

Polyol-vermittelte Synthese von Nanomaterialien für die heterogene Katalyse

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Peter Schmitt

aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. C. Feldmann

Korreferent: Prof. Dr. A. Ulrich

Tag der mündlichen Prüfung : 17.12.2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2006 bis Oktober 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. C. Feldmann angefertigt.

Abstract

Starting from the particular metal nitrates (in the case of Co, Ni, Cu and Bi) or metal halogenides (in the case of Fe and In) the nanoscale vanadates, molybdates and tungstates $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoMoO_4 , NiMoO_4 , CuMoO_4 , CuWO_4 , $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ and BiVO_4 are prepared at the nanoscale via a polyol-mediated approach by using DEG as the chelating agent. All particles are obtained with mean diameters well below the limit of 100 nm, which is concerned to be the typically defined upper size limit for so-called nanomaterials. In detail, all particles turn out to be of spherical shape with mean diameters ranging from 25 to 75 nm and well-defined morphologies.

Detailed characterization of the nanoparticles prepared is performed based on SEM, DLS, XRD, UV-Vis and luminescence spectroscopy, which leads to the determination and confirmation of mean size, size distribution, morphology, crystallinity, optical and luminescent properties and degree of agglomeration. Additionally, loss of weight and change of heat quantity is evaluated with the inclusion of DTA-TG measurements and alteration of catalyst properties after catalytic performance is analyzed through SEM studies.

Amongst these materials CoMoO_4 , CuWO_4 and $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ represent blue, green and orange-yellow color pigments. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Eu}$ exhibits emission of bright red light upon UV-excitation at a wavelength of 366 nm in the as-prepared state, which is further increased after crystallization. Even more interesting results are achieved by the determination of the catalytic performances of the as-prepared compounds. In this respect CuMoO_4 turns out as an efficient catalyst for selective oxidation of *o*-xylene to *o*-tolyl aldehyde. At a temperature of 330 °C nanoscale CuMoO_4 particles convert 15.8 % of the lead compound concomitantly exhibiting a selectivity of 64.0 %. By elevation of temperature the total conversion can be increased while simultaneously the selectivity turns out to be lower.

Furthermore the catalysts are tested for potential applications in water purification from organic impurities. For this purpose methylene blue is chosen to be the organic compound for oxidation because of its well-established prevalence in literature, which allows easy comparison. With regard to the time-dependent photocatalytic degradation of methylene blue in neutral water upon daylight illumination, the two best performing catalysts exceed standard anatase (Degussa P25) many times over.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
1. Einleitung und Zielstellung	1
2. Experimenteller Teil	3
2.1. Synthese von Nanomaterialien mittels Polyolen	3
2.2. Vakuum- und Schutzgastechnik	5
2.3. Probenvorbereitung für REM-Untersuchungen	5
2.4. Verwendete Chemikalien	7
2.5. Analytische Methoden	8
2.5.1. Elektronenmikroskopie	8
2.5.2. Röntgenbeugung	10
2.5.3. Einkristalldiffraktometrie	13
2.5.4. Pulverdiffraktometrie	15
2.5.5. Dynamische Lichtstreuung	16
2.6. Spektroskopische Methoden	18
2.6.1. UV-Vis-Spektroskopie	18
2.6.2. Fotolumineszenzspektroskopie	20
3. Ergebnisse und Diskussion	24
3.1. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	24
3.2. CoMoO_4	29
3.3. NiMoO_4	33
3.4. CuMoO_4	39
3.5. CuWO_4	49
3.6. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ und $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Eu}$	52
3.7. BiVO_4	59
3.8. Selektive Oxidation von Aromaten	62
3.9. Fotokatalyse	66
3.10. $\text{Ti}_2(\mu_2 - \text{Cl})_2([\text{HOCH}_2]\text{C}[\text{CH}_2\text{Cl}]_3)_2$	73
3.11. $\text{Ti}_{14}\text{O}_8(\text{OEt})_{36}[\mu_4 - (\text{OCH}_2)_4\text{C}]$	76

4. Zusammenfassung	80
5. Ausblick	i
A. Literaturverzeichnis	ii
B. Tabellen	ix
C. Abkürzungsverzeichnis	xxi
D. Publikationsliste	xxii
E. Lebenslauf	xxiii
F. Danksagung	xxiv

Abbildungsverzeichnis

2.1. Prinzip von Keimbildung und Keimwachstum nach LaMer und Dinegar	4
2.2. Schematische Energieverteilung der gestreuten Elektronen des Primärstrahls	9
2.3. Schematische Darstellung der Streubirne	10
2.4. Braggsches Reflexionsgesetz	11
2.5. Die Ewaldsche-Konstruktion I	12
2.6. Die Ewaldsche-Konstruktion II	12
2.7. Aufbau des Fluorolog 3PL Spektrometers	21
2.8. Jablonski-Diagramm	22
3.1. REM $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	27
3.2. DLS $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	27
3.3. XRD $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ICDD-Referenz 10831701	28
3.5. UV-Vis Spektrum $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	28
3.4. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Suspension in EtOH	29
3.6. REM CoMoO_4	31
3.7. DLS CoMoO_4	31
3.8. XRD CoMoO_4 ICDD-Referenz 0021068	32
3.10. UV-Vis Spektrum CoMoO_4	33
3.9. CoMoO_4 als Suspension in EtOH	33
3.11. REM NiMoO_4	35
3.12. DLS NiMoO_4	36
3.13. XRD NiMoO_4 ICDD-Referenz 00330948	36
3.14. NiMoO_4 als Suspension in EtOH	37
3.15. DTA/TG NiMoO_4	38
3.16. UV-Vis Spektrum NiMoO_4	38
3.17. Transparente NiMoO_4 -Fragmente	39
3.18. REM CuMoO_4	40
3.19. DLS CuMoO_4	41
3.20. XRD CuMoO_4 ICDD-Referenz 10851530	41
3.21. CuMoO_4 (unmittelbar nach der Synthese) als Suspension in EtOH	42
3.22. CuMoO_4 nach Kalzinieren als Suspension in EtOH	42

3.23. DTA/TG CuMoO_4	43
3.24. UV-Vis Spektrum CuMoO_4	44
3.25. SiO_2 -Träger	45
3.26. SiO_2 -Träger (vergrößert)	45
3.27. CuMoO_4 -Nanopartikel auf SiO_2 -Träger	46
3.28. CuMoO_4 -Nanopartikel auf SiO_2 -Träger (vergrößert)	46
3.29. CuMoO_4 auf SiO_2 -Träger nach Katalyse	46
3.30. CuMoO_4 -Kristalle auf SiO_2 -Träger nach Katalyse (vergrößert)	46
3.31. EDX CuMoO_4	47
3.33. REM Lindgrenit	48
3.34. XRD Lindgrenit ICDD-Referenz 0036405	48
3.35. DLS Lindgrenit	49
3.36. REM CuWO_4	50
3.37. DLS CuWO_4	50
3.38. XRD CuWO_4 ICDD-Referenz 10880269	51
3.39. UV-Vis Spektrum CuWO_4	51
3.40. CuWO_4 als Suspension in EtOH	52
3.41. REM $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$	53
3.42. DLS $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$	53
3.43. REM $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (kalziniert)	54
3.44. XRD $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ ICDD-Referenz 10741791	54
3.45. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ als Suspension in EtOH	55
3.46. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$	55
3.47. DTA/TG $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$	56
3.48. UV-Vis Spektrum $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$	56
3.49. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (amorph) als Suspension in EtOH unter UV-Anregung bei 366 nm	57
3.50. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (amorph) unter UV-Anregung bei 366 nm	57
3.51. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (kalziniert) als Suspension in EtOH unter UV-Anregung bei 366 nm	57
3.52. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (kalziniert) unter UV-Anregung bei 366 nm	57
3.53. Anregungs- und Emissionsspektren von amorphem und kalziniertem $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$	58
3.54. XRD $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ nach Synthese in Oleylamin ICDD-Referenz 0021908	59
3.55. REM BiVO_4 1	60
3.56. REM BiVO_4 2	60
3.57. DLS BiVO_4 1	60
3.58. DLS BiVO_4 2	60
3.59. XRD Bi_2VO_5 ICDD-Referenz 0047734	61
3.60. Bi_2VO_5	62

3.61. UV-Vis Spektrum Bi_2VO_5	62
3.62. Selektive Oxidation von <i>o</i> -Xylol zu <i>o</i> -Tolylaldehyd	65
3.63. Spektrum der bei beim fotokatalytischen Abbau von Methylenblau verwendeten Lampe	67
3.64. Fotokatalytischer Abbau von Methylenblau	69
3.65. Fotokatalytischer Abbau von Methylenblau	70
3.66. UV-Vis Spektren der Fotokatalysatoren	70
3.67. $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Struktur [122].	72
3.68. Elementarzelle von 1	76
3.69. Molekül 1 , ohne H-Atome	76
3.70. Einkristall von 2	77
3.71. Struktur von 2 mit isotropen Auslenkungsparametern	78
3.72. Struktur von 2 mit anisotropen Auslenkungsparametern, ohne Ethoxid-Gruppen	78

Kapitel 1.

Einleitung und Zielstellung

Nanoskalige Teilchen, ihre Synthese und Charakterisierung, wurden in den vergangenen Jahren verstärkt zum Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten [1], [2]. Die Ursache dieser vermehrten Aufmerksamkeit findet sich in den veränderten und zum Teil sogar gänzlich neuen Eigenschaften, die nanopartikuläre Verbindungen im Vergleich zum entsprechenden Bulk-Material innehaben [3], [4].

Die Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Nanomaterialien liegt in dem geringen Durchmesser der einzelnen Partikel und dem sich daraus ergebenden äußerst großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis begründet. Anders als in der makroskopischen Welt althergebrachter Festkörper-Verbindungen mit einer unüberschaubar großen Zahl an Einzelatomen in jedem Atomverband, kommen für jedes einzelne nanoskalige Teilchen in größerem Maß die Gesetze der Quantenmechanik zum Tragen. Dieser Umstand überträgt sich auf die Gesamtheit aller in einem bestimmten Volumen vorhandenen Nanoteilchen und manifestiert sich mit kleiner werdendem Teilchendurchmesser und geringer werdender Anzahl an Atomen in einem Teilchen immer deutlicher. Ein anschauliches Beispiel für diesen Sachverhalt findet sich in den veränderten optischen Eigenschaften nanoskaliger Gold-Partikel, deren optische Absorption durch größenabhängige Oberflächen-Plasmonenresonanz variiert, was sich letztendlich in einer für das menschliche Auge veränderten Farbwahrnehmung niederschlägt, die nicht mehr der gewohnten konventionellen Farbe bspw. einer Goldmünze entspricht [5], [6], [7].

Die erhöhte Reaktivität von Nanoteilchen bedingt durch das erhöhte Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis mit einer großen Zahl katalytisch wirksamer Zentren an der Oberfläche und vergleichsweise wenigen inaktiven, inneren Atomen macht diese zu idealen Kandidaten für katalytische Anwendungen, bspw. für organische Synthesen [8], Wasserstoffspaltung [9] oder Abwasser- und Abgasreinigung [10]. Die Steigerung von Selektivität und Umsatz durch Übertragung bekannter Katalysatoren in den nanoskaligen Bereich oder durch Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Nanomaterialien ist Gegenstand derzeitiger Untersuchungen [11].

Der Verwendung von Nanomaterialien speziell im Bereich der Fotokatalyse wurde in den vergangenen Jahren zunehmend Aufmerksamkeit zuteil, was zur Entwicklung von Materialien mit selbstreinigenden, antimikrobiellen und beschlagsmindernden Eigenschaften geführt hat [12], [13]. Im Mittelpunkt dieser Forschungen stand dabei die Nutzung eines gleichsam unerschöpflich vorhandenen Energieträgers, dem natürlichen Sonnenlicht. Ein besonders gut untersuchter Fotokatalysator ist das TiO_2 , das in seiner

Anatas-Modifikation unter Anregung durch UV-Licht in Wasser stark oxidierend wirkt und geeignet ist, organische Verunreinigungen durch Reaktion mit Luftsauerstoff abzubauen. Aufgrund der großen Bandlücke von 3.2 eV ist Anatas jedoch für einen fotokatalytischen Abbau durch sichtbares Licht nur wenig geeignet. Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren nach Fotokatalysatoren gesucht, die geeignet sind, den sichtbaren Spektralbereich des Sonnenlichts durch Entwicklung einer möglichst hohen fotokatalytischen Aktivität zu nutzen. Vielversprechende Ergebnisse hierzu lieferten bisher Untersuchungen an Nanoröhren [14], Kompositen mit TiO₂- und MnO₂-Nanoteilchen [15], dotierten Nanoteilchen aus ZnS:Ni [16], Cu₂PO₄OH-Nanoteilchen [17] oder nanoskaligem BiVO₄ [18], [19], [20]. Neben dem fotokatalytischen Abbau organischer Verunreinigungen gilt die fotokatalytische Wasserspaltung als eines der aussichtsreichsten Projekte der nahen Zukunft [21]. Im Rahmen eines nachhaltigen und machbaren Energiekonzepts kann die Bereitstellung von Wasserstoff als Energieträger unter Verwendung von natürlichem Sonnenlicht und nanoskaligen Fotokatalysatoren einen Beitrag zur zukünftigen umweltschonenden, klimaneutralen Energieversorgung leisten.

Motivation zu der vorliegenden Arbeit war es, nanoskalige Katalysatoren für katalytische Anwendungen im Allgemeinen und für die selektive Oxidation von Aromaten wie Toluol oder Xylol im Besonderen in großem Maßstab bereitzustellen und auf ihre katalytische Effizienz im Vergleich zu etablierten industriellen Standards hin zu testen. Weiterhin sollten im Zuge der zunehmenden ökologischen und ökonomischen Wichtigkeit der Wasseraufbereitung nanoskalige Fotokatalysatoren zum oxidativen Abbau organischer Substanzen durch sichtbares Licht entwickelt und untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk sollte dabei auf deren Umweltverträglichkeit gelegt werden, indem zunächst eine Reihe von Molybdaten untersucht werden sollte und später zu den für Lebewesen weniger bedenklichen Wolframaten übergegangen werden sollte. Ein weiteres Ziel war die Entwicklung eines nanoskaligen Leuchtstoffs, der unter Anregung mit UV-Licht eine möglichst ausgeprägte Fluoreszenz aufweist. Letztlich sollten alle erhaltenen Nanomaterialien auf eine potentielle Verwendung als transparenter Farbstoff zur Oberflächenveredlung hin untersucht werden.

Die infolgedessen charakterisierten Partikel sollten hohen Anforderungen hinsichtlich ihrer durchschnittlichen Größe, der Breite ihrer Größenverteilung, ihrer Resuspendierbarkeit, sowie des Grades ihrer Agglomeration genügen. Dreh- und Angelpunkt bei der Gewinnung der nanoskaligen Teilchen war die Polyol-vermittelte Synthese, die sich bereits in der Vergangenheit bezüglich des Zugangs zu anspruchsvollen Nanomaterialien bewährt hat.

Kapitel 2.

Experimenteller Teil

2.1. Synthese von Nanomaterialien mittels Polyolen

Die Verwendung von Polyolen, d. h. mehrwertigen hochsiedenden Alkoholen, bietet eine in ihrer Durchführung einfache, kostengünstige und schnelle Möglichkeit, qualitativ hochwertige Nanopartikel in großem Maßstab herzustellen [22],[23]. Als verwendetes Polyol fungieren häufig Diethylenglykol (DEG), Ethylenglykol (EG) oder Glycerin. Das Polyol dient hierbei sowohl als Lösungsmittel für die verwendeten Ausgangssubstanzen, als auch als chelatisierender Stabilisator, der das Partikelwachstum nach der Keimbildung begrenzt und darüber hinaus einer Agglomeratbildung nach der Fällung entgegenwirkt. Um monodisperse, nicht-agglomerierte Nanoteilchen zu erhalten, ist es von Vorteil, die Keimbildung und das Keimwachstum zeitlich voneinander zu trennen, indem man für eine Fällung aus einer homogenen Lösung sorgt, d. h. alle Edukte werden vor der Fällung vollständig gelöst.

Da die Bindungen der als Edukte typischerweise verwendeten Metallsalze zum größten Teil ionischer Art sind und nur einen sehr geringen kovalenten Anteil aufweisen, ist die Verwendung von möglichst polaren Lösungsmitteln unabdingbar. Die Dielektrizitätskonstante von DEG z. B. weist einen Wert von $\varepsilon = 31.8$ auf und liegt damit näher an der Dielektrizitätskonstanten von H_2O ($\varepsilon = 81$) als Aceton ($\varepsilon = 20.7$) oder n-Propanol ($\varepsilon = 22$) [24]. Zusammen mit der Eigenschaft des DEG, über drei potentielle Koordinationsstellen zur Komplexbildung zu verfügen, trägt die erhöhte Polarität dazu bei, dass die Löslichkeitsprodukte vieler Metallsalze in DEG deutlich oberhalb der Löslichkeitsprodukte in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie Aceton oder n-Propanol liegen und den Löslichkeitsprodukten in Wasser zumindest nahe kommen. Diese Löslichkeit ist in den meisten Fällen ausreichend, um eine größere Menge an Edukt in DEG für eine nachfolgende Fällung von Nanoteilchen aufzulösen. Bei besonders polaren Metallsalzen kann eine Mischung, die aus H_2O und größtenteils DEG besteht, die Löslichkeit weiter erhöhen. Das DEG kann nach der Synthese leicht durch Waschen der Partikel mit Aceton oder Ethanol entfernt werden, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass ein Teil des DEG an der Oberfläche der Nanoteilchen haften bleibt; ein Umstand, der Einfluss auf die Eigenschaften der Teilchen z. B. bezüglich der Resuspendierbarkeit, der Farbe, oder der katalytischen Eigenschaften haben kann. Der hohe Siedepunkt von DEG (246 °C) macht eine Reihe von Verbindungen als kristalline Nanoteilchen zugänglich, entweder durch Fällen des Produkts bei erhöhter Temperatur oder durch nachfolgende Aufarbeitung

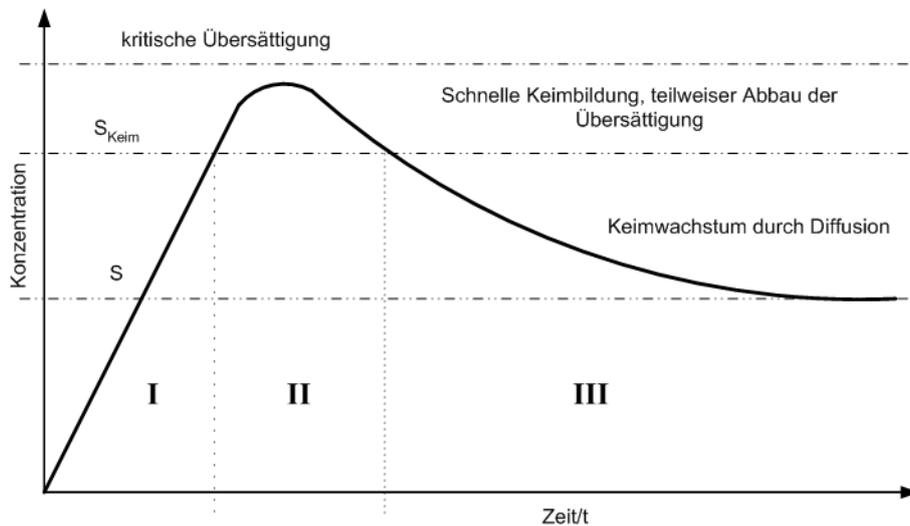


Abbildung 2.1.: Prinzip von Keimbildung und Keimwachstum nach LaMer und Dinegar

des nach der Synthese bei tieferer Temperatur noch amorphen Produkts.

