünfstündigem Erhitzen auf Rückfluss wurde für weitere zehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden THF und entstandenes Isopropanol bei reduziertem Druck abgezogen und der erhaltene weiße Feststoff am Membranpumpenvakuum getrocknet.

4.4 Strukturuntersuchungen der Precursoren

4.4.1 Bestimmung der Dichte

Die in Tabelle 4.2 angeführten Dichten ρ der beiden Titanprecursoren EGMT und GMT wurden durch Mittelwertbildung aus den Ergebnissen mehrerer pyknometrischer Messungen erhalten.

Tabelle 4.2: Dichte der Titanprecursoren EGMT und GMT

	EGMT	GMT
ρ [g/cm ³]	1,3549	1,8458

4.4.2 Infrarot-Spektroskopie

Jeweils einige Milligramm des jeweiligen Precursors wurden mit etwa der hundertfachen Menge an wasserfreiem Kaliumbromid verrieben und nach Herstellung eines Presslings vermessen. Für die Vergleichsspektren von Glykol und Glycerin wurden geringe Mengen derselben zwischen zwei Cäsiumchloridscheiben analysiert. Die den Wellenzahlen ν zugeordneten Streck- und Deformationsschwingungen (*str.* beziehungsweise *def.*) sind in Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 ausgewiesen. Die mit Sternen gekennzeichneten Banden des GMT ließen sich nicht in eindeutiger Weise den angeführten Schwingungen zuordnen.

Tabelle 4.3: Vergleich der gemessenen IR-Daten von EGMT und GMT mit den Literaturwerten von (a) Reller *et al.*²⁷ und (b) Kinomura *et al.*²⁵

Schwingung	$\nu_{\text{EGMT}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{GMT}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{Literatur}} [\text{cm}^{-1}]$
O-H str.	3394	3377	3368 ^a
C-H str.	2926, 2856	2928, 2880	2924 ^a
C-H def.	1458, 1355	1457, 1330	1457, 1354 ^a
Ti-O-C str.	1105, 1056	1113, 1038*	1124, 1057, 1035 ^b
C-C	917, 881	922, 816*	913, 884 ^a
Ti-O str.	625, 596	606	635 ^b , 614 ^a , 595 ^b
Ti-O-Ti str./def.	535, 499, 446	520, 477, 429	535, 498, 442 ^b

Tabelle 4.4: Vergleich der gemessenen IR-Daten von Ethylenglykol und Glycerin mit den Literaturwerten von (a) Reller *et al.*²⁷, (b) Kinomura *et al.*²⁵ und (c) Xia *et al.*²⁶

Schwingung	$\nu_{\text{Glykol}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{Glycerin}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{Literatur}} [\text{cm}^{-1}]$
O-H str.	3380	3377	3350 ^c
C-H str.	2947, 2879	2940, 2883	2927, 2855 ^a
C-H def.	1458	1420	1457 ^a
C-C-O str.	1086, 1042	1111, 1042, 992	1086, 1042 ^b
C-C	883	924, 853	913, 884 ^a

4.4.3 Thermogravimetrische Analyse

Geringe Mengen der Precursoren EGMT und GMT wurden mit einer Heizrate von 10 °C/min unter synthetischer Luft auf eine Temperatur von 1000 °C erhitzt und die dabei auftretenden Massenverluste (Δm) wurden bestimmt (Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6).

Tabelle 4.5: Thermogravimetrische Analyse von EGMT

Abgetrennte Bestandteile	Massenanteile [m%]	Temperaturbereich [°C]
Freies Glykol/Wasser	Δm_1 2,66	20...200
Gebundenes Glykolat	Δm_2 45,50	200...400
	Δm_3 5,51	400...480
Verbliebenes TiO ₂	46,33	1000
Theoretischer TiO ₂ -Gehalt von Ti(C ₂ H ₄ O ₂) ₂	47,55	

Tabelle 4.6: Thermogravimetrische Analyse von GMT

Abgetrennte Bestandteile	Massenverlust [m%]	Temperaturbereich [°C]
Freies Glycerin/Wasser	Δm_1	4,09
	Δm_2	24,23
Gebundenes Glycerolat	Δm_3	34,02
	Δm_4	6,09
Verbliebenes TiO ₂	30,57	1000
Theoretischer TiO ₂ -Gehalt von Ti(C ₃ H ₆ O ₃) ₂	35,03	

Die Bestimmung der Unbekannten x in der Summenformel von $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_{6-x/2}\text{O}_3)_{2-x/3}$ erfolgte durch lineare Interpolation aus den bekannten Molmassen und Werten x von $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_{4/3}$ und $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2$. Dabei wurde angenommen, dass der nach dem Aufheizen auf 1000 °C verbliebene Rückstand nur aus TiO₂ bestand und dass sich die vorliegende Verbindung allein aus dem gebundenen Glycerolat und dem TiO₂-Rückstand ohne Berücksichtigung vorher abgetrennter Bestandteile zusammensetzte (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Bestimmung der Summenformel von GMT

Summenformel	Molmasse [g/mol]	Wert (2-x/3) []	Wert x []
$\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_{4/3}$	166,64	4/3	2
$\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2$	228,03	2	0
$\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_{5,29}\text{O}_3)_{1,53}$ (GMT)	184,68	1,53	1,41

4.4.4 Kernspinresonanzspektroskopische Analyse der Precursorlösungen

Zunächst wurden Verdünnungen von Deuteriumchlorid (DCI) in Deuteriumoxid (D₂O) hergestellt, die zu den unter 4.5.2 und 4.5.3 hergestellten wässrigen 1,5 M HNO₃-Lösungen bezüglich ihrer Molarität gleichwertig waren. Dann wurden geringe Mengen der beiden Precursoren EGMT sowie GMT und von Ethylenglykol beziehungsweise Glycerin darin gelöst. Im Folgenden wurden bei Raumtemperatur ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren von EGMT und Ethylenglykol beziehungsweise GMT und Glycerin aufgenommen und die daraus ermittelten Werte von chemischer Verschiebung δ und Kopplungskonstante J miteinander verglichen. Die Messfrequenzen lagen bei 400,13 MHz (¹H-NMR) beziehungsweise 100,61 MHz (¹³C-NMR).

(a) Ethylenglykol

¹H-NMR: δ (ppm) = 2,98 (t, J = 20,0 Hz, 2 H, HOCH₂CH₂OH), 4,97 (s, 1 H, HOCH₂CH₂OH)

¹³C-NMR: δ (ppm) = 62,02 (HOCH₂CH₂OH)

(b) EGMT

¹H-NMR: δ (ppm) = 2,98 (t, J = 20,0 Hz, 3 H, Ti(OCH₂CH₂O)₂), 4,97 (s, 1 H, Ti(OCH₂CH₂OH)_a)

¹³C-NMR: δ (ppm) = 62,02 (Ti(OCH₂CH₂O)₂)

(c) Glycerin

¹H-NMR: δ (ppm) = 2,91 (dq, J = 39,61, 11,60...12,00 und 3,80 Hz, 4 H, HOCH(CH₂OH)₂), 3,10 (m, 1 H, HOCH(CH₂OH)₂), 4,96 (s, 3 H, HOCH(CH₂OH)₂)

¹³C-NMR: δ (ppm) = 61,97 (HOCH(CH₂OH)₂), 71,48 (HOCH(CH₂OH)₂)

(d) GMT

¹H-NMR: δ (ppm) = 2,91 (dq, J = 39,21, 11,60...12,00 und 4,6 Hz, 4 H, Ti(H_{1-b}OCH(CH₂OH_{1-c})₂), 3,10 (m, 1 H, Ti(H_{1-b}OCH(CH₂OH_{1-c})₂), 4,96 (s, 3 H, Ti(H_{1-b}OCH(CH₂OH_{1-c})₂))

¹³C-NMR: δ (ppm) = 62,05 (Ti(H_{1-b}OCH(CH₂OH_{1-c})₂)), 74,44 (Ti(H_{1-b}OCH(CH₂OH_{1-c})₂))

Die Indices *a*, *b* und *c* beschreiben in analoger Weise zum Parameter *x* in 4.4.3 den Anteil noch kondensierter OH-Gruppen. Anzumerken ist einerseits, dass sich die integralen Werte der Hydroxylgruppen-Wasserstoffe durch Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak unrund präsentierten. Andererseits ist hinzuzufügen, dass die Zuordnung von Signalen im ¹³C-Spektrum des GMT durch das intensive Hervortreten des Untergrundes erschwert wurde.

4.5 Darstellung der Gele

4.5.1 Gele mit Tetrabutylorthotitanat (TiB) und Tetraisopropylorthotitanat (TiP)

In einer Glovebox wurden in Stickstoffatmosphäre einer Lösung des Titanalkoholats in absolutem Ethanol (EtOH) unter Rühren entsprechende Mengen wässriger Salpetersäurelösung beigemischt. Nach dem Homogenisieren wurde die Mischung in zylindrische Formen aus Polypropylen (PP) gegossen, diese mit Parafilm verschlossen und mittels eines Klebebandes vor vorzeitiger Öffnung geschützt.

4.5.1.1 Gele nach Ko

Es erfolgte die Umsetzung einer 0,625 molaren ethanolischen Lösung von Tetrabutylorthotitanat (TiB) mit 1,56 M HNO₃. Versuche unter Verwendung von Methyl- anstelle von Ethylalkohol erwiesen sich aufgrund der kurzen Gelzeit und der daraus resultierenden schlechten Verarbeitbarkeit als wenig zielführend.

Tabelle 4.8 gibt die Ansätze zur Ermittlung der Abhängigkeit der Gelzeit von Säurebeziehungswise Wasserkonzentration wieder. Die Salpetersäure wurde für die Proben Ko16, 17 und 18 in Verdünnungen von 0,82, 1,19 und 1,40 mol/L hergestellt. Die zugegebene Menge an Ethanol belief sich stets auf 4,7 mL/g TiB.

Tabelle 4.8: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele nach Ko

	H ₂ O [mol/mol Ti]	EtOH [mol/mol Ti]	HNO ₃ [mol/mol Ti]	TiB [g]	H ₂ O [g]	HNO ₃ [g]	t _g [min]
Ko3	4,0	27,5	0,062	2,00	0,235	0,009	40
Ko6	2,0	27,5	0,062	2,00	0,117	0,014	∞
Ko7	3,0	27,5	0,111	3,00	0,352	0,014	720
Ko8	3,6	27,5	0,125	2,00	0,417	0,019	1440
Ko13	3,0	27,5	0,062	1,00	0,160	0,011	35
Ko14	3,5	27,5	0,062	1,00	0,186	0,010	150
Ko15	4,1	27,5	0,063	1,00	0,215	0,009	35
Ko16	4,0	27,5	0,062	1,00	0,212	0,011	20
Ko17	4,0	27,5	0,093	1,00	0,214	0,016	30
Ko18	4,0	27,5	0,111	1,00	0,214	0,019	50
Ko19	3,0	27,5	0,092	1,00	0,158	0,016	720
Ko20	3,5	27,5	0,108	1,00	0,184	0,018	1500
Ko21	4,0	27,5	0,122	1,00	0,209	0,021	55

Im Folgenden wurden die Gele Ko 19 und 21 mit dem Zusatz 3w beziehungsweise 4w versehen, um abseits der laufenden Nummer auf den unterschiedlich großen Gehalt von 3 und 4 mol H₂O pro mol Titan hinzuweisen.

4.5.1.2 Gele nach Dagan

Im Gegensatz zum Ansatz nach Ko wurden hier einerseits Tetraisopropylorthotitanat (TiP) als Precursor und andererseits 1,5 M HNO₃ als Katalysator eingesetzt (Tabelle 4.9). Die verwendete Menge an Ethanol betrug jeweils 4,09 mL/g TiP.

Tabelle 4.9: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele nach Dagan

	H ₂ O [mol/mol Ti]	EtOH [mol/mol Ti]	HNO ₃ [mol/mol Ti]	TiP [g]	H ₂ O [g]	HNO ₃ [g]	t _g [min]
C3	3,0	20,0	0,081	2,000	0,380	0,011	130
C4	3,5	20,0	0,095	2,000	0,444	0,207	60
C5	3,2	20,0	0,086	2,000	0,406	0,020	2

4.5.1.3 Acetylaceton modifizierte Gele (S-Klasse)

Die Herstellung der Mischungen erfolgte in Anlehnung an die nach Dagan und Ko publizierten. Zusätzlich wurde dem absoluten Ethanol anfangs jedoch destilliertes Acetylaceton (*acacH*) beigemischt; bei den Proben S6 und S7 wurden zudem vor Zugabe des TiB entsprechende Mengen an Brij 56 in Alkohol gelöst (Tabelle 4.11). Die in Tabelle 4.10 angeführten Werte in Massenprozent (m%) beziehen sich dabei auf den Anteil des Tensids an der Gesamtheit von Wasser und Tensid.