Bei der Synthese von Nanoteilchen in Polyolen muss man ein besonderes Augenmerk auf die verschiedenen Phasen des Teilchenwachstums legen. Ein frühes Modell stammt von LaMer und Dinegar (Abbildung 2.1) [25]. Die Partikelreifung ist hier in eine endergonische Keimbildungsphase und eine exergonische Keimwachstumsphase unterteilt.

Zuerst wird eine Übersättigung erzeugt, indem solange gelöstes Edukt hinzugefügt wird, bis die Sättigungskonzentration S überschritten und die Keimbildungskonzentration S_{Keim} erreicht wird (Phase I). Danach beginnt unter weiterer Zugabe von Edukt die durch eine positive Reaktionsenthalpie geprägte Keimbildungsphase, die in Abbildung 2.1 Phase II entspricht, und während der sich so lange Keime bilden, bis die Konzentration wieder den Wert S_{Keim} unterschreitet. Die aufzuwendende Energie entspricht dem Aufspalten der Bindungen der Ausgangssubstanzen, der Entfernung von Solvathüllen und der Überwindung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels. In Phase III schließlich reifen die Partikel angetrieben durch eine negative Reaktionsenthalpie bis zum vollständigen Abbau der Übersättigung. Der Energiegewinn durch Keimwachstum entspricht dabei hauptsächlich der freigesetzten Gitterenergie des Festkörpers.

Im Fall einer relativ hohen Löslichkeit des Produkts kann anschließend noch eine Ostwald-Reifung auftreten, die über eine Verringerung der Oberflächenenergie dazu führt, dass kleine Partikel kleiner werden und letztendlich ganz in Lösung gehen und größere Partikel weiter wachsen [26]. Schließlich ist zudem eine Agglomeration der entstandenen Partikel möglich, die ebenfalls durch eine negative Reaktionsenthalpie gekennzeichnet ist, da eine Minimierung der Oberflächen und eine Absättigung von Bindungs- und Koordinationsstellen stattfindet.

Frühe Synthesen von Nanopartikeln in Polyolen stammen von Fievet et al. und beinhalten vornehmlich die Darstellung elementarer Metalle, wie Co, Ni, Ag und Pt, die durch Reduktion ihrer Hydroxide in EG zugänglich gemacht wurden [22]. Nachfolgende Arbeiten von Figlarz et al. und Xia et al. führten durch überarbeitete Reaktionsbedingungen zu zunehmend verbesserten Eigenschaften der Metallnanopartikel bezüglich ihres Durchmessers und ihrer Monodispersität [23], [27]. Später gingen Fievet et al. dazu über, binäre Oxide wie z. B. ZnO in einem mesoskaligen Maßstab zwischen 200 und 400 nm darzustellen [28]. Schließlich erhielten Feldmann et al. neben weiteren binären Oxiden, wie TiO₂, Cu₂O, α - und γ -Fe₂O₃ zusätzlich Fluoride, Sulfide und ternäre Oxide (Vanadate, Silikate und Phosphate) als nanoskalige, monodisperse, sphärische Partikel mit einem Durchmesser von unter 100 nm [29], [30], [31], [32]. Hier fand u. a. die Mikrowellensynthese von Nanoteilchen Anwendung, welche ein schnelles Aufheizen des Polyols und somit eine nahezu zeitgleiche Bildung aller Keime, d. h. eine verkürzte Keimbildungsphase, zulässt [33]. Dies führt zu einer Größenverteilung der Teilchen mit geringerer Standardabweichung. Die Wechselwirkung von Mikrowellenstrahlung mit einem Molekül beruht auf der Anregung seiner Rotationszustände und ist abhängig vom Dipolmoment der Verbindung. DEG weist aufgrund seiner Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrücken eher lange Relaxationszeiten der Rotationszustände auf, was zusammen mit seiner hohen Polarität dazu führt, dass Mikrowellenstrahlung schnell und nahezu vollständig absorbiert wird [34], [35]. Dies führt zu einem schnellen Aufheizen des Lösungsmittels. Die Vorteile der Mikrowellensynthese von Nanoteilchen in Polyolen haben zu einer weiten Verbreitung dieser Methode geführt.

2.2. Vakuum- und Schutzgastechnik

Da viele der verwendeten Chemikalien empfindlich gegenüber H₂O oder O₂ reagieren, war es notwendig, bei den Synthesen teilweise unter Schutzgas zu arbeiten. Dies erfolgte in der Ar-Atmosphäre eines Handschuhkastens. Der Handschuhkasten besteht aus einem gasdichten Metallgehäuse mit einer Frontscheibe aus Plexiglas. Für den Eingriff in die Schutzgasatmosphäre befinden sich auf der Vorderseite zwei armlange Gummihandschuhe, die mit der Glasscheibe bündig abschließen. Zum Druckausgleich dient ein Ventil, das einen permanenten leichten Überdruck (ca. 0.6 bar) gegenüber der Außenatmosphäre gewährleistet. Über eine Vakuumschleuse können Arbeitsgeräte und Substanzen ein- und ausgeschleust werden. Zusätzlich fanden Arbeiten innerhalb einer mit Young-Hähnen (J. Young, Berkshire, UK) ausgestatteten Schutzgasapparatur statt. Das verwendete Schutzgas war N₂, der zuvor durch Blaugel, KOH, Molsieb (4 Å) und P₄O₁₀ getrocknet wurde. Evakuiert wurde mit einer Drehschieberpumpe (Vacuubrand, Wertheim) bis zu einem Druck von weniger als 10⁻³ mbar. Der Druck wurde an einem digitalen Manometer (Vacuubrand, Wertheim) abgelesen.

2.3. Probenvorbereitung für REM-Untersuchungen

Das Auftragen der Proben für die Elektronenmikroskopie erfolgte auf Si-Wafern der Firma CrysTec GmbH, Berlin (<100>-Orientierung, p-dotiert, poliert, Dicke 0.12 mm). Aluminiumprobenteller der Fir-

ma PLANO GmbH, Wetzlar mit einem Durchmesser von 1.4 cm wurden von ihrer Oxidschicht befreit und auf deren Oberfläche wurden quadratische Stücke der Si-Wafer mit vier Tropfen Leitsilber jeweils an einer Ecke fixiert. Das Leitsilber wurde von der Firma PLANO, Wetzlar bezogen und bestand aus einer Suspension kleiner Ag-Partikel in niedrig siedenden Lösungsmitteln. Die sorgfältig gewaschene Probe wurde in EtOH resuspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Pasteurpipette auf das Si aufgebracht. Danach wurden die Träger für einige Minuten bei Raumtemperatur belassen, bis das gesamte EtOH verdunstet war. Da es sich bei den untersuchten Verbindungen ausschließlich um Nichtleiter handelte, war eine anschließende Besputterung der Probenträger notwendig, wobei eine dünne Pt-Schicht auf den Probenträger aufgebracht wurde, die ein Abfließen der Primärelektronen aus dem Elektronenstrahl ermöglicht und so Aufladungseffekte minimiert. Die Bedampfung der Proben erfolgte mit einem SPI Sputter Coater der Firma SPI, West Chester, USA, der das Pt in einer N₂-Plasma-Entladung auf der Probe abscheidet. Die Menge des abgeschiedenen Pt beeinflusst in erheblichem Maß die Bildqualität und wurde so eingestellt, dass sich die Partikel noch gut als sphärische Objekte vom Hintergrund abheben. Diese Methode wurde bei fast allen in dieser Arbeit abgebildeten REM-Aufnahmen angewendet, da bei den auf diese Weise präparierten Proben garantiert ist, dass es sich bei den Aufnahmen nicht um Artefakte handelt, die durch das Verbrennen oder Verdunsten von Lösungsmitteln auf der Si-Oberfläche entstehen können. Die unter Anwendung dieser Methode entstehenden Agglomerate von Partikeln erlauben eine eindeutige Identifizierung und Vermessung der zusammenhängenden Primärpartikel. Allerdings liegen hier nur wenige Partikel isoliert vor, was die Anwendung einer weiteren Vorgehensweise erforderlich machte. Eine zweite Methode zur Probenpräparation bestand darin, das EtOH gegen DEG auszutauschen. Hierbei wurde eine Suspension der Nanopartikel in DEG mit einer Pasteurpipette auf die auf 300 °C erhitzte Si-Oberfläche gesprüht. Das DEG verdampfte bei dieser Temperatur im selben Moment und hinterließ konzentrische kreisförmige Flächen, die aus einer Schicht von Nanopartikeln und aus Rückständen aus der Pyrolyse und der Verdampfung des DEG bestehen. Anschließend erfolgte eine Besputterung der Probenträger mit Pt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass in den REM-Aufnahmen einzeln separierte Partikel vorliegen, was zeigt, dass die Nanopartikel als agglomeratfreie Suspension vorliegen, wenn sie in chelatisierendem DEG suspendiert sind. Die umgekehrte Schlussfolgerung, dass die Partikel in einer Suspension aus EtOH vornehmlich als Agglomerate vorliegen, ist allerdings nicht zulässig, da die Agglomerate vor allem während des Verdunstens des EtOH auf der Si-Oberfläche entstehen. Die Anwendung dieser zweiten Methode zur Probenpräparation wurde lediglich zur Überprüfung der mit der ersten Methode erhaltenen Messergebnisse angewendet, da sich hier die Nanopartikel nicht eindeutig von Kohlenstoff-Artefakten unterscheiden lassen.

2.4. Verwendete Chemikalien

Formel	Reinheit	Hersteller
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98 %	Riedel de Haen
$\text{Me}_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99 %	Acros Organics
$(\text{NH})_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99 %	Riedel de Haen
DEG	99 %	Acros Organics
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97 %	Riedel de Haen
EtOH	99.9 %	Seulberger
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	Acros Organics
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	99 %	Riedel de Haen
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99 %	Riedel de Haen
$\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.99 %	Strem Chemicals
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99 %	Acros Organics
$\text{VO}(\text{OiPr})_3$	99.9 %	Aldrich
NH_4VO_3	99 %	Riedel de Haen
KOH	99 %	Acros Organics
TiO_2	99.9 %	Degussa
Methylenblau	97 %	Aldrich
TiCl_4	99 %	Fluka
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	97 %	Aldrich
Pentaerythrit	99 %	Aldrich
Pyridin	99 %	Acros Organics
Oleylamin	99 %	Acros Organics
NaOH	98.5 %	Acros Organics
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99 %	Riedel de Haen

Tabelle 2.1.: Liste der verwendeten Chemikalien

2.5. Analytische Methoden

2.5.1. Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie bietet eine Möglichkeit für die Untersuchung nanoskaliger Materialien. Mit dieser Methode lassen sich Aufnahmen von Nanopartikeln erstellen, so dass deren Größe ermittelt werden kann. Die Elektronenmikroskopie ist in mancher Hinsicht vergleichbar mit der Lichtmikroskopie. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch, dass mit Hilfe der im Vergleich zur Strahlung des sichtbaren Lichts (400-750 nm) deutlich kurzwelligeren Strahlung, die Elektronen zu eigen ist, eine höhere Auflösung erzielt werden kann, so dass auch Objekte, die kleiner sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, aufgelöst und untersucht werden können. Eine weitere Anwendung der Elektronenmikroskopie ist die Elementaranalyse von Proben.

Die Auflösung eines Mikroskops ist definiert über den minimalen Abstand zweier Bildpunkte, die sich nach Detektion und Auftragung noch unterscheiden lassen. Diesen Sachverhalt gibt die Abbe'sche Auflösungsgrenze wieder:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2A_n} \quad (2.1)$$

Hier ist d_{\min} die Auflösung, λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts und A_n die numerische Apertur, die vom Öffnungswinkel des Objektivs und vom Brechungsindex der bestrahlten oder durchstrahlten Probe abhängig ist. Aus Gleichung 2.1 ergibt sich eine Abhängigkeit der Auflösung von der Wellenlänge des verwendeten Lichts und die Möglichkeit, durch eine Verminderung dieser Wellenlänge die Auflösung eines Mikroskops zu erhöhen. Einer Elektronenstrahlung kann mit Hilfe der de Broglie-Gleichung eine Wellenlänge zugeordnet werden:

$$\lambda = h/p \quad (2.2)$$

Bei h handelt es sich um das Plancksche Wirkungsquantum und p ist der Impuls des Elektrons, definiert als Produkt aus Masse und Geschwindigkeit des Elektrons. Da die Geschwindigkeit von Elektronen im Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops (REM) sehr groß ist, kann dieses Produkt nicht nach der klassischen Newtonschen Mechanik berechnet werden. Es bedarf einer Ergänzung durch einen relativistischen Effekt, der berücksichtigt, dass sich die Masse eines Elektrons mit zunehmender Geschwindigkeit erhöht. Nach Kaufmann [36] ergibt sich für die Wellenlänge eines beschleunigten Elektrons:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0U_B}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + eU_B/2m_0c^2}} \quad (2.3)$$

Hier ist U_B die Beschleunigungsspannung, die auf das Elektron wirkt, m_0 die Ruhemasse des Elektrons, e die Elementarladung und c die Lichtgeschwindigkeit. Bei sehr hohen Beschleunigungsspannungen von

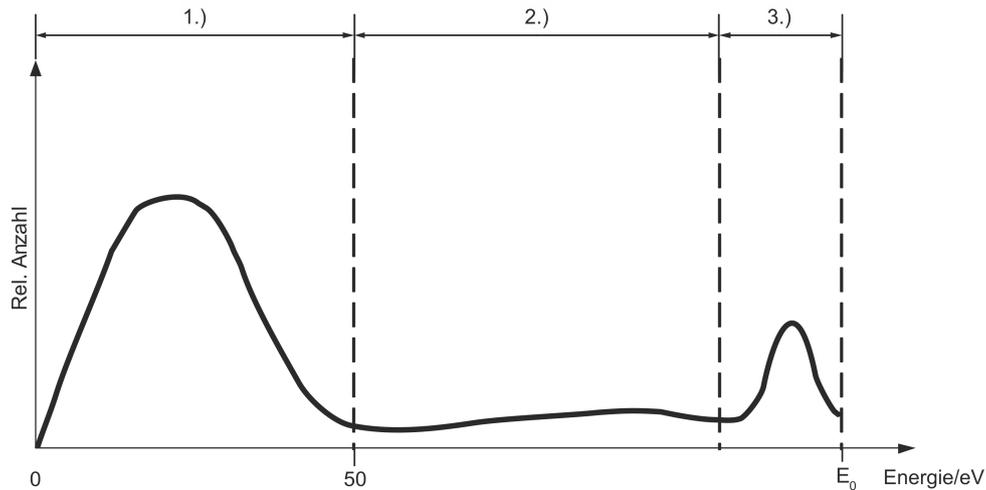


Abbildung 2.2.: Schematische Energieverteilung der gestreuten Elektronen des Primärstrahls

bis zu 100 kV kann somit nach Gleichung 2.3 eine maximale Auflösung des REM von weniger als 1 nm erzielt werden.

Die Funktionsweise eines REM beruht auf der Wechselwirkung von Elektronen mit dem zu untersuchenden Probenmaterial. Ein gebündelter Elektronenstrahl aus Primärelektronen (PE) trifft auf die Probe, wobei ein Teil der Elektronen durch elastische Stöße näherungsweise ohne Energieverlust an der Probe gestreut wird. Diese Elektronen werden als Rückstreuelektronen (RE) bezeichnet. Ein anderer Teil der Elektronen geht durch inelastische Stöße eine Wechselwirkung mit dem Material ein. Hierbei werden Elektronen aus Schalen der Atome in der Probe entfernt, d. h. die Atome werden ionisiert. Aus höheren Schalen nachrückende Elektronen geben bei diesem Vorgang einen Teil ihrer Energie in Form von elementspezifischer Röntgenstrahlung ab. Die Energie der auftreffenden PE wird bei diesen inelastischen Stößen verringert und somit auch ihre Geschwindigkeit und ihre Reichweite. Die auf diese Weise aus der Probe austretenden Elektronen werden als Sekundärelektronen (SE) bezeichnet. Ihre kinetische Energie liegt unter 50 eV und sie treten aus einer Schicht von 5-50 nm Tiefe aus. Aufgrund der verringerten Geschwindigkeit der SE werden diese durch eine Spannung in Richtung des Detektors beschleunigt. Die Anzahl der am Detektor ankommenden SE wird als Sekundärelektronenausbeute angegeben. Diese ist stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe und weniger vom Material abhängig, so dass z. B. eine planare Probe eine deutlich höhere Sekundärelektronenausbeute aufweist als eine Probe mit geneigten oder porösen Flächen.

Darüber hinaus gibt es noch PE, die sowohl inelastisch, als auch elastisch gestreut werden und die als inelastisch gestreute RE bezeichnet werden. Ihre kinetische Energie liegt zwischen der Energie der SE und der Energie der lediglich elastisch gestreuten RE. Abbildung 2.2 zeigt die Verteilung der Energie aufgetragen gegen die Anzahl der am Detektor registrierten Elektronen. Es ergeben sich zwei Maxima, deren Abstand einen deutlichen Unterschied zwischen SE und RE bezüglich ihrer Energie zeigt. Zwischen

den Maxima befindet sich nur eine vernachlässigbar kleine Zahl an Elektronen.