Tabelle 4.10: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele der S-Klasse

	H ₂ O [mol/mol TiB]	EtOH [mol/mol TiB]	acacH [mol/mol TiB]	HNO ₃ [mol/mol TiB]	Brij 56 [m%]	t _g [min]
S4	3,0	20,0	0,10	0,038	-	50
S5	1,5	10,0	0,05	0,038	-	∞
S6	2,0	13,3	0,07	0,030	-	40
S7	2,0	13,3	0,07	0,030	40	30
S8	2,0	13,3	0,07	0,030	60	15

Tabelle 4.11: Einwaagen der Gele der S-Klasse

	TiB	H ₂ O	EtOH	acacH	HNO ₃	Brij 56
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
S4	2,50	0,433	8,55	0,074	0,041	-
S5	5,00	0,397	8,55	0,074	0,038	-
S6	3,00	0,319	6,84	0,059	0,030	-
S7	3,00	0,318	6,84	0,059	0,030	0,200
S8	3,00	0,317	6,84	0,059	0,030	0,601

Die Gele S7 und S8 tragen im Weiteren die Zusatzbezeichnung *40b* und *60b*, um den verschiedenen Tensidgehalt zu vergegenwärtigen.

4.5.2 Gele mit EGMT (R-Klasse)

4.5.2.1 Bezeichnung der Gele mit EGMT

Die mit EGMT als Precursor dargestellten Gele wurden mit dem Buchstaben *R* vor der laufenden Nummer gekennzeichnet. In der ab 4.8 folgende Bezeichnung weist die erste Zahl auf das eingesetzte Molverhältnis und der anschließende Buchstabe auf Art des verwendeten Alkohols hin. Dabei steht *i* für ⁱPrOH und *n* für ⁿPrOH. Die nächsten beiden Ziffern geben den Gehalt an Tensid in Massenprozent (m%) wieder, während im Folgenden *b* für Brij 56 und *p* für Pluronic P123 stehen.

4.5.2.2 Umsetzung der EGMT-Lösung mit Ethanol

Nachdem EGMT in der 17-fachen Stoffmenge an 1,5 M HNO₃ unter mehrstündigem Rühren gelöst worden war, wurde die Lösung mit der entsprechenden Menge an Ethanol (EtOH) versetzt und weiterer Agitation unterzogen. Die Mischungen wurden abhängig von der Ansatzgröße in 2,5 mL-Schraubdeckelgläser oder 5 mL-Polypropylenzylinder vergossen. In Tabelle 4.12 sind die Ansätze der nach Umsetzung mit Ethanol erhaltenen Gele ausgewiesen.

Tabelle 4.12: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele der R-Klasse mit Ethanol

	EtOH [mol/mol Ti]	H ₂ O [mol/mol Ti]	HNO ₃ [mol/mol Ti]	EGMT [g]	EtOH [g]	1,5 M HNO ₃ [g]	t _g [min]
R7	7,0	16,6	0,45	0,203	0,389	0,395	∞
R18	10,0	17,0	0,46	2,003	5,482	4,001	80
R19	9,0	17,0	0,46	1,998	4,944	3,991	135
R21	8,0	17,0	0,46	1,997	4,390	3,994	240

4.5.2.3 Umsetzung der EGMT-Lösung mit n-Propanol

Die salpetersaure Lösung des Titanoxid-Precursors EGMT wurde in entsprechenden Molverhältnissen mit n-Propanol (ⁿPrOH; 1-PrOH) versetzt (Tabelle 4.13). Die Arbeitsschritte verliefen analog zu den unter 4.5.2.2 beschriebenen.

Tabelle 4.13: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele der R-Klasse mit n-Propanol

	ⁿ PrOH [mol/mol Ti]	H ₂ O [mol/mol Ti]	HNO ₃ [mol/mol Ti]	EGMT [g]	ⁿ PrOH [g]	1,5 M HNO ₃ [g]	t _g [min]
R42	7,1	17,0	0,46	2,005	4,926	3,994	∞
R44	8,0	17,0	0,46	2,002	5,533	3,990	160
R47	6,0	17,0	0,46	2,001	4,151	3,992	∞
R48	9,2	17,0	0,46	2,000	6,335	3,991	120
R49	10,0	17,0	0,46	2,000	6,915	3,992	60

Tabelle 4.14: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele R-Klasse mit Isopropanol

	ⁱ PrOH [mol/mol Ti]	H ₂ O [mol/mol Ti]	HNO ₃ [mol/mol Ti]	EGMT [g]	ⁱ PrOH [g]	1,5 M HNO ₃ [g]	t _g [min]
R30	7,0	17,0	0,46	2,000	4,842	3,991	60
R31	8,0	17,0	0,46	2,001	5,533	3,992	25
R32	9,0	17,0	0,46	2,000	6,223	3,992	20
R45	6,0	17,0	0,46	2,000	4,149	3,991	95
R46	10,0	17,0	0,46	2,001	6,916	3,994	25

4.5.2.4 Umsetzung der EGMT-Lösung mit Isopropanol

Zunächst wurde EGMT wie schon unter 4.5.2.2 beschrieben im Molverhältnis von 1:17 in 1,5 M HNO₃ gelöst. Anschließend wurden die entsprechenden Mengen der beiden Lösungen in jeweils eine Spritze eingewogen und vereint (

Tabelle 4.14). Nachdem die Mischung manuell homogenisiert worden war, wurde sie in PP-Gefäße abgefüllt und diese verschlossen.

In der Folge wurde dem System Tensid zugefügt. Dies geschah durch vorheriges Lösen von Pluronic P123 beziehungsweise Brij 56 in ¹PrOH bei 40 °C. Die Mischung wurde in eine Spritze eingewogen und nach dem Erkalten der Precursorlösung beigemischt. Das Molverhältnis von Wasser beziehungsweise HNO₃ bezüglich der Stoffmenge an Titanprecursor war nach dem vorherigen Herstellen der Lösung konstant bei 17,0 mol H₂O/mol Ti sowie 0,46 mol HNO₃/mol Ti und findet sich deshalb weder in Tabelle 4.15 noch in Tabelle 4.16 wieder. Die Mengen an Tensid verstehen sich als Anteile am Wasser-Tensid-System in Massenprozent (m%).