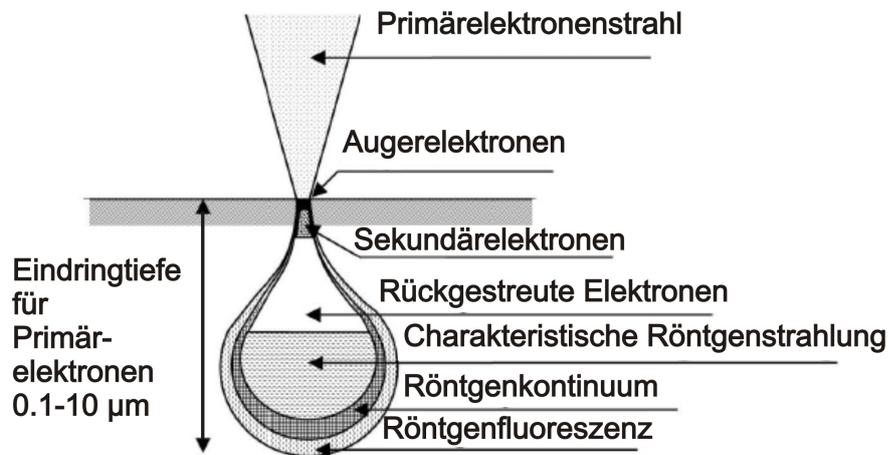


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Streubirne

Die Anregung der Probe durch den Primärelektronenstrahl erzeugt eine Elektronendiffusionswolke oder auch Wechselwirkungsvolumen, das im Falle einer metallischen Probe die Form einer Halbkugel annimmt. In anderen Fällen nimmt das Wechselwirkungsvolumen die in Abbildung 2.3 gezeigte charakteristische Form an, und wird deshalb auch als Streu- oder Anregungsbirne bezeichnet. Die Größe des Wechselwirkungsvolumens hängt von der Höhe der Beschleunigungsspannung des Primärelektronenstrahls und von der Kernladungszahl des Materials ab. Eine hohe Beschleunigungsspannung und kleine Kernladungszahlen vergrößern das Wechselwirkungsvolumen, was die Ortsauflösung vermindern kann.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Rasterelektronenmikroskop handelt es sich um ein Supra VP40 der Firma Zeiss (Jena). Die Betriebsspannung der Feldemissionskathode wurde zwischen 8 und 12 kV gewählt, der Arbeitsabstand betrug 3 mm. Die Bestimmung der mittleren Partikeldurchmesser erfolgte mit dem Programm Scandium 5.0 der Firma Soft Imaging Systems, Lakewood, USA. Die Auflösung der in dieser Arbeit abgebildeten REM-Aufnahmen beträgt $d_{\text{minREM}} = 1\text{nm}$, was einen hinreichend kleinen Messfehler bei der statistischen Auswertung der Teilchengrößen gewährleistet. Die genaue Durchführung der Probenpräparation ist in Kapitel 2.2 beschrieben.

2.5.2. Röntgenbeugung

Mit Hilfe von gebeugten Röntgenstrahlen lassen sich die Parameter ermitteln, die die Struktur eines Einkristalls kennzeichnen (Kapitel 2.5.3). Man ermittelt so das Kristallsystem, den Gittertyp, die Raum- und die Punktgruppe und die atomaren Abstände und Bindungswinkel zwischen den Atomen, da die Röntgenstrahlung an den Netzebenen des Kristalls gebeugt wird, die sich in einem idealen Einkristall

durch Translation ineinander überführen lassen [37], [38], [39]. Daneben lassen sich durch Röntgenstrahlen auch pulverförmige Proben vermessen, die aus kleinen Einkristallen (Kristalliten) bestehen und die in einem Röntgenstrahl im Mittel ein Beugungsmuster erzeugen (Kapitel 2.5.4).

Bei der Messung treffen Röntgenstrahlen in einem Winkel Θ auf die Netzebenen eines Kristalls, die den Netzebenenabstand d zueinander haben. Von dort aus werden die Röntgenstrahlen mit dem vom Betrag her gleichen Ausfallwinkel reflektiert. Den mathematischen Hintergrund hierfür bildet die Bragg-Gleichung, deren Herleitung in Abbildung 2.4 veranschaulicht ist.

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \sigma_{hkl} \quad (2.4)$$

Ein parallel einfallendes Strahlenbündel der gleichen Wellenlänge wird an den Netzebenen einer Gitterstruktur reflektiert. Der obere Röntgenstrahl legt hierbei eine kürzere Wegstrecke zurück als der untere. Die somit resultierende Phasendifferenz, die auch als Gangunterschied bezeichnet wird, erzeugt eine zeitlich konstante Intensität des Zweistrahlinterferenzmusters (volle Kohärenz). Durch die Gesamtheit der Reflexionen an den Netzebenen eines Einkristalls entsteht so ein für jede Verbindung spezifisches Interferenzmuster.

Durch Auftragung einer Ewald-Konstruktion (benannt nach Paul Peter Ewald) erhält man eine grafische Darstellung der Braggschen Bedingung im reziproken Raum (Abbildung 2.5). Umformuliert lautet die Braggsche Gleichung:

$$\sin \theta = \frac{\lambda/2}{d_{hkl}} = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} \quad (2.5)$$

Zeichnet man in einen Kreis mit dem Durchmesser $2/\lambda$ ein rechtwinkliges Dreieck mit der Hypotenuse durch den Mittelpunkt und eine Kathete mit der Länge $1/d_{hkl}$, so ist der gegenüberliegende Winkel Θ .

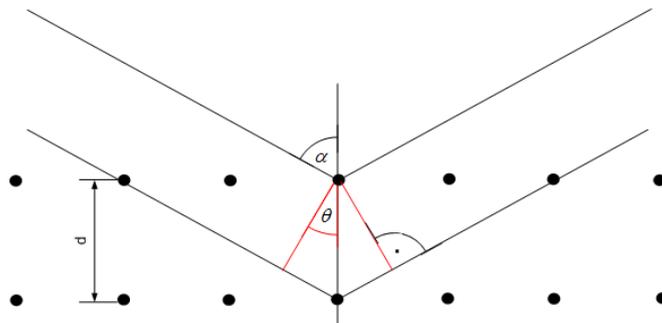


Abbildung 2.4.: Braggsches Reflexionsgesetz

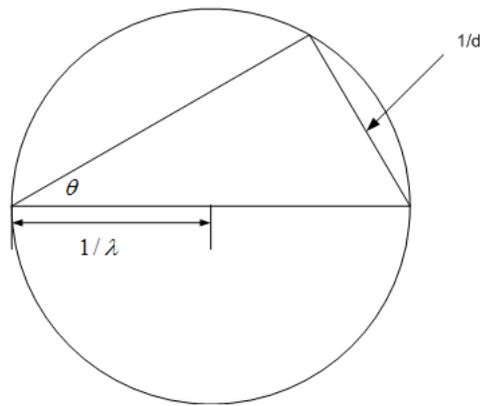


Abbildung 2.5.: Die Ewaldsche-Konstruktion I

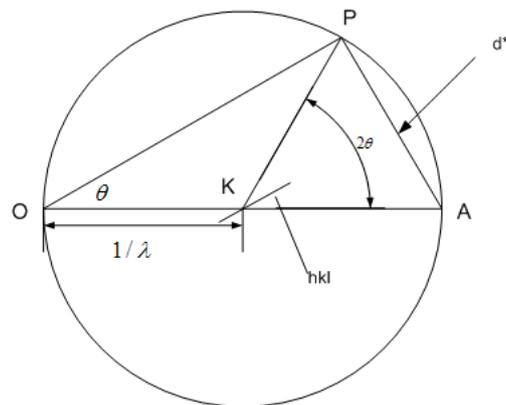


Abbildung 2.6.: Die Ewaldsche-Konstruktion II

Nach Einführung des reziproken Gitters erhält man die Braggsche Bedingung in folgender Form:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \sigma_{hkl} \quad (2.6)$$

Wenn die Strecke A-O die Richtung des einfallenden Röntgenstrahls ist, so schließt die Strecke A-P mit dem einfallenden Röntgenstrahl den Winkel Θ ein. Wenn das Zentrum eines Kristalls auf dem Mittelpunkt des Kreises K liegt, dann schließt die reflektierende Netzebene mit dem einfallenden Röntgenstrahl ebenfalls den Winkel Θ ein. Die Strecke O-P entspricht vom Betrag her σ_{hkl} und steht senkrecht auf der reflektierenden Netzebene. Somit entspricht die Strecke K-P dem an der Netzebene gebeugten Röntgenstrahl. Man kann die Ewald-Konstruktion ebenso in einem dreidimensionalen Raum anwenden und gelangt so zu einer Ewald-Kugel.

2.5.3. Einkristalldiffraktometrie

Ein mit perfluoriertem Inertöl bedeckter geeigneter Einkristall wird unter einem Lichtmikroskop ausgewählt und auf einem Glasfaden fixiert, der auf einem Goniometerkopf befestigt wird. Beim Imaging Plate Diffraction System wird eine Bildplatte mit einem Durchmesser von 180 bis 350 mm verwendet, deren Oberfläche mit Eu^{2+} dotiertes BaBrF enthält. Bei Auftreffen eines gebeugten Röntgenstrahls auf eine bestimmte Stelle dieser Oberfläche wird dort das Eu^{2+} zu Eu^{3+} oxidiert, was beim späteren Auslesen dieser Bildplatte die Information über Intensität und Beugungswinkel dieses Reflexes liefert. Die Elektronen, die bei der Oxidation frei werden, besetzen Zwischengitterplätze und so kann das Beugungsbild mittels eines roten Lasers ausgelesen werden, wobei die Eu-Ionen wieder reduziert werden. Bei diesem Vorgang wird überschüssige Energie in Form von blaugrünem Licht abgestrahlt, welches mit Hilfe einer Fozelle mit Fotomultiplier detektiert wird. Als Belichtungszeit werden ungefähr 10 min gewählt. Bei stark streuenden Kristallen kann die Belichtungszeit herabgesetzt werden, bei schwach streuenden Kristallen muss die Bildplatte länger belichtet werden.

Jeder Einkristallstruktur kann eines der im dreidimensionalen Raum möglichen 14 Bravais-Gitter zugewiesen werden. Auftreffende Röntgenstrahlen werden an jedem Teil des Gitters unter dem gleichen Phasenwinkel gebeugt, da in jedem Teil des Gitters die gleichen Netzebenenabstände vorhanden sind. Da ein Einkristall jedoch aus vielen Bravais-Gittern aufgebaut ist, die zueinander um einen bestimmten Betrag parallel verschoben sind, beobachtet man eine Phasenverschiebung bei den sich überlagernden gebeugten Wellen. Diese Phasenverschiebung zusammen mit einem Atomformfaktor liefert die Parameter zur Beschreibung einer einzelnen Welle. Summiert man alle Wellen zu einer resultierenden Gesamtwellen, so erhält man den Strukturfaktor F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_N f_N e^{i\phi_N} \quad (2.7)$$

Die Messung eines Einkristalls mit Röntgenstrahlen liefert lediglich den Betrag der Amplitude von F_{hkl} , nicht F_{hkl} , da die Phase φ_{hkl} nicht bestimmt werden kann, was in der Kristallographie als Phasenproblem bezeichnet wird:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} \quad (2.8)$$

Die gemessenen Intensitäten der Reflexe sind dem Quadrat der Strukturfaktoren proportional:

$$I_0(hkl) \cong |F_{hkl}|^2 \quad (2.9)$$

Das Phasenproblem hat zur Folge, dass man nach einer Messung zwar den Betrag des Strukturfaktors kennt, sämtliche Phaseninformationen der Röntgenwellen allerdings fehlen. Man kann das Phasenproblem auf zwei unterschiedliche Weisen lösen. Die eine Möglichkeit besteht in der Anwendung der so genannten

direkten Methoden, ein Verfahren, dass in den meisten Fällen einer Einkristallstrukturbestimmung verwendet wird. Die Berechnung mit direkten Methoden ist allerdings sehr fehlerbehaftet, wenn Leichtatome neben besonders schweren Atomen in einer Einkristallstruktur vorliegen. Für diesen besonderen Fall ist ein zweites Verfahren, die Patterson-Methode, besonders geeignet.

Bei einer Einkristallstrukturbestimmung wird die Elektronendichte ρ für jeden Punkt einer Elementarzelle in kartesischen Koordinaten berechnet:

$$\begin{aligned} \rho_{x,y,z} &= \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-i2\pi(hX+kY+lZ)} \\ \rho_{x,y,z} &= \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \{ \cos [2\pi (hX + kY + lZ)] - i \sin [2\pi (hX + kY + lZ)] \} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Auf den Koordinaten besonders schwerer Atome ist eine hohe Elektronendichte zu erwarten, während die besonders leichten H-Atome meist zu wenig Elektronendichte aufweisen, um gemessen werden zu können, und nachträglich in die Struktur einberechnet werden müssen. Das leichte Li weist jedoch bereits eine genügend hohe Elektronendichte für eine Messung auf.

Bei der Patterson-Synthese wird zunächst das Teilgitter der Schweratome berechnet. Die aus der Messung erhaltene Amplitudeninformation in Form von F_0^2 -Werten wird verwendet, um mit Hilfe von 2.11 die Phaseninformation in Form von F_c -Strukturfaktoren zu berechnen. Die berechneten Phasen werden dann auf die gemessenen Strukturfaktoren übertragen, indem man die Differenz berechnet:

$$\Delta = \sum F_0 - \sum F_c \quad (2.11)$$

Das Ergebnis dieses Verfahrens, das als Differenz-Fouriersynthese bezeichnet wird, ist eine dreidimensionale Abbildung der Elektronendichte.

Um einen Messfehler zu berechnen, mit dem man abschätzen kann, wie nahe das berechnete Strukturmodell der tatsächlichen Kristallstruktur kommt, bestimmt man Zuverlässigkeitsfaktoren (R-Werte). Die Angabe des Messfehlers in der Literatur erfolgt in Form des konventionellen R-Werts, den man mittels folgender Gleichung berechnet:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \Delta}{\sum_{hkl} |F_0|} = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad (2.12)$$

F_0 : beobachteter Strukturfaktor

F_c : berechneter Strukturfaktor

Dieser konventionelle R-Wert entspricht der mittleren prozentualen Abweichung zwischen den beobachteten und den berechneten Strukturamplituden.

Daneben wird in der in der Literatur noch der gewichtete R-Wert wR_2 angegeben, bei dem die Quadrate der beobachteten und der berechneten Strukturfaktoren in die Berechnung mit einfließen. Durch diese

Quadrierung liegt der gewichtete R-Wert immer höher als der konventionelle R-Wert:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_0^2)^2}} \quad (2.13)$$

Gegen Ende einer Strukturbestimmung, nachdem man alle Atomkoordinaten bestimmt hat, werden durch eine anisotrope Verfeinerung die sechs Auslenkungsparameter der Elektronendichte-Ellipsoide bestimmt. Diese Ellipsoide entstehen, weil die Auslenkung der thermischen Schwingung der Atome nicht in jeder Richtung gleich ist. Um das Strukturmodell weiter zu verbessern, kann noch eine Absorptions- oder eine Extinktionskorrektur vorgenommen werden. Eine Absorptionskorrektur ist angebracht, wenn der gemessene Einkristall bezüglich seiner Größe in den drei Raumrichtungen stark variiert (z. B. flache Plättchen), da in diesem Fall die Absorptionsverluste der Intensität des einfallenden Röntgenstrahls sich richtungsabhängig deutlich voneinander unterscheiden.

Letztendlich kann man noch versuchen, durch eine Änderung des Wichtungsfaktors, der die Besetzungszahlen SOF (site occupancy factor) beeinflusst, eine Verbesserung des Modells zu erreichen.

2.5.4. Pulverdiffraktometrie

Bei der Pulverdiffraktometrie werden Reflexintensitäten gemessen und diese dann gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen. Zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen stehen eine Reihe von apparativen Anordnungen zur Verfügung, welche sich durch die Anordnung der Probe und die Detektion der Reflexe unterscheiden. In dieser Arbeit fand ausschließlich das Debye-Scherrer-Verfahren Anwendung. Bei diesem Verfahren wird die Probe zu einem feinen Pulver gemörsert und entweder in eine Glaskapillare mit dem Durchmesser 0.1-0.3 mm gefüllt oder auf einen flachen Transmissionsprobenträger aufgetragen. Der Probenträger wird so angebracht, dass er in einem Röntgenstrahl mittels eines Drehtischs rotiert, wodurch evtl. vorhandene Textureffekte ausgeglichen werden. Die Intensität und der Winkel der Reflexe werden von einem ortsempfindlichen Detektor registriert.

Der Aufbau eines Pulverdiffraktometers besteht neben dem Detektor aus einer Glühkathode, einem Monochromator, einem Kollimator und einer Blende. In der Glühkathode treffen Elektronen auf ein Kupferblech, woraufhin Elektronen aus den K-Schalen der Cu-Atome durch inelastische Stöße entfernt werden. In die K-Schale nachrückende Elektronen aus höheren Schalen erzeugen bei ihren Übergängen Röntgenstrahlung verschiedener Wellenlänge. Für die Messungen wird ausschließlich die $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung verwendet, während kurzwelligere Röntgenstrahlung wie z. B. $\text{Cu}_{K\beta}$ -Strahlung durch den Monochromator entfernt wird. Zu beachten ist hier, dass die $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung eine Dublett-Aufspaltung in $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ und $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ aufweist, die durch den Monochromator nicht entfernt werden kann, da deren Energieniveaus dicht beieinander liegen. Der Kollimator sorgt für eine Polarisierung des Röntgenlichts.

2.5.5. Dynamische Lichtstreuung

Die Dynamische Lichtstreuung (DLS), die auch als Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) oder quasi-elastische Lichtstreuung (QELS) bezeichnet wird, ermöglicht die Bestimmung des hydrodynamischen Radius von Teilchen innerhalb einer kolloidalen Lösung [40], [41]. Hierbei ist der hydrodynamische Radius gleichzusetzen mit dem Radius, den eine hypothetische inelastische Kugel mit dem gleichen Diffusionsverhalten hätte. Berücksichtigt werden muss, dass bei kugelförmigen Partikeln der Radius nicht zwangsläufig dem hydrodynamischen Radius entspricht, da hier eine evtl. vorhandene Hydrat- oder Solvathülle zum Tragen kommen kann.

Lässt man monochromatisches, polarisiertes und kohärentes Licht (Laser) auf kolloidale Teilchen in einer flüssigen Phase einwirken, so wird dieses Licht an den Partikeln gestreut. Ist hierbei die Wellenlänge des Lichts λ um den Faktor 20 oder mehr größer als der Partikeldurchmesser, so handelt es sich um eine Rayleigh-Streuung. Sind λ und der Partikeldurchmesser ungefähr gleich, dann bezeichnet man dies als Mie-Streuung. Letztere ist verantwortlich für den sogenannten Tyndall-Effekt. Bei diesem gehen von jedem Streuzentrum (Partikel), das von einer Lichtwelle getroffen wird und das gleichzeitig einen oszillierenden Dipol darstellt, Huygenssche Kugelwellen aus, wobei die Frequenz erhalten bleibt, der Streuwinkel sich aber ändert. Die von verschiedenen Streuzentren innerhalb der Suspension ausgehenden Kugelwellen interferieren miteinander, was zu Änderungen der Streuintensität über einen bestimmten Zeitraum führt, da sich die Abstände der Streuzentren infolge der Brownschen Molekularbewegung zeitabhängig ändern, und sich so eine Frequenzverschiebung ergibt, die auf dem Doppler-Effekt beruht.

Da die Geschwindigkeit der Partikel in einer flüssigen Phase abhängig von ihrer Größe ist, ergibt sich so ein Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und den Fluktuationen der Streuintensität. Diese Fluktuationen der Streuintensität werden bei der DLS über einen festgelegten Zeitraum $n \cdot \tau$ erfasst, woraus sich eine Autokorrelationsfunktion ergibt. Die Autokorrelationsfunktion entsteht durch einen Vergleich der Fluktuationen der Streuintensität innerhalb des Zeitraums τ mit den Fluktuationen innerhalb der Zeiträume 2τ , 3τ , usw.