Tabelle 4.15: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele R-Klasse mit Isopropanol und Pluronic P123

	¹ PrOH [mol/mol Ti]	P123 [m%]	EGMT [g]	¹ PrOH [g]	1,5 M HNO ₃ [g]	P123 [g]	t _g [min]
R54	8,1	30,3	0,200	0,560	0,399	0,174	55
R58	10,0	30,0	2,000	6,915	3,992	1,711	45
R59	10,0	40,0	2,001	6,920	3,993	2,661	45
R75	8,0	10,0	1,000	2,767	1,996	0,221	180
R76	8,0	20,0	1,000	2,766	1,996	0,500	120
R77	8,0	50,0	1,000	2,764	1,996	1,993	80
R78	8,0	60,0	1,000	2,770	1,996	2,994	60
R83	6,0	10,0	1,000	2,074	1,995	0,221	175
R84	6,0	20,0	1,000	2,075	1,996	0,500	80
R85	6,0	29,9	1,001	2,079	1,997	0,854	55
R86	6,0	40,0	1,000	2,073	1,996	1,329	65
R87	6,0	50,0	1,000	2,077	1,995	1,997	45
R88	6,0	60,0	1,000	2,072	1,995	2,989	45

Tabelle 4.16: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele R-Klasse mit Isopropanol und Brij 56

	¹ PrOH [mol/mol Ti]	Brij 56 [m%]	EGMT [g]	¹ PrOH [g]	1,5 M HNO ₃ [g]	Brij 56 [g]	t _g [min]
R68	8,0	60,0	1,001	2,767	1,997	2,995	150
R69	8,0	70,0	1,000	2,767	1,995	4,658	100
R70	8,0	20,1	1,000	2,768	1,996	0,501	50
R71	8,0	30,0	1,000	2,767	1,996	0,856	70
R72	8,0	40,0	1,000	2,766	1,995	1,332	65
R73	8,0	50,0	1,000	2,767	1,995	1,998	70
R74	8,0	10,0	1,000	2,769	1,996	0,222	60

4.5.2.5 Umsetzung der EGMT-Lösung mit anderen Reagenzien

Die Lösung von EGMT in HNO_3 mit dem unter 4.5.2.4 genannten Molverhältnis wurde alternativ mit Wasser und Ethylenglykol (EG) versetzt, wobei im Beobachtungszeitraum keine sichtbare Veränderung eintrat. Zugabe von Ammoniak (NH_3) in 1 und 1,5 molarer Verdünnung mit Wasser führte zum Ausfallen von weißen Flocken; die Lösung darüber gelierte nach einigen Wochen. Methanol (MeOH) führte das sofortige Ausfallen eines weißen Niederschlages herbei. Allein Glycerin lieferte, wenn auch erst nach zwei Monaten, gelbliche Gele (Tabelle 4.17).

Tabelle 4.17: Ansatzgrößen der Gele R-Klasse mit anderen Reagenzien

	Reagenz	Reagenz [mol/mol Ti]	EGMT [g]	Reagenz [g]	1,5 M HNO_3 [g]	Ergebnis
R34	H_2O	10,0	0,201	0,215	0,399	-
R35	1 M NH_3	10,1	0,201	0,217	0,400	Flocken/Gel
R40	1,5 M NH_3	10,1	0,200	0,221	0,399	Flocken/Gel
R36	EG	6,0	0,200	0,447	0,399	-
R37	EG	10,0	0,200	0,739	0,400	-
R43	MeOH	8,0	0,200	0,306	0,399	Niederschlag
R50	Glycerin	6,0	0,200	0,657	0,399	Gel
R51	Glycerin	8,0	0,200	0,881	0,399	Gel

4.5.3 Gele mit GMT (G-Klasse)

Analog zu den EGMT-Mischungen (4.5.2) wurde hier zuerst GMT in 1,5 M Salpetersäure gelöst, wobei das Verhältnis 20,0 mol H_2O und 0,54 mol HNO_3 pro mol Ti betrug. Geringere Anteile Salpetersäure ließen die zum Lösen benötigte Zeit in den Bereich mehrerer Tage ansteigen. In der Folge wurde diese Lösung mit Isopropanol versetzt (Tabelle 4.18). Bei Anwendung von Tensid wurde dieses zuvor bei 40 °C in entsprechendem Anteil im Alkohol gelöst (Tabelle 4.19 und Tabelle 4.20). Die Bezeichnung der Gele mit GMT als Precursor folgt weitgehend der unter 4.5.2.1 eingeführten. Anders als bei den Gelen mit EGMT steht der Nummer jedoch G anstelle von R vor.

Tabelle 4.18: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele G-Klasse mit Isopropanol

	¹ PrOH [mol/mol Ti]	H ₂ O [mol/mol Ti]	HNO ₃ [mol/mol Ti]	GMT [g]	¹ PrOH [g]	1,5 M HNO ₃ [g]	t _g [min]
G05	4,0	20,0	0,54	0,100	0,101	0,173	500
G08	6,0	20,0	0,54	0,999	1,528	1,730	60
G09	8,0	20,0	0,54	0,999	2,037	1,731	25
G10	10,0	20,0	0,54	0,999	2,546	1,730	15

Tabelle 4.19: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele G-Klasse mit Isopropanol und Pluronic P123

	¹ PrOH [mol/mol Ti]	P123 [m%]	GMT [g]	¹ PrOH [g]	1,5 M HNO ₃ [g]	P123 [g]	t _g [min]
G11	10,0	10,0	1,000	2,546	1,730	0,192	75
G12	10,0	20,0	1,000	2,546	1,730	0,432	15
G13	10,0	30,0	1,000	2,546	1,730	0,741	5
G14	10,0	40,0	1,000	2,547	1,730	1,153	10
G15	10,0	50,0	1,000	2,546	1,730	1,728	10
G16	10,0	60,0	1,000	2,546	1,729	2,593	10

Tabelle 4.20: Ansatzgrößen und Gelzeit der Gele G-Klasse mit Isopropanol und Brij 56

	¹ PrOH [mol/mol Ti]	Brij 56 [m%]	GMT [g]	¹ PrOH [g]	1,5 M HNO ₃ [g]	Brij 56 [g]	t _g [min]
G17	10,0	10,0	1,000	2,547	1,729	0,192	15
G18	10,0	20,0	1,000	2,537	1,729	0,432	20
G19	10,0	30,0	1,000	2,547	1,729	0,741	15
G20	10,0	40,0	1,000	2,546	1,729	1,153	15
G21	10,0	50,0	1,000	2,546	1,729	1,729	15
G22	10,0	60,0	1,000	2,547	1,729	2,594	20

4.6 Alterung und Gelzeitbestimmung

Den aus 4.5 erhaltenen Mischungen wurde zwei Wochen im Trockenschrank bei 40 °C Zeit gegeben, um zu gelieren und zu altern. Als Gelzeit t_g wurde jene Dauer genommen, nach deren Verstreichen die Viskosität der Mischung kein Fließen mehr zuließ. Die bestimmten Werte in Minuten finden sich bei den dazugehörigen Ansätzen (Tabelle 4.8 bis Tabelle 4.20). Konnte im Beobachtungszeitraum keine Gelierung beobachtet werden, wurde dies durch den Eintrag ∞ im entsprechenden Feld vermerkt.

4.7 Überkritische Trocknung

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Gele längerem Aufenthalt in Methanol zum Austausch der in den Poren enthaltenen Flüssigkeit nicht standhielten, wurde auf den Lösungsmittelwechsel verzichtet und die Proben nach Ablauf der zweiwöchigen Alterung direkt in den Extraktionsautoklaven übergeführt. Dort wurden sie zunächst mit Methanol überschichtet, bevor innerhalb durchschnittlich fünftägiger Frist bei stetem Durchfluss, einem Druck von knapp 60 bar und einer Temperatur von 10 °C der Alkohol gegen flüssiges Kohlendioxid (CO₂) ausgetauscht wurde. Nun konnte der geschlossene Autoklav mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 45 °C erwärmt werden, wobei bei Drücken zwischen 80 und 120 bar der Übergang in den überkritischen Zustand des CO₂ erfolgte. Nach Erreichen des Umgebungsdruckes infolge isothermer Druckerniedrigung konnten die getrockneten Proben entnommen werden.

Tabelle 4.21: Ermittlung von Schrumpfung und Dichte der überkritisch getrockneten Proben. Die mit (a) und (b) gekennzeichneten Proben wurden in jeweils einer Charge im Autoklaven getrocknet. Die hier vergleichsweise geringen Schrumpfungen verdeutlichen, wie sehr die im Folgenden angeführten Parameter vom Erfolg der Trocknung abhängen.

	<i>m</i> [g]	<i>d</i> [cm]	<i>h</i> [cm]	ρ [g/cm ³]	Δd [%]
R30 (7i)	0,5505	0,61	1,79	1,0523	53
R31 (8i)	0,4193	0,62	1,29	1,0766	52
R46 (10i)	0,4855	0,62	1,61	0,9988	52
R49 (10n)	0,4430	0,65	1,76	0,7585	50
R45 (6i)	0,2788	1,11	1,71	0,1685	15 ^a
R68 (8i60b)	0,0875	0,87	1,08	0,1363	33 ^a
R69 (8i70b)	0,1498	1,06	2,00	0,0849	18 ^a
R70 (8i20b)	0,1378	0,59	1,05	0,4800	55
R71 (8i30b)	0,3610	0,73	1,98	0,4356	44
R72 (8i40b)	0,2258	1,00	1,97	0,1459	23 ^b
R73 (8i50b)	0,1744	1,00	1,49	0,1490	23 ^b
R74 (8i10b)	0,5202	1,06	3,04	0,1939	18 ^b
R75 (8i10p)	0,3583	0,70	2,22	0,4194	46
R76 (8i20p)	0,3209	0,74	1,86	0,4011	43
G17 (10i10b)	0,2538	0,74	2,27	0,2600	43
G18 (10i20b)	0,3955	0,76	2,16	0,4036	42
G19 (10i30b)	0,4574	0,91	2,65	0,2654	30
G20 (10i40b)	0,4857	0,79	2,78	0,3564	39
G21 (10i50b)	0,4730	0,91	2,96	0,2457	30

4.8 Ermittlung von Schrumpfung und Dichte

Mittels einer Schublehre wurden die Monolithen oder annähernd zylindrische Bruchstücke derselben vermessen. Die Schrumpfung Δd konnte durch den Vergleich des Probendurchmesser d mit dem Innendurchmesser der Gussform ($d_0 = 1,30 \text{ cm}$) ermittelt werden, die Dichte ρ über Masse m und Gleichung des Zylindervolumens unter Einbeziehung der Probenhöhe h (Tabelle 4.21).

4.9 Temperaturbehandlung

Eine Auswahl von 33 Proben (Tabelle 4.22) wurde geteilt und jeweils einmal bei 350 °C getempert und ein anderes Mal bei 500 °C kalziniert. Die jeweilige Zieltemperatur wurde mit einer Heizrate von 1 °C/min erreicht und für fünf Stunden gehalten, bevor die Abkühlung mit derselben Rate erfolgte. Mit der Erhöhung der Behandlungstemperatur um 150 °C ging ein um durchschnittlich zwei Prozent höherer Massenverlust Δm_{500} gegenüber dem nach dem Ofengang bei 350 °C bestimmten (Δm_{350}) einher.

Tabelle 4.22: Massenverlust durch Tempern und Kalzinierung

	Δm_{350} [m%]	Δm_{500} [m%]		Δm_{350} [m%]	Δm_{500} [m%]
Ko 19 (3w)	32,7	29,8	R75 (8i10p)	25,9	28,6
Ko 21 (4w)	26,3	28,6	R76 (8i20p)	27,2	28,6
S6	28,6	29,6	R77 (8i50p)	72,2	74,7
S7 (40b)	26,0	27,5	R78 (8i60p)	77,7	81,2
S8 (60b)	25,2	27,1	R79 (7i)	36,9	37,0
R44 (8n)	19,5	21,4	R80 (8i)	43,8	46,7
R45 (6i)	19,6	21,5	R81 (9i)	50,1	46,8
R47 (6n)	22,7	25,7	R82 (10i)	41,8	43,8
R48 (9n)	23,6	25,4	G10 (10i)	60,7	63,2
R68 (8i60b)	20,4	22,2	G17 (10i10b)	53,3	49,7
R69 (8i70b)	25,5	26,4	G18 (10i20b)	49,7	54,3
R70 (8i20b)	26,2	28,1	G19 (10i30b)	49,8	54,3
R71 (8i30b)	25,7	27,6	G20 (10i40b)	48,9	65,4
R72 (8i40b)	23,4	25,1	G21 (10i50b)	50,8	50,5
R73 (8i50b)	23,8	25,3	G22 (10i60b)	47,9	50,4
R74 (8i10b)	22,3	23,9			