Die Korrelation nimmt mit wachsendem n ab, d. h. die Fluktuationen innerhalb 2τ sind denen innerhalb τ ähnlicher als es die Fluktuationen innerhalb 3τ sind usw. Auf diese Weise lässt sich zeitabhängig die Autokorrelationsfunktion auftragen, die nach Normierung zum Zeitpunkt $t=0$ den Wert 1 annimmt, d. h. es besteht völlige Übereinstimmung der Intensitäten, und die für $n \rightarrow \infty$ auf 0 abklingt, d. h. es besteht keinerlei Übereinstimmung (Korrelation) mehr. Die Geschwindigkeit, mit der die Autokorrelationsfunktion abklingt, ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten D , der wiederum in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Teilchen und somit auch deren Größe steht.

Die Stokes-Einstein-Beziehung, die sich durch Addition von Stokes- und Einsteingleichung herleiten lässt, und die für inelastische, monodisperse sphärische Partikel gilt, stellt einen Zusammenhang her zwischen dem Diffusionskoeffizienten D , dem hydrodynamischen Radius r , der Temperatur T und der Viskosität η .

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2.14)$$

Die Messungen wurden mit einem Zetasizer Nano ZS⁸ (ZEN3600, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK) durchgeführt. Die Präparation der Proben erfolgte auf folgende Weise:

Ein Tropfen aus einer Suspension der Nanopartikel in EtOH wurde in ca. 1.5 ml DEG gegeben und für 5 min mit Ultraschall behandelt. Die Suspension wurde daraufhin in eine Polystyrol-Einmalküvette (SARSTEDT AG & Co, Nümbrecht) gegeben, und 10 min ruhen gelassen, um vorhandene Luftbläschen zu entfernen. Daraufhin wurde der hydrodynamische Durchmesser der Teilchen im Zetasizer Nano ZS⁸ bestimmt.

In diesem Gerät dient ein He-Ne-Laser als Lichtquelle, die eine Wellenlänge von 633 nm ausstrahlt. Im Gegensatz zu vielen anderen Messgeräten, bei der die Auswertung des im rechten Winkel gestreuten Lichts erfolgt, ist der Detektor hier so angeordnet, dass die Größenbestimmung durch Auswertung des in einem Winkel von 173° zurück gestreuten Lichts erfolgt (NIBS[®], non-invasive-back-scatter). Diese Messanordnung hat u. a. den Vorteil, dass die Auswirkung von Mehrfachstreuung besonders bei hochkonzentrierten Proben verringert wird, da durch den spitzeren Winkel der Weg, den das gestreute Licht durch die Probe zum Detektor zurücklegen muss, kürzer ist. Zudem reduziert sich auch der durch evtl. vorhandene Agglomerate oder Staubverunreinigungen hervorgerufene Messfehler, denn größere Partikel streuen bevorzugt in Vorwärtsrichtung.

Die Messung von intensiv gefärbten oder eingetrübten Proben wird durch bewegliche Linsen innerhalb des Geräts ermöglicht. Mit diesen ist es möglich, den Fokus mehr zum Randbereich der Probe hin zu verschieben, was die Absorption und die Mehrfachstreuung des gestreuten Lichts durch Verkleinerung des Streuvolumens mindert.

Das Messgerät gibt eine Auftragung der Partikelgröße gegen die Streuintensität der Partikel wieder. Gleichzeitig berechnet die installierte Software DTS (Dispersion Technology Software, Version 5.10, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK, 2008) zwei weitere Verteilungen, Partikelgröße gegen das Volumen der Partikel und Partikelgröße gegen die Anzahl der Partikel. Weiterhin berechnet die Software einen Z-Wert, der einen intensitätsgemittelten Durchmesser darstellt, und einen PDI-Wert, der den Polydispersitätsindex wiedergibt. Die beiden Werte erlauben einen Vergleich zwischen der mittleren Partikelgröße und der Monodispersität verschiedener Proben. Die Berechnung der Z- und der PDI-Werte erfolgt aus den Fit-Parametern der Kumulantenanalyse, welche eine Anpassung in Form eines Polynoms an die logarithmierte Korrelationsfunktion darstellt. Laut Konvention werden Suspensionen mit einem $PDI < 0.05$ als monodispers bezeichnet. Bei höheren PDI-Werten sind die Verteilungen so breit, dass die Suspensionen als polydispers bezeichnet werden müssen.

Bei der Präparation der Proben ist zu berücksichtigen, dass die Streuintensität I der untersuchten Teilchen beträchtlich von deren Radius r abhängt ($I \propto r^6$), so dass eine kleine Anzahl großer Partikel ungleich stärker streut als eine große Anzahl kleiner Partikel. Agglomerate, Kontamination durch Staub oder wenige große Partikel neben den zu messenden kleinen Partikeln in einer nicht ganz monodispersen Probe verhindern somit eine genaue Messung.

2.6. Spektroskopische Methoden

2.6.1. UV-Vis-Spektroskopie

Durch Messungen mit einem UV-Vis-Spektrometer lässt sich die Intensität von transmittiertem oder reflektiertem Licht bestimmen, wobei bei gängigen Spektrometern der Wellenlängenbereich von 200-800 nm abgedeckt wird [42], [43], [44], [45]. Die Probe selbst kann das Licht reflektieren, absorbieren, transmittieren oder streuen. Bei Feststoffen wird vom Gerät die Reflektanz gemessen und grafisch aufgetragen, bei Lösungen und Suspensionen ist es die Transmittanz.

Wenn ein Photon von einem Atom der zu messenden Probe absorbiert wird, so erfolgt eine Anregung eines Elektrons in einen elektronisch angeregten Zustand, d. h. das Elektron wird in ein energetisch höher liegendes Atom- oder Molekülorbital überführt. Der Betrag der Energie, die der Lichtquant innehat, bestimmt die verbindungs-spezifische Bandlücke. Der Übergang kann ein Charge-Transfer-Übergang sein, also ein Elektronenübergang von einem Liganden zum Zentralatom oder in einigen Fällen auch umgekehrt, oder ein Übergang von einem bindenden hin zu einem antibindenden Molekülorbital, z. B. $\pi \rightarrow \pi^*$. Weitere Möglichkeiten sind Übergänge innerhalb von Atomorbitalen, z. B. $f \rightarrow f$ oder $d \rightarrow d$, also eine Anregung vom elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Singulett-Zustand. Übergänge von einem Atomorbital in ein Leitungsband und Übergänge von einem Valenzband in ein Leitungsband sind ebenfalls möglich.

Die wellenlängenabhängige Extinktion, auch Absorbanz genannt, ist definiert durch das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E_\lambda = -\lg\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (2.15)$$

Hier ist E_λ die Extinktion, I_1 die Intensität des transmittierten Lichts, I_0 die Intensität des eingestrahnten Lichts, ε_λ der stoffspezifische und wellenlängenabhängige molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration und d die Schichtdicke der Probe. Ein hohes ε deutet auf einen erlaubten Elektronenübergang hin, also einen Übergang von einem Singulett-Grundzustand zu einem elektronisch angeregten Singulett-Zustand. Ein niedriges ε deutet hingegen auf einen verbotenen Übergang hin. Dies ist der Fall, wenn sich die beteiligten Orbitale nicht überlappen oder wenn ein Übergang von einem Singulett-Grundzustand über einen elektronisch angeregten Singulett-Zustand und ein spinverbotenes intersystem-crossing zu einem angeregten Triplett-Zustand erfolgt. Verboten, aber nicht streng verboten und deshalb möglich, sind Übergänge solcher Art deshalb, weil sich bei ihnen die Multiplizität $M=2S+1$ und deshalb auch der Gesamtspin ändert. Neben dem Spinverbot ist noch eine weitere Auswahlregel zu berücksichtigen. Das Paritätsverbot (Regel von Laporte) besagt, dass die Parität sich bei mit Strahlung verbundenen Übergängen bei Molekülen mit Inversionszentrum ändern muss. Die Parität gibt Aufschluss über das Verhalten eines Atom- oder Molekülorbitals bei Inversion, d. h. Punktspiegelung am Zentrum des Orbitals. Voraussetzung für die Bestimmung der Parität ist somit das Vorhandensein eines Inversionszentrums.

Wenn die Potentialfunktion ψ für jeden beliebigen Punkt eines Orbitals nach Inversion dieses Punktes neben dem aus Gründen der Symmetrie ohnehin gleichen Amplitudenbetrag auch das gleiche Vorzeichen besitzt, so hat das Orbital eine gerade Parität und erhält den Index g. Im anderen Fall hat das Orbital eine ungerade Parität und erhält den Index u. Beispiele für eine gerade Parität sind bindende σ -Orbitale und antibindende π -Orbitale, während antibindende σ -Orbitale und bindende π -Orbitale eine ungerade Parität besitzen.

Auch das Paritätsverbot gilt nicht streng, was zur Folge hat, dass die Banden der verbotenen Übergänge in Spektren sichtbar werden, allerdings mit deutlich geringerer Intensität im Vergleich zu erlaubten Übergängen. Die meisten Elektronenübergänge verstoßen entweder gegen das Spinverbot oder das Paritätsverbot oder beides. Die intensive Farbe vieler Metallkomplexe beruht hingegen auf erlaubten Charge-Transfer-Übergängen. Dazu gehören auch die in dieser Arbeit auf ihre Farbeigenschaften hin untersuchten Vanadate, Molybdate und Wolframate. Die Farbe solcher Komplexe wird beeinflusst durch die metallischen Zentralatome und deren Oxidationsstufe. Die Art der Liganden trägt ebenfalls zur Farbbildung bei. Bei der Komplexbildung werden die entarteten d-Orbitale des Zentralatoms gemäß der Ligandenfeldtheorie durch Liganden in unterschiedliche Energieniveaus aufgespalten. Die emittierte Farbe ist abhängig vom Betrag der Energieaufspaltung zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO).

Das für diese Arbeit verwendete Spektrometer enthält zwei Lichtquellen, jeweils zur Emission von UV- und sichtbarem Licht. Das Abschalten der Lichtquelle für sichtbares Licht während einer Messung erfolgt zeitgleich mit dem Einschalten der Lichtquelle für den UV-Bereich, und die Wellenlänge der Umschaltung kann mit der auf einem angeschlossenen PC vorhandenen Software geändert werden. Ein Monochromator steuert in definiertem Abstand jede Wellenlänge einer Einzelmessung an. Das Gerät verfügt über einen Zweistrahlmehanismus, der es ermöglicht, bei Proben in Küvetten (Flüssigkeiten oder Suspensionen) Referenz und Probe zeitgleich zu messen. Bei pulverförmigen Proben ist allerdings ein zeitlich separates Messen von Referenz und Probe notwendig, da das Gerät über eine Integrationskugel (Ulbrichtkugel) verfügt. Die Aufgabe der Integrationskugel besteht darin, neben der gerichteten Reflexion zusätzlich die diffuse Reflexion für die Messung zur Verfügung zu stellen. Die diffuse Reflexion, die durch die poröse Oberfläche pulverförmiger, nanoskaliger Proben einen großen Anteil haben kann, wird durch die Innenseite der Integrationskugel, die mit einem stark reflektierenden Material beschichtet ist, nahezu vollständig gebündelt und durch eine Blende auf den Detektor geleitet.

Gemessen wurden Pulverproben, die zuvor fein gemörsert in einen Probenhalter gepresst wurden, so dass eine Schichtdicke von ca. 3 mm entstand. Zur Fixierung der Probe wurde der Probenhalter an der zu bestrahlenden Seite mit einer für UV-Licht durchlässigen Scheibe aus Quarzglas abgeschlossen. Die Vermessung der Proben erfolgte mit einem Cary 100 Scan-UV-Vis-Spektrometer (Varian, Darmstadt), das mit einer mit Spectralon[®] innenbeschichteten Ulbrichtkugel (Labsphere Inc., North Sutton, NH, USA) ausgestattet war. Während der Messung wurde die Reflektanz gegen die Wellenlänge aufgetragen und die Messkurve danach mit Hilfe der Software Cary WinUV (Varian, Darmstadt) geglättet und ausgewertet.

Gemessen wurde im Wellenlängenbereich von 850 bis 200 nm. Als Referenz wurde BaSO₄ verwendet. Referenz und Proben wurden nacheinander vermessen.

2.6.2. Fotolumineszenzspektroskopie

Die Fotolumineszenzspektroskopie ermöglicht die Aufnahme von Anregungs- und Emissionsspektren, mit deren Hilfe sich Aufschlüsse über die Eigenschaften lumineszierender Proben ergeben [45], [46]. Zusätzlich ist es möglich, die Quantenausbeuten der Proben zu bestimmen und eine Auftragung der Lumineszenz gegen die Zeit zu ermitteln.

Der Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers besteht aus einer polychromatischen Lichtquelle, einer Probenkammer, einem Detektor und zwei Monochromatoren, von denen der eine sich zwischen der Lichtquelle und der Probe und der andere sich zwischen der Probe und dem Detektor befindet. Die Monochromatoren bestehen üblicherweise aus einem Gitter. Aufgabe des ersten Monochromators ist es, aus dem polychromatischen Licht die Anregungswellenlänge zu filtern, mit der dann die Probe angeregt wird. Der zweite Monochromator dient dazu, aus dem von der angeregten Probe im rechten Winkel bezüglich des Anregungslichtstrahls emittierten Licht die Emissionswellenlänge zu filtern und diese auf den Fotomultiplier-Detektor zu leiten. Auf diese Weise können nacheinander ein Emissions- und ein Anregungsspektrum aufgenommen werden. Bei der Aufnahme eines Emissionsspektrums wird die Wellenlänge der Anregung fixiert und die Intensität der Emission gegen die Wellenlänge der Emission aufgetragen. Bei der Aufnahme des Anregungsspektrums wird die Wellenlänge der Emission fixiert und die Intensität der Anregung als Funktion der Wellenlänge der Anregung gemessen.

Die Funktion und der Aufbau eines Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-Fluoreszenzspektrometers ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt. Als Lichtquelle dient eine 450 W Xenon-Lichtbogenlampe, und zur verbesserten Unterdrückung von Streulichteinflüssen enthält das Gerät doppelte Gittermonochromatoren. Handelt es sich bei der Probe um ein stark streuendes Pulver oder eine stark streuende Suspension, bietet das Gerät die Möglichkeit neben dem üblichen Modus, bei dem der im rechten Winkel von der Probe emittierte Lichtstrahl am Detektor gemessen wird, einen front face modus auszuwählen, bei dem der von der Probe im 45°-Winkel emittierte Lichtstrahl detektiert wird.

Als Lumineszenz bezeichnet man jegliche Art von Lichtstrahlung, welche beim Übergang von Elektronen von einem angeregten Zustand in einen energetisch tiefer liegenden Grundzustand entsteht. Sie ist damit ein Überbegriff für zwei spezifischere Arten von Lichtemission.

Zum einen gibt es die Fluoreszenz, bei der ein Molekül von einem Singulett-Grundzustand zu einem energetisch höher liegenden Schwingungszustand innerhalb eines elektronisch angeregten Singulett-Zustands übergeht. Dies kann durch Anregung mit Photonen mit einer Wellenlänge im UV-Bereich geschehen. Neben strahlungslosen Übergängen gibt es hier die Möglichkeit, dass das Molekül durch Stöße Energie teilweise an die Umgebung abgibt und so in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands fällt. Von dort kann es unter Emission von Lichtstrahlung in einen der Schwingungszustände des Singulett-Grundzustands zurückkehren. Die einzelnen Vorgänge bei strahlenden und strahlungslosen

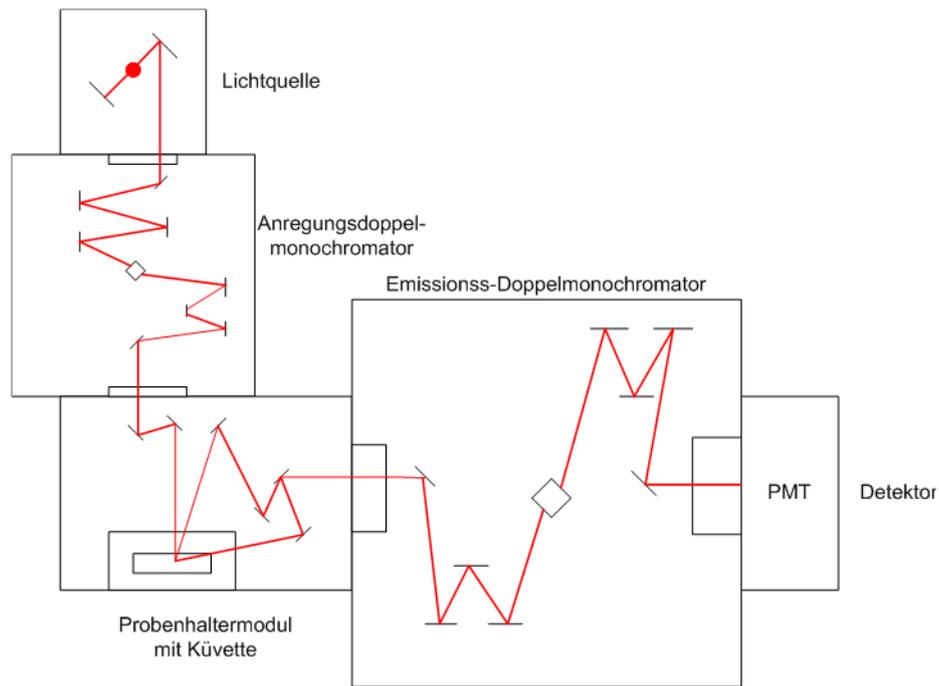


Abbildung 2.7.: Aufbau des Fluorolog 3PL Spektrometers

Übergängen lassen sich durch ein Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.8 veranschaulichen. Hier sind die Niveaus der elektronischen Anregung durch breite Linien und die Schwingungsniveaus durch schmale Linien gekennzeichnet.

Zum anderen gibt es die Phosphoreszenz, bei der ein Molekül zunächst ebenfalls von einem Singulett-Grundzustand in ein energetisch höher liegendes Molekülorbital übergeht, wobei der Gesamtspin S erhalten bleibt und das Molekül durch Stöße mit der Umgebung in den Schwingungsgrundzustand dieses elektronisch angeregten Zustands fällt. Danach erfolgt jedoch anders als bei der Fluoreszenz ein intersystem crossing, bei der das Molekül vom angeregten Singulett-Zustand in einen Schwingungszustand innerhalb eines angeregten elektronischen Triplett-Zustands übergeht. Das Spinverbot besagt allerdings, dass der Gesamtspin bzw. die Multiplizität M bei elektronischen Übergängen erhalten bleiben muss $M=2S+1$. Das Spinverbot wird also bei einem Übergang von einem Singulett- zu einem Triplett-Zustand verletzt. Da dieses Verbot für Moleküle, die zumindest ein genügend schweres Atom enthalten, aufgrund der dann vorhandenen genügend großen Spin-Bahn-Kopplung nicht streng gilt, ist ein solcher Übergang trotzdem möglich. Das Spinverbot hat allerdings zur Folge, dass solche verbotenen Übergänge eine geringe Wahrscheinlichkeit aufweisen, die für Moleküle mit leichten Atomen gegen 0 strebt, und infolgedessen handelt es sich bei der Phosphoreszenz um einen im Vergleich zur Fluoreszenz lang anhaltenden Prozess, der die anregende Strahlung deutlich überdauert.