4.10 Synthese mesoporöser Titandioxid-Pulver

4.10.1 Pulver nach Wen

Der Vorschrift nach Wen *et al.* folgend wurde zunächst eine Lösung von 5 mL (17,6 mmol) Tetra-n-butylorthotitanat (TiB) in 10 mL absolutem Ethanol und 1 mL (9,6 mmol) frisch destilliertem Acetylaceton hergestellt, die nach Zugabe von 5 mL demineralisiertem Wasser für fünf Stunden gerührt wurde. Parallel dazu wurden 3 g (0,5 mmol) Pluronic P123 in 20 mL Ethanol und 50 mL 2 M Salzsäure durch dreistündiges Rühren gelöst, bevor diese Mischung innerhalb von 30 Minuten zur Precursorlösung zugetropft wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in einen teflonbeschichteten Autoklaven überführt und dort für zwei Tage bei 120 °C gerührt.

Nach der hydrothermalen Behandlung wurde das Pulver, das wegen seiner Feinheit nicht durch Filtrieren von der Mutterlösung getrennt werden konnte, abzentrifugiert und anschließend je dreimal mit Wasser und Ethanol gewaschen. Nach vierstündigem Trocknen bei 80 °C wurde das Pulver mit 20 mL einer äquimolaren Mischung aus EtOH und Wasser überschichtet und zur Entfernung des Tensids für drei Tage refluxiert. Nach abschließendem Abzentrifugieren und Trocknen bei 40 °C wurden 378 mg weißes Pulver erhalten.

4.10.2 Pulver mit EGMT als Precursor

6,35 g (37,8 mmol) EGMT wurden in 12,67 g 1,5 molarer wässriger Salpetersäure gelöst. Die sich daraus ergebenden Molverhältnisse von 17 mol H₂O/mol Ti und 0,46 mol HNO₃/mol Ti entsprachen denen der tensidfreien Lösungen zur Herstellung monolithischer Gele (*cf.* 4.5.2.2). Nach einer Woche stetem Rühren bei einer Drehzahl von 600 min⁻¹ war erstes Ausfallen eines weißen Pulvers aus der leicht gelblichen Lösung beobachtbar. Dieses wurde zwei Tage später abzentrifugiert und abschließend je dreimal mit Wasser und THF gewaschen. Nach zwei Wochen bei 40 °C im Trockenschrank wurden 171 mg weißes Pulver erhalten.

4.11 Strukturuntersuchungen der Gele

4.11.1 Stickstoffsorption

Nach dreistündigem Ausheizen bei 100 °C unter Vakuum wurden die Proben mithilfe von Stickstoffsorptionsmessungen hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche S_{BET} , ihres Porenvolumens V_{P} und der Verteilung der Porenradien untersucht. Die Messungen wurden bei der Siedetemperatur des Stickstoffs (77,4 K) durchgeführt und der relative Druck p/p^0 wurde im Bereich von 0,05 bis etwa 1,0 betrachtet.

Tabelle 4.23: Ergebnisse der Stickstoffsorption (1)

	S_{BET} [m ² /g]	V_{P} [cm ³ /g]	$d_{\text{P,max}}$ [nm]	$d_{\text{P,m}}$ [nm]	C []
Ko 19 (3w)	604,4	2,70	23,9	17,84	66,1
Ko 21 (4w)	657,2	3,10	29,5	18,84	37,3
S6	649,5	1,67	14,1	10,30	51,6
S7 (40b)	685,1	2,90	29,6	16,20	39,9
S8 (60b)	701,0	1,97	14,1	11,95	38,2
R30 (7i)	391,8	0,31	16,9	0,87	(-811,4)
R31 (8i)	391,4	0,41	21,2	1,62	(-2315)
R44 (8n)	888,9	6,62	(213,0)	29,78	68,24
R45 (6i)	927,2	6,01	33,6	25,95	64,92
R46 (10i)	354,9	0,31	3,9	0,35	(-177,7)
R49 (10n)	376,4	0,56	49,1	1,62	(-441)
R47 (6n)	524,5	1,29	47,0	9,87	82,2
R48 (9n)	504,2	1,07	47,6	8,50	95,4
R68 (8i60b)	1971,5	14,48	60,2	29,39	67,48
R69 (8i70b)	665,4	5,38	60,3	32,34	65,7
R70 (8i20b)	431,0	0,88	47,5	8,14	84,7
R71 (8i30b)	417,7	0,93	48,7	8,88	93,1
R72 (8i40b)	1083,4	7,98	54,4	29,46	61,06
R73 (8i50b)	766,6	5,86	56,1	30,59	64,02
R74 (8i10b)	472,4	2,40	48,6	20,34	55,4
R75 (8i10p)	638,0	0,97	22,6	6,07	129,8
R76 (8i20p)	543,0	1,60	60,4	11,81	126,7
R77 (8i50p)	8,4	0,01	(8,1)	5,93	4,2
R78 (8i60p)	34,2	0,04	(2,9)	5,19	5,7
R79 (7i)	606,5	1,51	23,1	9,98	(1492)
R80 (8i)	286,2	0,50	21,2	6,92	(-417,4)
R81 (9i)	540,3	1,06	17,7	7,82	(-213,4)
R82 (10i)	335,2	0,64	29,5	7,59	(1721,7)

Tabelle 4.24: Ergebnisse der Stickstoffsorption (2)

	S_{BET} [m^2/g]	V_{P} [cm^3/g]	$d_{\text{P,max}}$ [nm]	$d_{\text{P,m}}$ [nm]	C []
G10 (10i)	84,2	0,14	3,9	6,63	(1721,7)
G17 (10i10b)	596,1	1,62	28,2	10,89	60,3
G18 (10i20b)	688,0	2,13	29,6	12,37	62,7
G19 (10i30b)	636,0	2,16	26,9	13,61	61,6
G20 (10i40b)	781,2	2,90	26,5	14,83	60,9
G21 (10i50b)	699,6	2,73	26,6	15,59	50,2
G22 (10i60b)	653,4	2,74	29,4	16,74	59,6

Tabelle 4.25: Ergebnisse der Stickstoffsorption an den temperaturbehandelten Proben

	Proben bei 350 °C getempert			Proben bei 500 °C kalziniert		
	S_{BET} [m^2/g]	V_{P} [cm^3/g]	$d_{\text{P,m}}$ [nm]	S_{BET} [m^2/g]	V_{P} [cm^3/g]	$d_{\text{P,m}}$ [nm]
Ko 19 (3w)	141,6	1,020	28,82	103,9	0,7183	27,67
Ko 21 (4w)	223,4	1,951	23,84	123,0	0,964	31,34
S6	162,1	0,570	14,08	87,1	0,376	17,27
S7 (40b)	166,3	1,153	27,73	129,7	0,787	24,27
S8 (60b)	189,5	0,771	16,27	88,3	0,433	19,62
R44 (8n)	-	-	-	95,3	0,644	27,02
R68 (8i60b)	-	-	-	168,4	1,757	41,72
R69 (8i70b)	288,7	2,958	40,94	132,3	1,535	46,40
R70 (8i20b)	165,4	0,500	121,00	37,9	0,297	31,40
R71 (8i30b)	168,8	0,930	22,05	54,0	0,412	30,47
R72 (8i40b)	315,4	3,067	38,90	134,3	1,331	39,63
R73 (8i50b)	237,6	2,204	37,11	-	-	-
R74 (8i10b)	237,6	1,961	33,01	111,0	0,795	28,66
R78 (8i60p)	-	-	-	86,9	0,226	10,40
R79 (7i)	129,9	0,544	23,97	63,6	0,418	26,28
R80 (8i)	183,7	0,450	18,54	-	-	-
R81 (9i)	143,4	0,202	(3,29)	-	-	-
R82 (10i)	138,3	0,419	23,76	-	-	-
G10 (10i)	61,3	0,134	(3,69)	-	-	-
G17 (10i10b)	157,46	0,758	19,27	97,5	0,6	25,64
G18 (10i20b)	143,0	0,748	20,92	75,43	0,623	33,04
G19 (10i30b)	171,1	0,938	21,93	-	-	-
G20 (10i40b)	203,2	1,119	22,03	123,2	0,922	29,94
G21 (10i50b)	181,4	1,000	22,06	114,93	0,762	26,53
G22 (10i60b)	183,62	1,011	22,02	110,34	0,748	27,10

Zur Erlangung der spezifischen Oberfläche wurde die BET-Methode von fünf Punkte im Bereich von $0,05 \leq p/p^0 \leq 0,30$ angewandt. Die Porenradienverteilung war über das BJH-Verfahren aus dem Desorptionsexperiment zugänglich. In Tabelle 4.23 und Tabelle 4.24 sind die ermittelten Werte angeführt, wobei der Maximalwert der Porengrößenverteilung ($d_{P,max}$) eingeklammert wurde, wenn die Verteilung sich breit und mit mehreren Spitzenwerten darstellte. Die mittleren Porendurchmesser finden sich in der vorletzten Spalte unter der Bezeichnung $d_{P,m}$. Werte der BET-Konstanten C wurden eingeklammert, wenn sie den Bereich sinnvoller Beträge verlassen hatten. Tabelle 4.25 zeigt die Ergebnisse der temperaturbehandelten Proben.

4.12 Strukturuntersuchungen der Pulver

4.12.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Das Pulver, das nach Wen *et al.* synthetisiert worden war, wurde einer thermogravimetrischen Analyse mit den gleichen Parametern wie die Precursoren EGMT und GMT (4.4.3) unterzogen. Der ohne markante Stufen verlaufende Massenverlust war bis 300 °C um 7,1 Massenprozent fortgeschritten, bei der Endtemperatur von 1000 °C verblieben 90,8 % der ursprünglichen Masse.

4.12.2 Stickstoffsorption

Unter gleichen Bedingungen wie bei den monolithischen Titandioxid-Gelen (4.11.1) erfolgten die Stickstoffsorptionsmessungen an den Pulvern. Das nach Wen *et al.* hergestellte Produkt wurde aufgrund der durch die TGA (4.12.1) erhaltenen Ergebnisse für jeweils die Dauer von drei Stunden einmal bei einer Temperatur von 150 °C und einmal bei 300 °C unter Vakuum ausgeheizt, wobei die höhere Behandlungstemperatur zu einer leicht bräunlichen Verfärbung führte.

Tabelle 4.26: Ergebnisse der Stickstoffsorption für Pulver nach Wen und aus EGMT

	S_{BET} [m ² /g]	V_P [cm ³ /g]	$d_{P,max}$ [nm]	$d_{P,m}$ [nm]	C []
Wen (150 °C)	203,48	0,38	7,59	7,41	59,8
Wen (300 °C)	218,27	0,41	7,56	7,47	66,3
EGMT	353,19	0,38	(1,53)	3,83	(298,7)

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte über die Sol-Gel-Route mesoporöses Titandioxid in Form von Monolithen und Pulvern hergestellt werden. Dafür sollten einerseits die bekannten Precursoren Tetraisopropyl- und Tetra-n-butylorthotitanat (TiP und TiB) verwendet, andererseits mit Mehrfachalkoholen-modifizierte Systeme auf ihre Einsatzmöglichkeiten untersucht werden.

Zunächst wurde der Ansatz von Ko *et al.* herangezogen, um den Einfluss von Säure- und Wasserkonzentration zu untersuchen. Im System, das sich aus TiB, Ethanol und wässriger Salpetersäurelösung zusammensetzte, wurde festgestellt, dass mit steigendem Wasserzusatz schnellere Gelierung herbeigeführt werden konnte, während die Erhöhung des Säureanteils nur geringfügige Beeinflussung in Richtung kürzerer Gelzeiten bewirkte. Modifikation mit Acetylaceton führte zu einer drastischen Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit der Titanalkoholate.

Durch Umsetzung von TiP mit zwei Moläquivalenten Ethylenglykol beziehungsweise Glycerin wurden die entsprechenden modifizierten Titanalkoxide EGMT und GMT als weiße Feststoffe erhalten. Im Gegensatz zu TiP und TiB zeigten diese keine Löslichkeit in organischen Medien oder wässrigen Lösungsmitteln bei neutralen bis alkalischen Bedingungen. Erst bei Verwendung von 1,5 M HNO₃ konnten die Precursoren – wie NMR-Untersuchungen zeigten – durch säurekatalysierte Hydrolyse in Lösung gebracht werden.