Nach dem Übergang des Moleküls in den Triplett-Zustand gibt dieses einen Teil seiner Energie durch

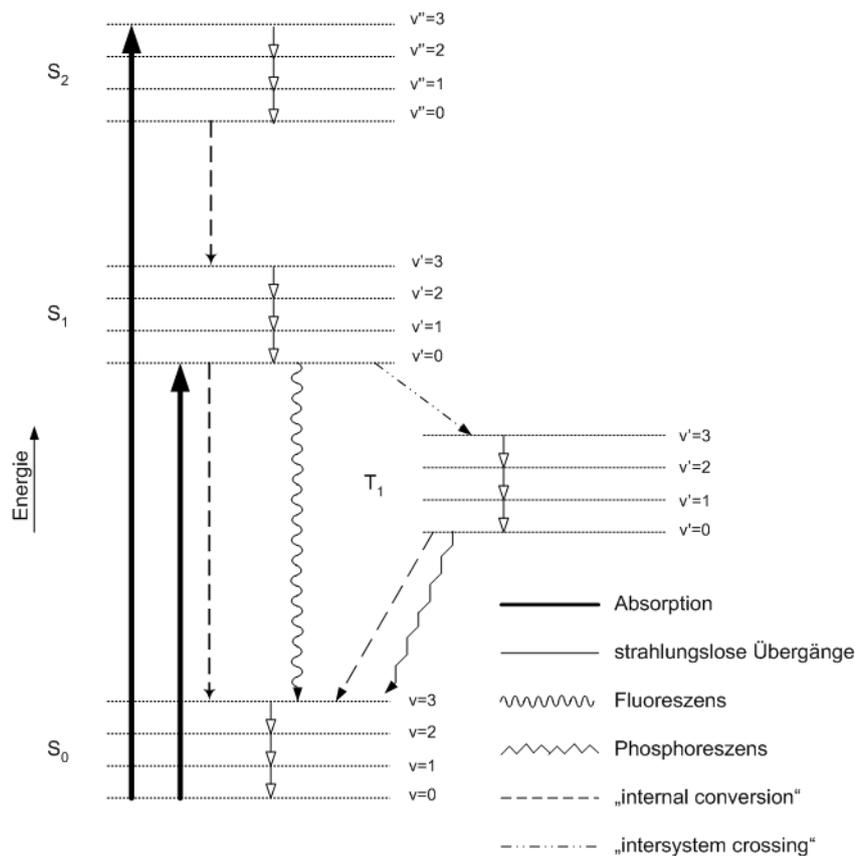


Abbildung 2.8.: Jablonski-Diagramm

Stöße an die Umgebung ab, und fällt schließlich in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Triplett-Zustands. Von diesem Zustand aus kann das Molekül weder in den energiereicheren Singulett-Zustand zurückkehren, noch kann es Energie an die Umgebung abgeben, da hierfür die Energie des angeregten elektronischen Triplett-Zustands zu groß ist. Es besteht lediglich die Möglichkeit eines erneuten spinverbotenen Übergangs in den elektronischen Singulett-Grundzustand unter Emission eines Photons. Wie groß der Anteil an strahlenden Übergängen im Vergleich zu strahlungslosen Übergängen ist, lässt sich aus der Quantenausbeute (QA) ablesen. Sie ist definiert als der Quotient aus der Zahl der emittierten Photonen und der Zahl der absorbierten Photonen.

Nach dem oben Erwähnten muss die emittierte Strahlung immer eine größere Wellenlänge und somit eine geringere Energie aufweisen als die absorbierte Strahlung, was als Stokes-Shift bezeichnet wird und es ermöglicht, u. a. dotierte Festkörper mit UV-Strahlung anzuregen, woraufhin diese Licht im sichtbaren Bereich emittieren. In dieser Arbeit wurde Eu^{3+} als Dotierungsmittel verwendet, welches unter UV-Anregung eine Fluoreszenz im Bereich des sichtbaren roten Lichts aufweist. Unter den Lanthanoiden findet sich noch ein weiteres Element mit diesen Eigenschaften, das Tb, welches grünes Licht unter UV-

Anregung emittiert. Die Ionen, mit denen dotiert wird, werden auch als Aktivatoren bezeichnet, die im Falle des Eu zwischen den Oxidationsstufen +II/+III und im Falle des Tb zwischen +III/+IV wechseln können. Die Lumineszenz bei auf diese Weise dotierten Festkörpern beruht nicht auf Übergängen zwischen den Molekülorbitalen des Kristallgitters, sondern auf Elektronenübergängen zwischen den Atomorbitalen der im Kristallgitter eingebauten ionischen Aktivatoren.

Bei Leuchtstoffen relaxiert ein Teil der Elektronen in angeregten Zuständen über konkurrierende strahlungslose Verlustprozesse, was die QA definitionsgemäß auf unter 100 % senkt. Jede Art von Störung im kristallinen Gitter (z. B. Fehlstellen, Verunreinigungen, Einschlüsse, Dömanen-, Korn- oder Phasengrenzen, nichtkristalline Bereiche) hat Einfluss auf Elektronenanregungs- und Elektronentransferprozesse und reduziert die QA deutlich [47]. Eine solche Störung beeinflusst Bindungslängen und -winkel im Festkörper. Unterscheiden sich diese vom kristallinen Bulk, so hat dies Einfluss auf die energetische Aufspaltung der für die Lumineszenz verantwortlichen Orbitale. Dieser Effekt kommt umso mehr zum Tragen, je länger die Lebensdauer der angeregten Zustände ist und je weiter sich die angeregten Elektronen im Festkörper bewegen können (z. B. über Bandzustände, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Superaustausch) [48]. Ebenso können Molekülschwingungen z. B. durch Hydroxylgruppen zu einer strahlungslosen Relaxation führen. Deshalb ist speziell bei Nanopartikeln darauf zu achten, dass deren Oberfläche keinen chemischen Veränderungen durch Kontakt mit der Umgebung unterliegt. Die Korngrenzen und die Oberflächen der nicht ideal kugelförmigen Nanopartikel verhalten sich wie Defekte im Kristall. Darüber hinaus kann die Oberfläche von Nanopartikeln durch nichtabgesättigte Bindungs- und freie Koordinationsstellen durch eine Adsorbatschicht aus Lösungsmittelmolekülen funktionalisiert sein, deren Molekülschwingung die QA z. T. auslöscht. Aus den oben genannten Gründen weisen Nanomaterialien in der Regel eine geringere QA auf als das Bulk-Material der gleichen Verbindung, wobei diese meist unter 40 % liegt [2].

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Spex Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon, Paris, Frankreich) gemessen, das mit einer 450 W Lichtbogen-Xenonlampe ausgestattet war. Auf der Anregungs-, wie auch auf der Emissionsseite wurden Doppelmonochromatoren verwendet. Die Proben wurden in Quarzglas-*quvetten* der Qualität 6Q (Starna GmbH, Pfungstadt) in einer Integrationskugel als festes Pulver gemessen. Korrigiert wurden die Nichtlinearitäten der Monochromatoren, des Detektors und die Intensitätsschwankungen der Lampe.

Kapitel 3.

Ergebnisse und Diskussion

3.1. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die Struktur des $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ entspricht dem $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Typ, auf den in Kapitel 3.9 bei der Besprechung der fotokatalytischen Eigenschaften des $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ näher eingegangen wird.

Als redoxaktive Verbindung findet das $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ Verwendung bei der selektiven Oxidation von Alkylaromaten. In einer der ersten Arbeiten über nanoskaliges Eisenmolybdat aus dem Jahr 2000 beschreiben Centi et al. einen in Boralit eingekapselten Eisenmolybdat-Katalysator, der bei der Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd bei niedrigen Umsätzen eine gesteigerte Selektivität im Vergleich zu Bulk- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und bei hohen Umsätzen eine gesteigerte Selektivität gegenüber vanadiumhaltigem Anatas zeigt [49]. Diesen Sachverhalt schreiben sie dem Vorhandensein von nanoskaligen Eisenmolybdat-Partikeln innerhalb der verwendeten Zeolith-Struktur zu. In einer weiteren Arbeit berichten Bras et al. über Stabilitäts- und Aktivitätsmessungen an Eisenmolybdat-Katalysatoren zur anaeroben Zersetzung von MeOH unter Anwendung von Klein- und Weitwinkelstreuung (SAXS/WAXS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS/QEXAFS) [50]. Eine häufige Anwendung findet Eisenmolybdat als Katalysator bei der Herstellung von Formaldehyd oder bei der selektiven Oxidation von *p*-Xylol zu *p*-Tolylaldehyd [51], [52].

Ein besonderes Augenmerk wurde in den letzten Jahren auf die Darstellung quaternärer Verbindungen vom Typ M_2FeMoO_6 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) mit Doppel-Perowskit-Struktur gelegt, wobei neben strukturellen Aspekten u. a. magnetische Eigenschaften für eine potentielle Anwendung als Datenträger untersucht wurden [53], [54], [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61], [62]. Nanoskalige Kristallite mit Korngrößen von 25-240 nm wurden in wässriger Lösung unter Verwendung von Zitrat und anschließendem Kalzinieren über 400 °C oder durch eine Hochdrucksynthese erreicht. Nachdem Eisenmolybdat-Partikel traditionell zunächst in Festkörperreaktionen ausgehend von Fe_2O_3 und MoO_3 hergestellt wurden [63], wurde in den letzten Jahren verstärkt nach Verfahren gesucht, die über eine Fällung aus flüssiger Phase resuspendierbare, nanoskalige und monodisperse Partikel liefern. Eine besonders einfache Methode ohne Zuhilfenahme organischer Reagenzien für die Herstellung von nanoskaligem $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in großem Maßstab beschreiben Gao et al [64]. Von einer komplexeren Methode zur Synthese von Eisenmolybdat innerhalb eines Ferritin-Protein-Käfigs berichten Watt et al. [65]. Eine Synthese mikroskaliger FeMoO_4 -Hohlkugeln unter

Verwendung von Mikrowellenstrahlung und Glycerol in H_2O wird von Chen et al. beschrieben [66]. Für die Synthese von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wurden in einem typischen Ansatz $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.7 mmol, >98 %) und eine stöchiometrische Menge $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.8 mmol, >99%) verwendet. Die Reaktion wurde unter einem konstanten N_2 -Strom durchgeführt. Das FeCl_3 wurde in einem 100 ml Dreihalskolben in 50 ml DEG gelöst (Lösung 1). Um einen basischen pH-Wert einzustellen, wurde $\text{Me}_4\text{NOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.3 mmol, >99 %) zu dieser Lösung zugegeben. Das $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde in 5 ml demineralisiertem H_2O gelöst (Lösung 2). Danach wurde Lösung 2 unter heftigem Rühren bei 25 °C schnell zu Lösung 1 gegeben und für 1 min gerührt. Nach Erwärmen auf 40 °C erfolgte ein voluminöser gelber Niederschlag. Um die Viskosität der Suspension zu verringern, wurden 10 ml EtOH zugegeben. Durch wiederholtes Zentrifugieren und Resuspendieren wurde das Produkt dreimal mit EtOH gewaschen, um Rückstände von DEG und Metallsalzen zu entfernen. Anschließend wurde das Produkt bei 60 °C an Luft in einem Trockenschrank getrocknet. Für XRD-Untersuchungen wurde ein Teil des Produkts bei 700 °C für 1 h an Luft getempert.

Neben dem $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wurden alle weiteren in dieser Arbeit beschriebenen Nanomaterialien (CoMoO_4 , NiMoO_4 , CuMoO_4 , CuWO_4 , $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ und BiVO_4) zum ersten Mal über eine Polyol-vermittelte Synthese zugänglich gemacht. Außer der Polyol-vermittelten Synthese stehen eine Vielzahl weiterer Methoden zur Verfügung, um an Nanomaterialien zu gelangen:

1. Mahlverfahren (Nass- und Trockenmahlen, reaktives Mahlen u. a.) [67], [68].
2. Gasphasenmethoden (chemische Gasabscheidung (CVD), Laserablationsabscheidung (LAD), Sputtertechniken u. a.) [69], [70].
3. Flüssigphasensynthesen (Forced Hydrolysis, Hydrothermalsynthese, Sol-Gel-Prozess, Mikroemulsionsmethode u. a.) [71], [72], [73], [74], [75], [76].

Die Synthese von Nanomaterialien in Polyolen zählt zu den Flüssigphasensynthesen, bei denen die reaktiven Oberflächen unmittelbar nach der Keimbildung mit funktionalisierten organischen Molekülen (neben mehrwertigen Alkoholen auch langkettige Alkylverbindungen, Tenside oder Polymere) als Stabilisatoren abgesättigt werden [77], [78], [79], [80], [81], [82], [83], [84], [85] und stellt eine bewährte Methode dar, um gut definierte, sphärische Partikel von binären oder ternären Oxiden zu erhalten, deren Durchmesser im Bereich von 10-100 nm liegt [30]. Der Alkohol agiert hierbei sowohl als Lösungsmittel als auch als chelatisierendes Reagenz, das das Partikelwachstum hemmt und gleichzeitig einer Agglomeratbildung entgegenwirkt. Im Vergleich zur Synthese von Nanomaterialien in H_2O , das zumeist einen Komplexbildner wie z. B. Zitrat enthält, ist der Polyolansatz zwar teurer und aufwendiger, allerdings ist hier die Wahrscheinlichkeit erhöht, zu geometrisch besser definierten, monodispersen und kleineren Teilchen zu gelangen. Dazu trägt auch bei, dass es sich bei den verwendeten Polyolen um hochsiedende Lösungsmittel handelt, was eine Synthese bei Temperaturen von ungefähr 20 °C bis 300 °C ermöglicht. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit größer, bei erhöhter Temperatur ohne Aufarbeitung des Produkts kristallines Material zu erhalten. Allerdings muss bei der Verwendung von Polyolen im Hinblick auf katalytische, optische und

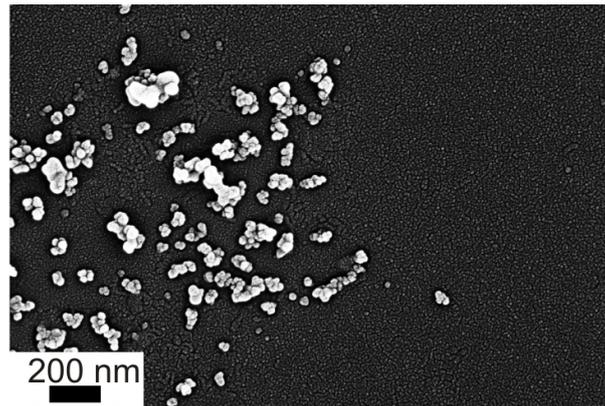
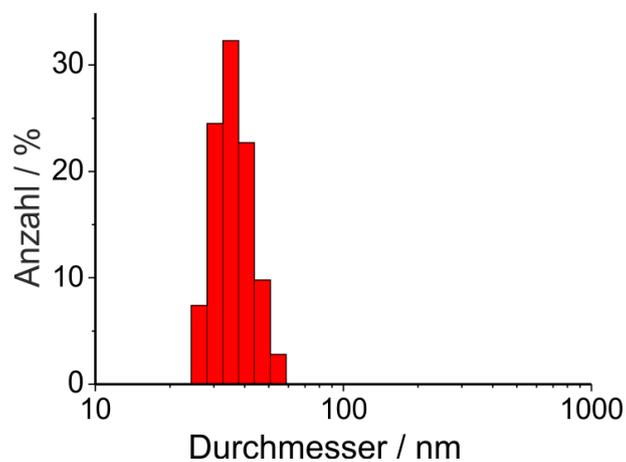
Lumineszenz-Eigenschaften der Aspekt der potentiellen Oberflächenfunktionalisierung durch Chelatisierung im Auge behalten werden. Eine ungeeignete Oberflächenfunktionalisierung kann diese Eigenschaften in erheblichem Maß beeinträchtigen [2]. Das thermische Verbrennen der organischen Stabilisatoren ist zwar möglich, erfordert aber Temperaturen von mehr als 500 °C, was die Vorteile der Polyolmethode aufgrund der zwangsläufig entstehenden Agglomerate zumindest zum Teil wieder aufhebt.

Bei einem Zugang zu Nanomaterialien über Synthesen in ionischen Flüssigkeiten oder über Mikroemulsionsmethoden liegen oft kleinere und besser definierte Teilchen vor; die Kostenvorteile und der geringere Aufwand an Zeit, Material und Geräten eines Polyolansatzes liegen jedoch auf der Hand. Bei der Anwendung von Mahlprozessen ist mit einer breiteren Größenverteilung, einer deutlichen Agglomeration und mit Verunreinigungen durch Mahlkörperabrieb zu rechnen. Zudem sind Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 50 nm auf diese Weise nur in Ausnahmefällen zugänglich. Die Vorteile von Mahlverfahren sind allerdings offensichtlich, wenn ein kostengünstiger Zugang zu großen Mengen an Material in den Vordergrund rückt. Gasphasenmethoden werden üblicherweise im Rahmen kontinuierlicher Prozesse eingesetzt und liefern kristalline Partikel mit weitgehend nicht funktionalisierten Oberflächen. Die hohen Temperaturen von mehr als 500 °C fördern jedoch die Bildung von Agglomeraten. Die Entstehung komplexer multinärer Phasenzusammensetzungen kann darüber hinaus durch Entmischungsprozesse bei hohen Temperaturen erschwert oder ausgeschlossen sein. Da bei Gasphasenmethoden meist eine thermodynamische Kontrolle des Reaktionsverlaufs vorliegt, ist zudem der Zugang zu lediglich kinetisch stabilen Produkten meist nur eingeschränkt möglich.

Während dieser Arbeit wurde die Polyol-Methode angewendet, indem im Fall von Co, Ni, Cu und Bi die entsprechenden Nitratsalze und im Fall von In und Fe die entsprechenden Chloride in DEG gelöst wurden. Zeitgleich wurde in stöchiometrischer Menge ein Vanadat-, Molybdats- oder Wolframat-Salz in einer im Verhältnis zum verwendeten DEG kleinen Menge H₂O gelöst. Es zeigte sich, dass eine schnelle Zugabe der wässrigen Lösung zur DEG-Lösung bei Raumtemperatur die besten Resultate bezüglich Partikelmorphologie und -größe lieferte. Die Oberfläche der wachsenden Teilchen wird sofort nach der Keimbildung durch komplexierendes DEG geschützt und es entstehen stabile kolloidale Lösungen mit einem hohen Anteil an nanoskaligem Feststoff.

Die Suspension der Fe₂(MoO₄)₃-Nanopartikel wurde unmittelbar nach der Synthese mit Hilfe der DLS untersucht. Die Messung wurde nach starker Verdünnung in DEG durchgeführt. Hier ergab sich ein mittlerer hydrodynamischer Partikeldurchmesser von 34(3) nm. Die Abwesenheit von deutlich größeren Partikeldurchmessern bei dieser Messung weist auf eine Suspension von nicht-agglomerierten Partikeln hin. Nach Waschen mit EtOH wurde in EtOH resuspendiertes Produkt mittels REM untersucht. Die genaue Präparation des Probenträgers wird in Kapitel 2.3 beschrieben. Hierbei ergab sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von 31(3) nm, welcher durch das Vermessen von 100 Teilchen ermittelt wurde. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der DLS.