Die darauf folgende Beimengung eines Einfachalkohols führte Gelierung herbei. Bei Variation von Konzentration zwischen 6 und 10 mol/mol Titanprecursor und Art des Alkohols (EtOH, ⁿPrOH, ⁱPrOH) konnten mit Isopropanol bei vergleichsweise kurzen Gelzeiten stabilere Gele synthetisiert werden. Zusatz von Tensid in unterschiedlichen Mengen sollte die Ausbildung einer Mesostruktur herbeiführen. Das Blockcopolymer Brij 56 setzte sich im hiesigen System gegen Pluronic P123 durch, weil letzteres aufgrund seiner längeren Kette bei höheren Konzentrationen bedeutend schlechter aus dem Gelnetzwerk entfernt werden konnte.

Nach zweiwöchiger Alterung und darauf folgender Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid wurden die Gele in monolithischer Form erhalten. Bei Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop zeigten die Proben einen partikulären Aufbau im zugänglichen Vergrößerungsbereich. Mittels der Stickstoffsorption konnte nachgewiesen werden, dass die Poren in der Größenordnung nahe dem Übergang

von Meso- zu Makrobereich angeordnet waren, wobei sich der steigende Einsatz von Tensid bei der Herstellung in wachsenden Porenradien und -volumina widerspiegelte. Behandlung bei wachsender Temperatur bewirkte schrittweise eine deutliche Abnahme letzterer Werte, sowie der spezifischen Oberfläche von durchschnittlich $S_{\text{BET}} \approx 600 \text{ m}^2/\text{g}$ über knapp $200 \text{ m}^2/\text{g}$ bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $110 \text{ m}^2/\text{g}$ bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Untersuchung der Gele durch Röntgendiffraktion (XRD) zeigte, dass infolge der Einwirkung immer höherer Temperatur die Reflexe des Anatas immer ausgeprägter hervortraten, die bei allen Proben von Anfang an erkennbar waren bis auf die aus GMT dargestellten, die in „nativer“ Form Diffraktogramme amorpher Substanzen lieferten.

Mesoporöses Titandioxid in Form von Pulvern wurde einerseits nach Wen *et al.* durch Hydrothermalsynthese aus einer Reaktionsmischung, die neben Acetylaceton modifiziertem TiB auch Pluronic P123 enthielt, gewonnen. Dieses wies eine monomodale Porengrößenverteilung mit einem Maximum von $d_{\text{p,max}} = 7,6 \text{ nm}$ und eine spezifischen Oberfläche von über $200 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Andererseits konnte aus der salpetersauren Lösung von EGMT durch mehrtägiges Rühren Pulver gewonnen werden, das eine BET-Oberfläche von etwa $350 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine uneinheitliche Porengrößenverteilung hatte. Die breiten XRD-Reflexe konnten Rutil zugewiesen werden. Die Tatsache, dass sich durch Zusatz von Ethylenglykol diese für Nanopulver thermodynamisch ungünstige TiO_2 -Modifikation stabilisieren lässt, eröffnet ebenso wie der Umstand, aus den mit Mehrfachalkoholen modifizierten Precursoren mesoporöses Titandioxid in monolithischer Form herstellen zu können, neue Möglichkeiten in der Synthese dieser zukunftssträchtigen Werkstoffe und ist somit Gegenstand weiterführender Arbeiten.

6 Literaturverzeichnis

1. G. Dagan, M. Tomkiewicz, *J. Non-Cryst. Solids* **175**, 294-302 (1994)
2. J. P. Pietron, R. M. Stroud, D. R. Rolison, *Nano Lett.* **2**, 545-549 (2002)
3. M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **44**, 6841-6851 (2005)
4. J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Hirao, *Chem. Mater.* **18**, 864-866 (2006)
5. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603-619 (1985)
6. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259-341 (1988)
7. T. Boyd, *J. Polym. Sci.* **7**, 591-602 (1951)
8. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* **21**, 1087-92 (1986)
9. J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 65-76 (1988)
10. L. K. Campbell, B. K. Na, E. I. Ko, *Chem. Mater.* **4**, 1329-1333 (1992)
11. A. Ponton, S. Barboux-Doeuff, C. Sanchez, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **162** 177-192 (2000)
12. D. Brandhuber, V. Torma, C. Raab, H. Peterlik, A. Kulak, N. Hüsing, *Chem. Mater.* **17**, 4262-4271 (2005)
13. P. Alexandridis, R. Ivanova, B. Lindman, *Langmuir* **16**, 3676-89 (2000)
14. G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **102**, 4093-4138 (2002)
15. J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kesge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Shepard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834-43 (1992)
16. D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **107**, 2202-6 (1995)
17. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **11**, 2813-2826 (1999)
18. B. Wen, C. Liu, Y. Liu, *J. Photochem. Photobiol. A* **173**, 7-12 (2005)
19. D. J. Suh, T.-J. Park, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 490-492 (1997)
20. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990), Academic Press, London
21. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* **36**, 52-64 (1932)
22. F. Meng, J. R. Schlup, L. T. Fan, *Chem. Mater.* **9**, 2459-63 (1997)

23. M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabane, *Phys. Rev. E* **48**, 3692-3704 (1993)
24. J. Blanchard, S. Barboux-Doeuff, J. Maquet, C. Sanchez, *New. J. Chem.* **19**, 929-941 (1995)
25. D. Wang, R. Yu, N. Kumada, N. Kinomura, *Chem. Mater.* **11**, 2008-12 (1999)
26. X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Adv. Mater.* **15**, 1205-9 (2003)
27. H. Thoms, M. Epple, M. Fröba, J. Wong, A. Reller, *J. Mater. Chem.* **8**, 1447-51 (1998)
28. M. J. Hampden-Smith, D. S. Williams, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **29**, 4076-81 (1990)
29. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9770-86 (2003)
30. U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials* (2000), Wiley-VCH, Weinheim
31. D. Brandhuber, H. Peterlik, N. Hüsing, *J. Mater. Chem.* **15**, 3896-3902 (2005)
32. M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **13**, 3169-83 (2001)
33. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938)
34. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373-380 (1951)