Die Identifizierung der Verbindung erfolgte mittels XRD. Hierbei zeigte sich, dass das Produkt nach der Synthese amorph vorlag. Nach Tempern bei 700 °C für 1 h an Luft zeigte die XRD die charakteristischen

Abbildung 3.1.: REM $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ Abbildung 3.2.: DLS $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ICDD-Referenz 10831701). Weiterhin lässt sich aus dem Pulverdiffraktogramm entnehmen, dass die Verbindung phasenrein vorlag. Die Kristallitgröße wurde mit Hilfe der Scherrer-Formel aus dem Hauptreflex ermittelt und betrug 70 nm. Die aus dem Pulverdiffraktogramm berechnete Teilchengröße liegt deutlich über den Messwerten von DLS und REM-Untersuchung, was auf eine partielle Sinterung der Partikel während der Kalzinierung zurückzuführen ist.

Die Suspensionen der amorphen $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Nanopartikel in koordinierenden Lösungsmitteln wie EtOH oder DEG sind außerordentlich stabil. Erst nach einigen Wochen ist ein Absinken der Teilchen zu beobachten. In DEG ist die Stabilität der Suspensionen höher, was auf die höhere Viskosität und das Vorhandensein von drei Koordinationsstellen zurückzuführen ist. Das Ergebnis der DLS-Untersuchung, welche eine agglomeratfreie Suspension nahe legt, wird dadurch untermauert.

Die optischen Eigenschaften der $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Nanopartikel als Pulver wurden anhand einer UV-Vis-Messung ermittelt. Man erkennt im Spektrum eine Absorption ab 600 nm, die sich bis zum UV-Bereich

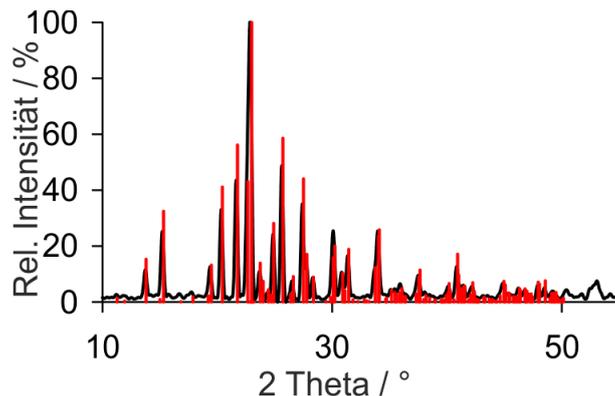


Abbildung 3.3.: XRD $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ICDD-Referenz 10831701

erstreckt. Als Ursache für die gelbe Farbgebung kommen sowohl Elektronenübergänge innerhalb der d-Orbitale des Fe^{3+} -Ions als auch Charge-Transfer-Übergänge vom Sauerstoff-Liganden zum Molybdänatom in Frage [86]. Aufgrund der intensiven gelben Farbe stellen die $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Nanoteilchen eine Alternative zum BiVO_4 dar, welches eine weite Verbreitung als gelber Farbstoff gefunden hat. Da BiVO_4 erst in kristallinem Zustand z. B. als Klinobisvanit-Phase seine farbliche Brillianz entfaltet, überrascht es etwas, dass das amorphe $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ eine ähnlich intensive Farbe aufweist. Die Kristallinität des Materials ist von entscheidender Bedeutung, da nichtkristalline Bereiche oder auch Korn-/Phasengrenzen und Verunreinigungen die Farbgebung beeinflussen, indem sie die energetische Aufspaltung der d-Orbitale durch geringfügige Änderung von Bindungslängen und -winkeln verändern [2].

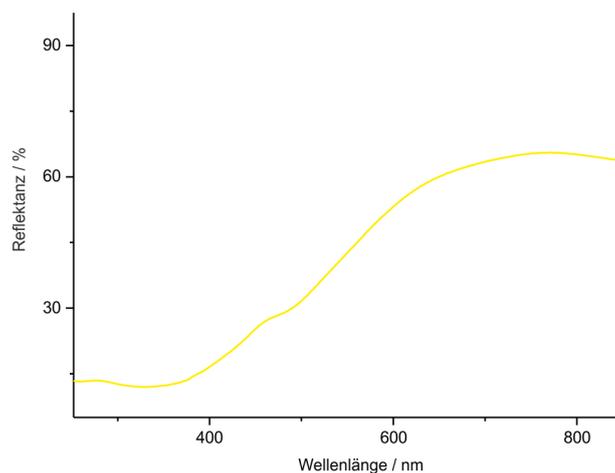


Abbildung 3.5.: UV-Vis Spektrum $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Um die katalytischen Eigenschaften der $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Nanopartikel zu bestimmen, wurden sie innerhalb einer Reaktion von *o*-Xylol mit O_2 verwendet, die zur Bildung von 2-Methylbenzaldehyd führt (Kapitel 3.8). Das $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wurde zunächst als Suspension in EtOH auf eine SiO_2 -Matrix aufgebracht, wobei 1

g Katalysator auf 2 g Matrix aufgetragen wurden. Nach Verdunsten des EtOH wurde ein kontinuierlicher N₂-Strom bei 330 °C über Katalysator und Matrix geleitet, der die Edukte *o*-Xylol und O₂ enthielt. Nach Auswertung der Konzentrationen an verbliebenem *o*-Xylol, entstandenem 2-Methylbenzaldehyd und der Nebenprodukte wurde für den Fe₂(MoO₄)₃-Katalysator ein Umsatz von 7.1 % bei einer Selektivität von 18.6 % ermittelt. Im Vergleich zu dem heutzutage verwendeten industriellen Standard weist das Fe₂(MoO₄)₃ eine niedrige katalytische Leistung auf und erscheint deshalb für diese spezielle Reaktion als Katalysator ungeeignet.

Über eine einfache und kostengünstige polyoluntersützte Synthese konnten Nanoteilchen aus Fe₂(MoO₄)₃ mit einem Durchmesser von etwas mehr als 30 nm hergestellt werden. Die Teilchen sind in großem Maßstab zugänglich, weisen eine intensiv gelbe Farbe auf und liegen in koordinierenden Lösungsmitteln als agglomeratfreie Suspension vor. Aus diesen Gründen können die Fe₂(MoO₄)₃-Nanopartikel eine Verwendung als Farbstoff finden.



Abbildung 3.4.: Fe₂(MoO₄)₃ als Suspension in EtOH

3.2. CoMoO₄

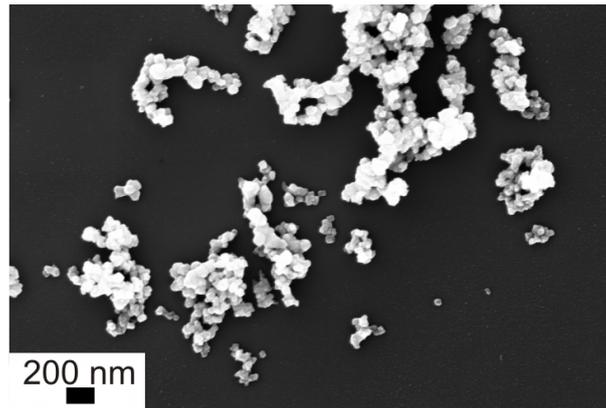
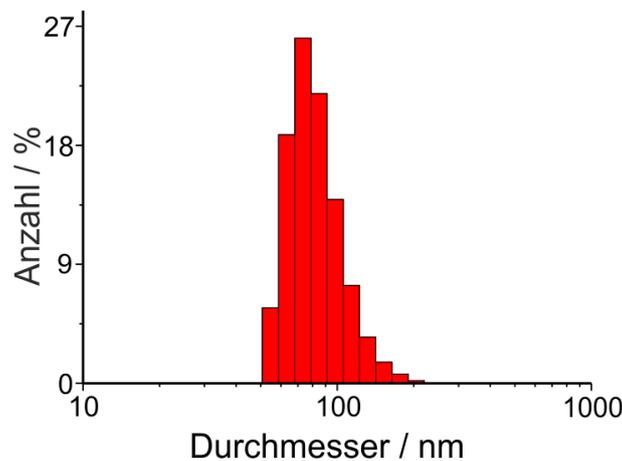
Traditionell wird CoMoO₄ durch eine Festkörperreaktion aus CoO und MoO₃ bei hoher Temperatur dargestellt. Es existieren drei Phasen bei Normaldruck, ein bei tiefen Temperaturen stabiles α – CoMoO₄, eine Hochtemperaturphase β – CoMoO₄ und ein Hydrat CoMoO₄·xH₂O mit einer relativ niedrigen Zersetzungstemperatur (200-400 °C) [87], [88]. Darüber hinaus ist noch eine Hochdruckphase CoMoO₄-II bekannt [89]. Der wesentliche Unterschied zwischen der α - und der β -Phase besteht in der Koordination des Mo(VI)-Ions, das in der α -Phase oktaedrisch und in der β -Phase tetraedrisch koordiniert ist. Die α -Phase entspricht einer Struktur vom Wolframit-Typ, während die β -Phase die Eigenschaften des Scheelit-Typs innehat. Die Strukturen des Hydrats CoMoO₄·xH₂O sind hingegen noch weitgehend ungeklärt.

Frühe Arbeiten zu nanoskaligem CoMoO₄ stammen von Pramanik et al. aus dem Jahr 2001 [90], [91]. Sie erhielten nanokristalline, sphärische CoMoO₄-Partikel mit einem Durchmesser von 18 nm durch Komplexierung in wässriger Lösung mit Ethylendiamintetraacetat, Diethanolamin, Sukrose und Polyvinylalkohol nach einer Kalzinierung bei 400 °C. Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung von CoMoO₄ in der Katalyse zur partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen und der Herstellung von Sulfiden, Nitriden und Carbiden [92], [93], [94], [95]. Resasco et al. setzten auf einem Silikatträger fixiertes Kobaltmolybdat als Katalysator für die Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren ein. Im Gegensatz zu anderen getesteten

Katalysatoren gelang mit einem Kobaltmolybdat-Katalysator in großem Maßstab bei milden Temperaturen und geringem Druck die Abscheidung qualitativ hochwertiger Nanoröhren mit kontrollierbarer Struktur und einer monodispersen Größenverteilung aus CO [96]. Als Kathodenmaterial in Form von Nanostäbchen mit einer Länge von bis zu 10 μm , einem Durchmesser von 50-100 nm und mit einer ausgezeichneten Lithium-Speicherkapazität findet CoMoO_4 in der Elektrochemie bei der Entwicklung von Lithiumionenbatterien Anwendung [97]. Lou et al. nutzten hierbei einen einfachen hydrothermalen Prozess, bei dem sie die Länge und den Durchmesser der CoMoO_4 -Nanostäbchen durch Zugabe von EtOH steuern konnten. Begam et al. stellten sphärische $\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Partikel mit einer Korngröße von 20 nm her, die sie anschließend als Kathodenmaterial in einer Lithiumionenzelle nutzten [98]. Quaternäre nanoskalige Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$ wurden von Sapina et al. synthetisiert, wobei sie eine Gefriertrocknung aus wässriger Lösung mit anschließender thermischer Zersetzung der Vorstufen anwendeten. Die erhaltenen Katalysatoren zeigten bei der oxidativen Dehydrierung von Propan einen Umsatz von bis zu 40 % bei einer Selektivität von 90-40 % [99].

Bei der Synthese von CoMoO_4 wurde von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 mmol, >97 %) ausgegangen, die in 25 ml DEG gelöst wurden (Lösung 1). Zeitgleich wurde eine stöchiometrische Menge $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml demineralisiertem H_2O gelöst (Lösung 2). Die Reaktion fand unter N_2 -Atmosphäre in einem 100 ml Dreihalskolben bei 25 °C statt. Unter heftigem Rühren wurde Lösung 2 schnell zu Lösung 1 gegeben, woraufhin sofort ein voluminöser rötlich blauer Niederschlag zu beobachten war. Zu dieser Suspension wurden 10 ml EtOH zugegeben, um deren Viskosität zu verringern. Das Produkt wurde daraufhin sorgfältig dreimal mit EtOH gewaschen, indem abwechselnd in EtOH resuspendiert und zentrifugiert wurde, um Rückstände der Metallsalze und DEG zu entfernen. Das Resuspendieren wurde in einem Ultraschall-Bad (US) durchgeführt und hatte in den ersten beiden Malen eine Dauer von 4 h. Beim letzten Schritt wurde 12 h im US-Bad resuspendiert. Dabei war zu beobachten, dass im Laufe der US-Behandlung die rötliche Nuance der Verbindung verschwand, und stattdessen ein tiefes Blau zum tragen kam. Eine längere US-Behandlung führte somit zu einer Verbesserung der subjektiv empfundenen Farbeigenschaft. Ein Grund hierfür könnte an der Oberfläche der sphärischen Nanopartikel adsorbiertes DEG sein, das im Laufe von Stunden unter US-Behandlung vermehrt gelöst wird. Eine Oberflächenfunktionalisierung durch organische Moleküle kann die Farbqualität in erheblichem Maß beeinträchtigen [2]. Zuletzt wurde das Produkt in einem Trockenschrank bei 60 °C an Luft getrocknet.

Nach der Synthese wurde die Suspension mittels DLS untersucht, wobei die Probe unter starker Verdünnung in DEG gemessen wurde. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser der Teilchen betrug 78(7) nm. Es konnten keine höheren Teilchengrößen bei dieser Messung ermittelt werden, was auf eine agglomeratfreie Suspension hindeutet. Um die Ergebnisse der DLS zu untermauern, wurde das Produkt mit dem REM untersucht (zur Präparation siehe Kapitel 2.3). Durch das Vermessen von 100 Teilchen wurde ein mittlerer Teilchendurchmesser von 74(7) nm ermittelt; ein Wert, der das Ergebnis der DLS betätigt. Die Verbindung wurde mittels XRD analysiert. Nachdem die Verbindung zunächst nach der Synthese amorph vorlag, konnte Kristallinität durch vierstündiges Erhitzen bei 500 °C an Luft erreicht werden.

Abbildung 3.6.: REM CoMoO₄Abbildung 3.7.: DLS CoMoO₄

Die Probe zeigte nun die charakteristischen Reflexe von CoMoO₄ (ICDD-Referenz 00210868) und lag phasenrein vor. Anhand des Hauptreflexes konnte unter Zuhilfenahme der Scherrer-Formel eine mittlere Kristallitgröße von 66 nm berechnet werden. Erwartungsgemäß liegt der Teilchendurchmesser, der aus dem Pulverdiffraktogramm errechnet wurde, signifikant höher als die Messwerte aus DLS und REM-Untersuchung, was auf einen gewissen Grad an Sinterung der Partikel während der Kalzinierung schließen lässt.

Die Suspensionen der CoMoO₄-Partikel in DEG und EtOH sind über Tage bis einige Wochen hinweg stabil, wobei die Sedimentierung der in DEG suspendierten Partikel deutlich langsamer vonstatten geht als die Sedimentierung der in EtOH suspendierten Partikel, was auf die höhere Koordination und Viskosität des DEG im Vergleich zu EtOH zurückgeführt werden kann. Dies befindet sich in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der DLS-Untersuchung, welche auf keinerlei Agglomeration der Partikel hindeutet.

Durch eine UV-Vis-Messung wurden die farblichen Eigenschaften des CoMoO₄ untersucht. Das Spektrum

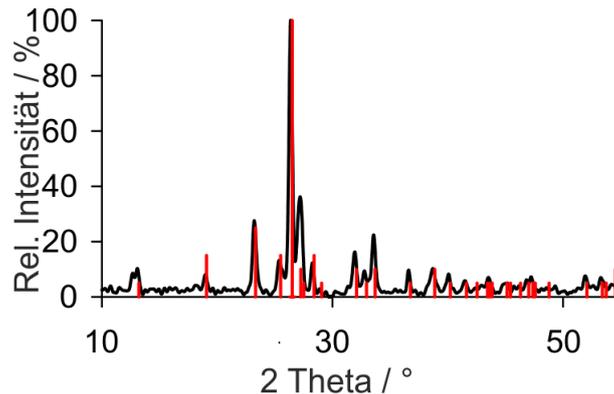
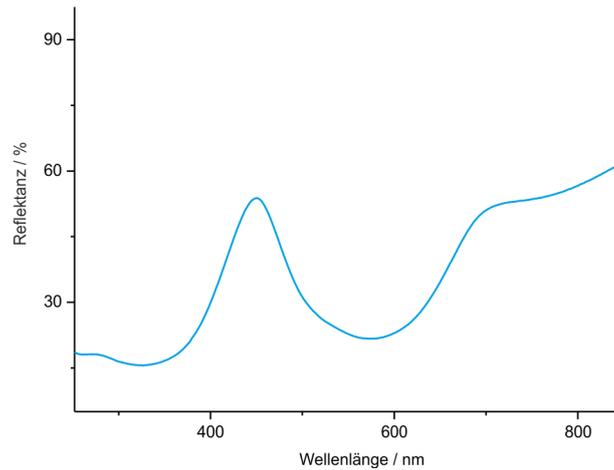


Abbildung 3.8.: XRD CoMoO₄ ICDD-Referenz 0021068

zeigt zwei Reflektionen der pulverförmigen Probe im Bereich von 400-500 nm mit einem Maximum bei 450 nm und im Bereich ab 650 nm bis zum Infrarotbereich. Die Verbindung weist eine tiefblaue Farbe von hoher Brillanz auf. Dies legen auch die steil abfallenden Reflektionskanten und die schmale Reflektion bei 450 nm nahe. Als Ursache für die Farbgebung kommen $d \rightarrow d$ -Übergänge, sowie Elektronenübergänge vom Sauerstoffliganden zum Zentralatom in Frage. Vergleicht man die Absorption des CoMoO₄ mit der Absorption von CoAl₂O₄, einer Verbindung die als Spinell-Typ kristallisiert und die unter dem Namen Thenards Blau bekannt ist, so zeigt sich eine deutliche Ähnlichkeit. Die Farbgebung des amorphen CoMoO₄ ist mit der des kristallinen CoAl₂O₄ hinsichtlich ihrer Brillanz vergleichbar. Dieser Sachverhalt ist etwas überraschend, wenn man bedenkt, dass die Qualität der Farbe von CoAl₂O₄ in hohem Maß von der Kristallinität des Materials abhängt, was auf eine Veränderung der Aufspaltung der d-Orbitale des Co²⁺-Ions durch Korn-/Phasengrenzen, Verunreinigungen oder nichtkristalline Bereiche zurückzuführen ist. Liegen beim CoAl₂O₄ nichtkristalline Bereiche, Nebenphasen wie Co(OH)₂ oder Al(OH)₃ oder innere Oberflächen in Form von Korngrenzen vor, so manifestiert sich dies in geringfügigen Veränderungen von Bindungslängen und -winkeln. Als Folge davon verfügt das CoAl₂O₄ statt einer intensiv blauen Farbe lediglich über eine schwach ausgeprägte rötliche bis grünlich-blaue Farbe [100].

Aufgrund der intensiv blauen Farbe eignet sich das CoMoO₄ für eine Verwendung als Farbstoff mit den Vorteilen, die eine anorganische Verbindung gegenüber organischen Farbstoffen bietet, wie hohe Temperaturbeständigkeit und Inertheit gegenüber UV-Strahlung. Die nanoskaligen Abmessungen der CoMoO₄-Partikel eröffnen die Möglichkeit, aus diesem Farbstoff transparente Schichten zu präparieren, um Oberflächen zu veredeln.

Die katalytischen Eigenschaften der CoMoO₄-Nanopartikel wurden anhand der selektiven Oxidation von *o*-Xylol zu 2-Methylbenzaldehyd untersucht. Die Katalyse wurde durchgeführt, indem das CoMoO₄ als Suspension in EtOH auf einen SiO₂-Träger aufgetragen wurde. Nach Entfernen des EtOH durch Eintrocknen, lag eine dünne Schicht von CoMoO₄ auf dem Trägermaterial vor, das einem O₂ und *o*-Xylol enthaltenden kontinuierlichen N₂-Strom bei 330 °C ausgesetzt wurde. Verwendet wurden hierbei 1 g amorphes CoMoO₄, aufgebracht auf 2 g SiO₂-Matrix. Nach Auswertung der Konzentrationen an verbliebenem *o*-

Abbildung 3.10.: UV-Vis Spektrum CoMoO₄

Xylol, entstandenem 2-Methylbenzaldehyd und der Nebenprodukte, wurde für den CoMoO₄-Katalysator ein Umsatz von 33.2 % und eine Selektivität von 11.3 % ermittelt. Damit weist das CoMoO₄ unter den in dieser Arbeit getesteten Katalysatoren den höchsten Umsatz bei 330 °C auf. In der Gesamtleistung kommt jedoch aus wirtschaftlichen Gründen vor allem die Selektivität zum Tragen. Die Gesamtleistung des CoMoO₄ liegt unter der des in Kapitel 3.4 vorgestellten CuMoO₄-Katalysators, welcher bei gleicher Temperatur ungefähr den halben Umsatz von 15.8 % aufweist, allerdings mit fast sechs mal höherer Selektivität von 64.0 %.

Zusammenfassend konnten Nanopartikel aus CoMoO₄ mit einem Durchmesser von ungefähr 75 nm über eine einfache Polyol-Synthese hergestellt werden. Die Teilchen können in großem Maßstab bereitgestellt werden und liegen in koordinierenden und viskosen Lösungsmitteln als stabile Suspensionen agglomeratfrei vor. Zusammen mit den außergewöhnlichen optischen Eigenschaften der Verbindung, legt dies eine Verwendung als transparentem Farbstoff nahe.

Abbildung 3.9.: CoMoO₄ als Suspension in EtOH

3.3. NiMoO₄

NiMoO₄ ist über eine klassische Festkörperreaktion ausgehend von NiO und MoO₃ bei hoher Temperatur (> 1000 °C) leicht zugänglich. Weitere Verfahren zur Darstellung von NiMoO₄ sind Kopräzipitation aus wässriger Phase mit gelösten Salzen, die Sol-Gel-Methode oder Hochdruck-Verfahren. Von NiMoO₄ sind eine mit α-CoMoO₄ und α-FeMoO₄ isostrukturelle Tieftemperaturphase α-NiMoO₄ und eine Hochtem-

peraturphase β -NiMoO₄ bekannt, die beide unter Normaldruck stabil sind. Die β -Phase entsteht bei Erhitzen der α -Phase über 600 °C und beginnt sich ab 730 °C zu zersetzen [101]. Beim Abkühlen bleibt die β -Phase stabil bis ungefähr 250 °C, wo die Rückumwandlung in die α -Phase einsetzt [102], [103]. Diese Phasenübergänge waren Gegenstand ausführlicher Untersuchungen und sind stark abhängig von den Synthesebedingungen eines NiMoO₄-Festkörpers [104]. Neben der α - und der β -Phase wurde noch ein weniger stabiles Hydrat NiMoO₄·xH₂O beschrieben, dessen Strukturen noch nicht vollständig geklärt sind und das sich bereits bei Temperaturen oberhalb von 200 °C zu zersetzen beginnt [105]. Während beim α -NiMoO₄ das Mo-Ion oktaedrisch koordiniert ist, liegt es beim β -NiMoO₄ in tetraedrischer Geometrie vor. Im Fall von α -NiMoO₄ sind die Oktaeder kantenverknüpft und zu Ketten aufgereiht, während die Tetraeder beim β -NiMoO₄ eckenverknüpft mit vier verschiedenen Ni-Oktaedern vorliegen. Beide Phasen sind monoklin und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Symmetrie durch ihre Raumgruppen, I2/m für α -NiMoO₄ (JCPDS 33-09489) und C2/m für β -NiMoO₄ (JCPDS 45-0142). Die Struktur des α -NiMoO₄ entspricht erwartungsgemäß der Wolframit-Struktur, da das zweiwertige Ni²⁺-Kation einen eher kleinen Ionenradius aufweist (> 0.77 Å) und somit dem Ionenradius von Fe²⁺ und Mn²⁺ nahe kommt. Die endotherme β -NiMoO₄-Phase liegt dagegen in einer Scheelit-Struktur vor, die meist größeren zweiwertigen Kationen wie Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ oder Pb²⁺ aufgrund ihres größeren Ionenradius von mehr als 0.99 Å zu eigen ist [106]. Weiterhin ist noch eine Hochdruckphase NiMoO₄-II bekannt [107].

Ähnlich wie andere Molybdate ist NiMoO₄ von besonderer Bedeutung bei Anwendungen in der Fotolumineszenz, bei der Untersuchung von elektronischen und magnetischen Eigenschaften und in der Katalyse, bspw. der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen [108]. Erste Arbeiten über nanoskaliges NiMoO₄ finden sich bei Pramanik et al., der ausgehend von einfachen Metallsalzen in H₂O und chelatisierenden Reagenzien nach Kalzination Agglomerate erhielt, die nanokristallines NiMoO₄ enthielten [109]. 2006 gelang Shim et al. die Darstellung von nanoskaligen, sphärischen NiMoO₄-Partikeln mit einer mikrowellenunterstützten Synthese bei gleichzeitiger Komplexbildung in wässriger Zitrat-Lösung [110]. Zur Kristallisation war eine Nachbehandlung bei über 300 °C notwendig, was mit zunehmender Temperatur ein Sintern und in der Folge eine Vergrößerung der Primärpartikel bedeutete. Die Herstellung von NiMoO₄-Nanopartikeln auf mechanischem Weg in einem Top-Down-Ansatz wurde von Klissurski et al. durchgeführt [111]. Mit Hilfe einer Kugelmühle gelang es, in einer Festkörperreaktion von NiO und MoO₃, α -NiMoO₄ bei Raumtemperatur und β -NiMoO₄ bei 400 °C herzustellen. Die mechanische Aktivierung der Vorstufen förderte hierbei die Kristallisation der jeweiligen Phasen, die verglichen mit klassischen Festkörpersynthesen von NiMoO₄ bei relativ milden Temperaturen ablief. Moreno et al. synthetisierten nanoskaliges β -NiMoO₄ durch eine Pyrolyse der Acetylacetonate von Ni und Mo mit Harnstoff [112]. Die Hochtemperaturphase erwies sich unter bestimmten Bedingungen als stabil bei Raumtemperatur. Huang et al. stellten mikroskalige α -NiMoO₄-Rhomboeder hydrothermal unter Verwendung einer Mikroemulsion her [113]. Lou et al. gelang die Synthese von NiMoO₄-Nanostäbchen für die Speicherung von Li-Ionen in Li-Ionen-Batterien mit Hilfe einer einfachen hydrothermalen Methode [97].

Die Herstellung von NiMoO₄ verlief über Ni(NO₃)₂·6H₂O und eine stöchiometrische Menge (NH₄)₆Mo₇O₂₄

·4H₂O. Das Ni(NO₃)₂ wurde in einem 100 ml Dreihalskolben unter N₂-Atmosphäre in 25 ml DEG gelöst (Lösung 1). Zusätzlich wurde Me₄NOH·5H₂O (3.0 mmol, >99 %) zu Lösung 1 gegeben, um einen basischen pH-Wert einzustellen. Das (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O wurde in 5 ml demineralisiertem H₂O gelöst (Lösung 2). Unter heftigem Rühren wurde Lösung 2 bei 25 °C schnell zu Lösung 1 gegeben. Daraufhin trat ein voluminöser, hellgrüner Niederschlag auf. 10 ml EtOH wurden zugegeben, um die Viskosität der Suspension zu senken. Das Produkt wurde daraufhin zur Entfernung von Metallsalzen und DEG dreimal sorgfältig gewaschen, indem abwechselnd in EtOH resuspendiert und zentrifugiert wurde. Letztlich wurde das Produkt bei 60 °C an Luft in einem Trockenschrank getrocknet.

Daraufhin erfolgte eine DLS-Messung der Suspension in stark verdünntem DEG, die einen mittleren hydrodynamischen Teilchendurchmesser von 57(4) nm ergab. Das Vorliegen von Agglomeraten in der Suspension konnte aufgrund des Fehlens größerer Messwerte in der Verteilung ausgeschlossen werden. Zur Bestätigung dieser Messergebnisse wurde eine REM-Untersuchung herangezogen (zur Präparation siehe Kapitel 2.3). Das Vermessen von 100 Partikeln ergab einen mittleren Partikeldurchmesser von 55(7) nm. Dieses Ergebnis befindet sich nahezu im Einklang mit dem zuvor erhaltenen Ergebnis der DLS und bestätigt dieses somit.

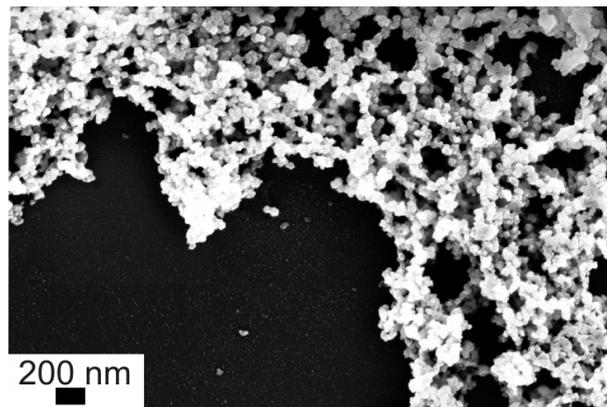


Abbildung 3.11.: REM NiMoO₄

Da das Pulverdiffraktogramm der aus der Synthese erhaltenen Verbindung zeigte, dass diese amorph vorlag, wurde die Verbindung bei 800 °C 24 h lang an Luft erhitzt. Das Pulverdiffraktogramm zeigte daraufhin charakteristische Reflexe, die eine eindeutige Zuordnung des Produkts zu einer NiMoO₄-Phase (ICDD-Referenz 00330948) erlaubten. Es handelt sich dabei um die Tieftemperaturphase α -NiMoO₄. Neben den Reflexen der genannten NiMoO₄-Phase lieferte die XRD-Messung einen Reflex geringerer Intensität, der sich dem Hauptreflex einer weiteren NiMoO₄-Phase (ICDD 00450142) zuordnen ließ, und der im Pulverdiffraktogramm mit einem * gekennzeichnet ist. Der Fremdreflex entspricht dem Hauptreflex des β -NiMoO₄, dessen Entstehung bei Temperaturen oberhalb von 600 °C zu erwarten ist. Durch Kalzinieren bei niedrigerer Temperatur (590 °C und 2 h) konnte dieser Fremdphasenanteil nicht reduziert werden. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass im Temperaturbereich zwischen 548 °C und 590 °C das α -NiMoO₄

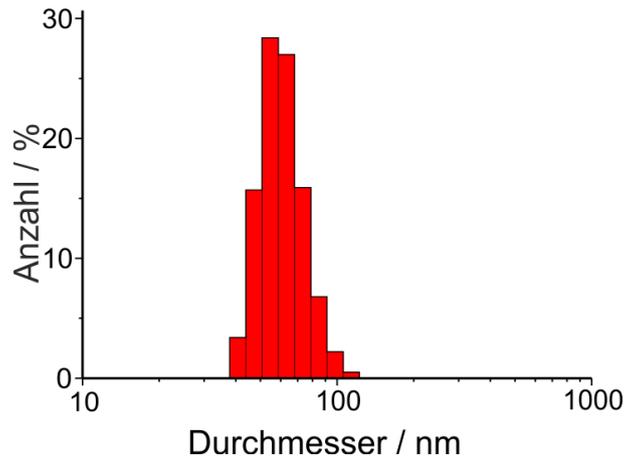


Abbildung 3.12.: DLS NiMoO₄

phasenrein gewonnen werden kann. Darauf deuten die Ergebnisse der DTA/TG-Messung hin (Abbildung 3.15), die einen exothermen Peak bei 548 °C zeigt. Bemerkenswert ist die relativ hohe Temperaturbeständigkeit des Produkts bis über 800 °C. Bei höherer Temperatur beginnt erwartungsgemäß eine Zersetzung der ternären NiMoO₄-Phase in MoO₃. Ein längeres Kalzinieren des Produkts bei 800 °C über 24 h hinaus bewirkte keine Veränderung des Pulverdiffraktogramms. Die Halbwertsbreite des Hauptreflexes der Hauptphase wurde vermessen und zusammen mit dem Streuwinkel in die Scherrer-Gleichung eingesetzt. Dies führte zu einer berechneten mittleren Kristallgröße von 72 nm. Verglichen mit den Ergebnissen der DLS und des REM liegt dieser Wert höher, was auf eine Sinterung der Teilchen durch die Kalzinierung zurückzuführen ist.

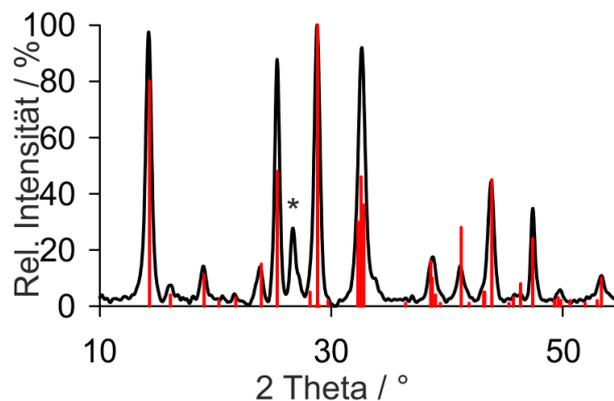


Abbildung 3.13.: XRD NiMoO₄ ICDD-Referenz 00330948

Suspensionen von NiMoO₄ sind in koordinierenden Lösungsmitteln wie EtOH oder DEG über Wochen hinweg stabil, was in Übereinstimmung ist mit dem Ergebnis der DLS-Messung, welche keinerlei Hinweis auf das Vorhandensein von Agglomeraten liefert. Die Stabilität der Suspensionen ist hauptsächlich auf

die nanoskaligen Dimensionen der Partikel zurückzuführen. Daneben verstärkt wahrscheinlich an der Oberfläche der Teilchen haftendes DEG, welches sich auch durch sorgfältiges Waschen nicht entfernen lässt, diesen Effekt.

Um einen Hinweis auf den Kohlenstoffanteil der Teilchen zu erhalten, der entweder aus oberflächengebundenem oder intrinsischem DEG besteht, wurde eine DTA/TG-Messung in Luft angefertigt. Die Probe verliert im Laufe dieser Messung nahezu kontinuierlich ungefähr 25 % ihres Gewichts, wobei sich dieser Prozess im Bereich von 548 °C, wo die exotherme Kristallisation zur α -Phase stattfindet, etwas verstärkt. Die Temperatur, die zur Kristallisation der α -Phase notwendig ist, ist mit 548 °C auffallend hoch und liegt nahe an den 600 °C, die in der Literatur für die Umwandlung zu β -NiMoO₄ angegeben wird [101]. Dies passt zu den Ergebnissen der XRD-Messung, wo eine Temperatur von 800 °C angewendet wurde, um die α -Phase mit einem kleineren Anteil an β -NiMoO₄ zu erhalten.



Abbildung 3.14.: NiMoO₄ als Suspension in EtOH

Während im Temperaturbereich bis ungefähr 100 °C zunächst Reste von EtOH und Wasser verdampfen, handelt es sich bei den übrigen 20 % um DEG-Rückstände aus der Synthese. Es stellt sich die Frage, ob das in einem Partikel enthaltene DEG lediglich auf der Oberfläche gebunden ist, während der Kern aus DEG-freiem NiMoO₄ besteht, oder ob die DEG-Moleküle homogen über das gesamte sphärische Teilchen verteilt sind. In der Literatur findet sich eine Untersuchung zu nanoskaligem Zn₃(PO₄)₃, bei der nach Auswertung von ³¹P- und ¹H-MAS-NMR-Spektren das Modell des homogen in einer Nanokugel verteilten DEG favorisiert wird [114]. Für das Modell des homogen verteilten DEG spricht ebenso die Tatsache, dass bei Temperaturen von 250 °C und darüber, d. h. oberhalb des Siedepunkts von DEG, weiterhin ein nahezu kontinuierlicher Gewichtsverlust auftritt. Im Fall von ausschließlich oberflächengebundenem DEG würde man einen diskreten Temperaturbereich erwarten, in dem das gesamte DEG verdampft. Stattdessen deutet die Messung auf eine Oxidation und kontinuierliches Verbrennen des Kohlenstoffs vom Außenbereich der Nanokugeln bis zum Mittelpunkt hin.

Zur Ermittlung der optischen Eigenschaften des NiMoO₄ wurde mit einer pulverförmigen Probe ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Das Spektrum zeigt eine schwach ausgeprägte Reflektion im Bereich von 450 bis 625 nm mit einem Maximum bei 580 nm und flach abfallenden Reflektionskanten. Als Folge davon stellt das NiMoO₄ nur eine blassgrüne Verbindung dar, und ist deshalb für eine Verwendung als Farbstoff eher ungeeignet. Dass die Verbindung amorph vorliegt, wirkt einer intensiven Farbgebung entgegen, denn nichtkristalline Bereiche beeinflussen die Aufspaltung der d-Orbitale des Ni²⁺-Ions. Neben den d-Orbitalen leisten noch Charge-Transfer-Übergänge vom Sauerstoff zum Molybdän einen Beitrag zur Farbgebung.

Nach der Synthese, nach Waschen und Trocknen liegt das NiMoO₄ nicht als lichtundurchlässiges Pulver

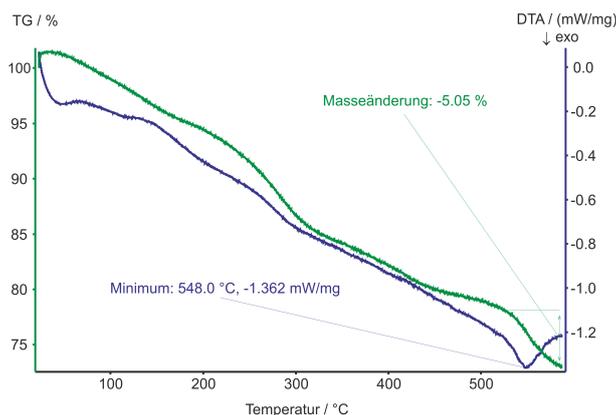


Abbildung 3.15.: DTA/TG NiMoO₄

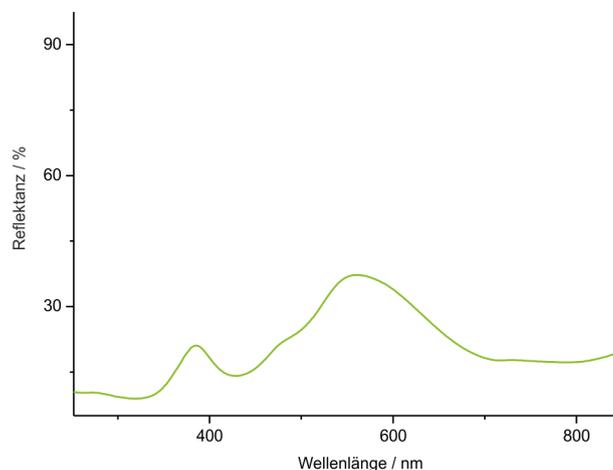


Abbildung 3.16.: UV-Vis Spektrum NiMoO₄

vor, sondern besteht aus transparenten grünen Fragmenten, wie sie auf Abbildung 3.17 zu sehen sind. Auffällig ist die Größe der Fragmente, die trotz einer Höhe von mehr als 0.5 mm noch optisch transparent sind. Diese Eigenschaft konnte auch bei den Synthesen von CuWO₄ und In₂(MoO₄)₃ beobachtet werden. Mit etwas mehr als 50 nm Durchmesser sind die amorphen NiMoO₄-Partikel wesentlich kleiner als die Wellenlänge sichtbaren Lichts. Die Größe der Partikel und die Dicke einer Schicht aufgetragenen Materials stehen in Zusammenhang mit der Eigenschaft, Licht zu transmittieren [115]. An herkömmlichen Bulkpartikeln tritt, verursacht durch ihre Größe, vermehrt diffuse Mehrfachstreuung auf, was eine Transmission sichtbaren Lichts selbst durch dünne Schichten verhindert. Eine optisch transparente Beschichtung einer Oberfläche ist mit Hilfe des NiMoO₄-Nanomaterials somit möglich.

Anhand der selektiven Oxidation von *o*-Xylol zu 2-Methylbenzaldehyd wurden die katalytischen Eigenschaften des NiMoO₄ geprüft. Die Durchführung der Katalyse erfolgte bei 330 °C in einem O₂ und *o*-Xylol enthaltenden kontinuierlichen N₂-Strom auf 2 g eines SiO₂-Trägers, der zuvor mit 1 g der NiMoO₄-

Abbildung 3.17.: Transparente NiMoO₄-Fragmente

Nanoteilchen aus einer Suspension in EtOH beschichtet worden war. Anhand der Konzentrationen von verbliebenem *o*-Xylol, 2-Methylbenzaldehyd und der Nebenprodukte ergab sich für das NiMoO₄ ein Umsatz von 2.3 % und eine Selektivität von 62.2 %. Auffällig ist die sehr hohe Selektivität, die ansonsten nur bei den Tests mit CuMoO₄ als Katalysator erreicht wurde. Allerdings ist der Umsatz derart niedrig, dass das NiMoO₄ zu den leistungsschwächeren Katalysatoren bezogen auf speziell diese Umsetzung gezählt werden muss.

Es konnten nanoskalige, sphärische NiMoO₄-Partikel mit wohldefinierter Morphologie und einheitlicher Größe hergestellt werden, deren Durchmesser bei ca. 55 nm liegt. Die Teilchen können in großem Maßstab bereitgestellt werden und liegen in koordinierenden Lösungsmitteln als stabile Suspensionen agglomeratfrei vor.

3.4. CuMoO₄

In einer klassischen Festkörperreaktion ist CuMoO₄ zugänglich über die Reaktion von CuO mit MoO₃ bei hohen Temperaturen. Daneben ist es möglich, CuMoO₄ durch Kopräzipitation der entsprechenden Metallsalze aus wässriger Lösung zu erhalten. In einem Einkristall liegt das Metallkation umgeben von 6 Sauerstoffatomen in einer verzerrt-oktaedrischen Koordination vor [116], [117]. Das Kristallsystem ist triklin, die Molybdän-Atome sind in Form eines verzerrten Tetraeders von Sauerstoff-Atomen umgeben, und der Strukturtyp ist mit dem von ZnMoO₄ vergleichbar [118]. Eine Hochdruckphase, die bei 900 °C und 60 kbar erhalten wurde, entspricht dem Wolframit-Typ, bei dem die Molybdän-Atome ebenfalls sechsfach koordiniert von Sauerstoff-Atomen umgeben sind. In der Literatur existieren keine Arbeiten zu nanoskaligem CuMoO₄, so dass dieses in der vorliegenden Arbeit erstmalig vorgestellt wird. Mögliche Anwendungen von nanoskaligem CuMoO₄ sind die Katalyse oder die Verwendung als Elektrodenmaterial in Lithiumionenbatterien. In beiden Fällen sind durch die Redoxaktivitäten des Cu²⁺/Cu⁺-Ions und des Mo⁶⁺/Mo⁴⁺-Ions innerhalb des (MoO₄)²⁻-Netzwerks ein positiver Einfluss auf die Leistung zu erwarten. Die Synthese von CuMoO₄ wurde mit Hilfe von Cu(NO₃)₂·2.5H₂O und (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O durchgeführt. Dabei wurde das Cu(NO₃)₂ unter N₂-Atmosphäre in einem 100 ml Dreihalskolben in 25 ml DEG gelöst (Lösung 1) und das (NH₄)₆Mo₇O₂₄ in 5 ml demineralisiertem H₂O (Lösung 2). Unter heftigem

Rühren wurde Lösung 2 bei 25 °C schnell zu Lösung 1 gegeben, woraufhin sofort ein voluminöser grüner Niederschlag auftrat. Die Temperatur wurde auf 40 °C erhöht, um die Reaktion zu vervollständigen und für 5 min unter heftigem Rühren so belassen. Das Produkt wurde sorgfältig durch dreimaliges Resuspendieren in EtOH und Zentrifugieren von Metallsalz- und DEG-Resten befreit. Abschließend wurde das Produkt in einem Trockenschrank bei 60 °C an Luft getrocknet.

Im Anschluss an die Synthese erfolgte die Ermittlung des mittleren hydrodynamischen Teilchendurchmessers anhand einer DLS-Messung, was zu einem Ergebnis von 50(3) nm führte. Für die Messung wurde die Probe stark in DEG verdünnt. Agglomeratbildung konnte hierbei aufgrund des Fehlens größerer Teilchendurchmesser in der Verteilung ausgeschlossen werden. Ergänzend zur DLS wurde das REM für weitergehende Analytik herangezogen. Das Ergebnis von 48(5) nm nach Auszählen von 100 Teilchen bestätigt den Messwert der DLS. Die Abbildung 3.18 zeigt die REM-Untersuchung des CuMoO_4 auf einem Si-Träger aufgetragen als Suspension in EtOH. Aufgrund der niedrigen Viskosität und der geringen Koordination dieses Lösungsmittels liegen hier erwartungsgemäß ausschließlich Agglomerate vor. Zum Vergleich wurde das CuMoO_4 zusätzlich, aufgetragen als Suspension in hochviskosem und stark koordinierendem DEG, auf einem Si-Träger mit dem REM untersucht. Hierbei bestätigte sich der aus der DLS erhaltene Befund, dass die Verbindung agglomeratfrei vorliegt, da die Partikel nach dieser Art von Präparation auf den Aufnahmen isoliert vorliegen. Diese Aufnahmen sind allerdings unter Vorbehalt zu betrachten, da nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, dass es sich bei den Partikeln um Artefakte, verursacht durch bei großer Hitze verdampftes DEG handelt.

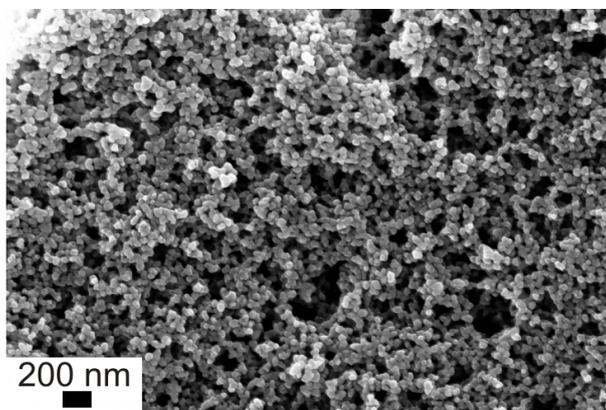
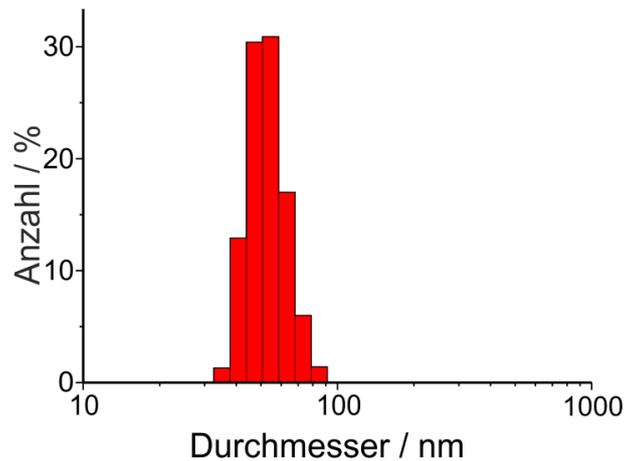
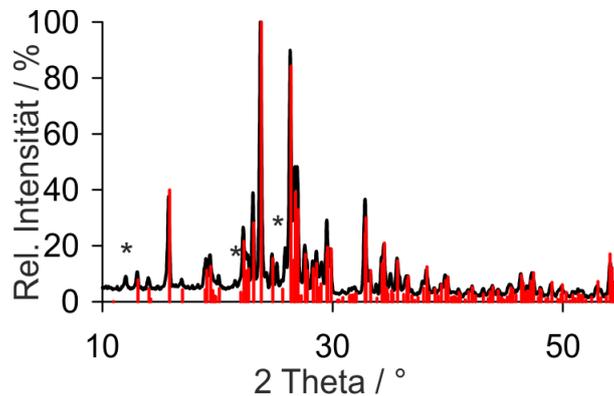


Abbildung 3.18.: REM CuMoO_4

Da das Pulverdiffraktogramm des Produkts nach der Synthese verdeutlichte, dass die Verbindung amorph vorlag, wurde das Produkt bei 600 °C 3 h lang an Luft erhitzt. Danach konnte das kristalline Produkt eindeutig einer CuMoO_4 -Phase (ICDD10851530) zugeordnet werden. Neben dieser Hauptphase wurde noch eine weitere Phase identifiziert, deren Reflexe im Pulverdiffraktogramm mit * gekennzeichnet sind. Diese Fremdphase konnte einer Cu_2MoO_5 -Phase (ICDD 00220607) zugeordnet werden. Eine Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur oder eine längere oder kürzere Dauer beim Kalzinieren brachte keine

Abbildung 3.19.: DLS CuMoO₄

Verringerung des Fremdphasenanteils. Ausgehend vom Hauptreflex der Hauptphase konnte mit Hilfe der Scherrer-Gleichung eine mittlere Kristallit-Größe von 69 nm berechnet werden. Die Abweichung der mittleren Kristallit-Größe von den Ergebnissen der DLS und der REM-Untersuchung beruht auf einer Sinterung der Teilchen während des Erhitzens.

Abbildung 3.20.: XRD CuMoO₄ ICDD-Referenz 10851530

Die Suspension ist in schwach koordinierenden Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität wie EtOH über Tage hinweg stabil, bevor sich ein Sedimentieren der Partikel manifestiert. In stark koordinierenden und hochviskosen Lösungsmitteln, wie z. B. DEG, verlängert sich dieser Prozess um ein Vielfaches bis auf einige Wochen oder Monate. Dieser Befund liefert einen weiteren Hinweis auf den bereits bezüglich der REM-Aufnahmen und der DLS-Untersuchungen erwähnten geringen bis nicht vorhandenen Agglomerationsgrad der Teilchen. Die Stabilität der amorphen Partikel in DEG wird vermutlich zusätzlich begünstigt durch an der Partikeloberfläche haftendes DEG, welches sich auch durch sorgfältiges Waschen laut DTA/TG-Untersuchungen nicht vollständig entfernen lässt. Nachdem die Partikel nach einigen Wochen sedimentiert

sind, lassen sie sich beliebig oft durch eine kurze Ultraschallbehandlung erneut resuspendieren, d. h. auch nach Wochen tritt keine Agglomeration auf.

Die Herstellung einer mit EtOH/DEG vergleichbar stabilen Suspension in H₂O gelingt nicht, da die CuMoO₄-Partikel aufgrund der niedrigen Viskosität und der sehr schwachen bis nicht vorhandenen Koordination der H₂O-Moleküle am CuMoO₄ agglomerieren, was sich in einer flockigen, inhomogenen Suspension in diesem Lösungsmittel niederschlägt. Abbildung 3.21 zeigt eine Aufnahme des CuMoO₄ in EtOH nach einer Behandlung durch einen Ultraschallstab von 10 min.



Abbildung 3.21.: CuMoO₄ (unmittelbar nach der Synthese) als Suspension in EtOH



Abbildung 3.22.: CuMoO₄ nach Kalzinieren als Suspension in EtOH

Nach dem Kalzinieren ist das Produkt weiterhin gut resuspendierbar. Nach Behandlung von 10 min mit einem Ultraschallstab erhält man stabile Suspensionen in DEG oder EtOH. Was die Stabilität dieser Suspensionen in DEG, EtOH und H₂O anbetrifft, so gilt auch hier das bereits bei der amorphen Verbindung Erwähnte.

Um die Probe weiter zu charakterisieren wurde eine DTA/TG-Messung in einem kontinuierlichen N₂-Strom durchgeführt. Dabei wird ersichtlich, dass die Probe bis zu einer Temperatur von 320 °C mehr als 20 % an Gewicht verliert. Dieser Gewichtsverlust ist zu Anfang auf den Verlust von oberflächengebundenem H₂O und EtOH zurückzuführen. Im späteren Verlauf kommt es zum Verlust von oberflächengebundenem und intrinsischem DEG. Die Messung zeigt, dass der H₂O-, EtOH- und DEG-Anteil der Verbindung vergleichsweise hoch ist. Man erkennt ein Abflachen der Steigung bei einer Temperatur von 246 °C, was dem Siedepunkt von DEG entspricht. Somit besteht eine Möglichkeit darin, dass der größte Teil des Gewichtsverlusts auf dem Entfernen von ungewöhnlich stark in der Verbindung gebundenem H₂O oder EtOH beruht, dass also bspw. ein Hydrat vorliegt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Summenformel der amorphen Verbindung nicht dem kristallinen CuMoO₄ entspricht, das nach Kalzinieren über eine XRD-Messung identifiziert wurde, sondern dass z. B. ein Hydroxid des CuMoO₄ vorliegt, wie es in diesem Abschnitt weiter unten beschrieben wird.

Die Messkurve zeigt einen ausgeprägten exothermen Peak bei 330 °C, der auf die Kristallisation der

CuMoO₄-Phase zurückzuführen ist. Während dieser Umwandlung verliert die Probe 3.7 % an Gewicht. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um intrinsisch vorhandenes DEG, das während der Kristallisation freigesetzt wird. Die Freisetzung von Kristallwasser bei einer derart hohen Temperatur ist vergleichsweise unwahrscheinlich. Ein weiterer schwach ausgeprägter exothermer Peak liegt bei 182 °C vor. In der Literatur konnte keine Phase gefunden werden, die bei dieser Temperatur bereits kristallisiert. Auch führten Kristallisationsversuche der amorphen Verbindung in DEG bis zu einer Temperatur von 246 °C nicht zur Bildung einer kristallinen Phase. Möglicherweise findet bei dieser Temperatur eine Änderung der Summenformel statt, z. B. von einem amorphen Hydroxid zu einer anderen amorphen CuMoO₄-Verbindung, was den starken Gewichtsverlust von 12.8 % an dieser Stelle erklären würde.

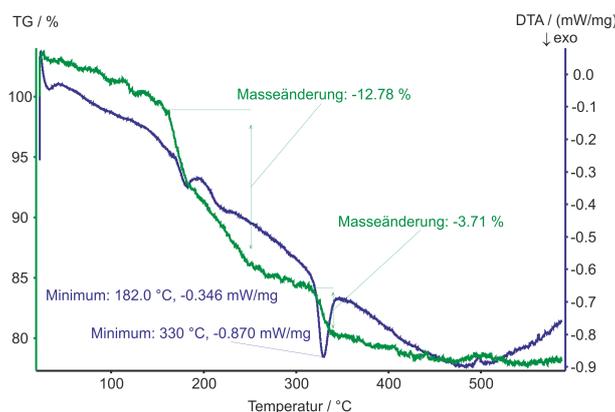


Abbildung 3.23.: DTA/TG CuMoO₄

Um die optischen Eigenschaften des CuMoO₄ herauszustellen, wurde eine UV-Vis-Messung an der pulverförmigen Verbindung durchgeführt. Abbildung 3.24 zeigt eine Absorption des CuMoO₄ über einen weiten Bereich des sichtbaren Spektrums mit einem Minimum bei 540 nm, die die blassgrüne Farbe der Verbindung bestätigt, der es an farblicher Brillanz mangelt, und die deshalb für eine Verwendung als Farbstoff weniger geeignet erscheint. Der Ursprung der Farbe kann sowohl von $d \rightarrow d$ -Übergängen, als auch von Ligand-zu-Metall Charge-Transfer-Übergängen herrühren. Die schwach ausgeprägte Farbe lässt sich durch den amorphen Zustand der Verbindung erklären, denn im Fall von $d \rightarrow d$ -Übergängen ist die Kristallinität des Materials für die Farbgebung von ausschlaggebender Bedeutung, da alle Arten von Gitterdefekten, wie z. B. Korn- oder Phasengrenzen, nichtkristalline Bereiche, Hydroxid-Verunreinigungen oder Fehlstellen, unmittelbar die energetische Aufspaltung der d -Orbitale beeinflussen [2]. Speziell bei dieser Verbindung sind Verunreinigungen durch Hydroxid wahrscheinlich, da es leicht gelingt, in einer Lösung von DEG/H₂O bei weniger als 100 °C eine Hydroxid-haltige Kupfer-Molybdän-Oxid-Phase zu kristallisieren, was im Laufe des Kapitels noch diskutiert wird.

Da die Verbindung CuMoO₄ zwei redoxaktive Ionen beinhaltet, war es nahe liegend, sie auf ihre katalytischen Eigenschaften hin zu prüfen. Ausgewählt wurde hierfür die selektive Oxidation von *o*-Xylol zu 2-Methylbenzaldehyd, eine Reaktion, die von maßgeblicher Bedeutung für industrielle Anwendungen ist,

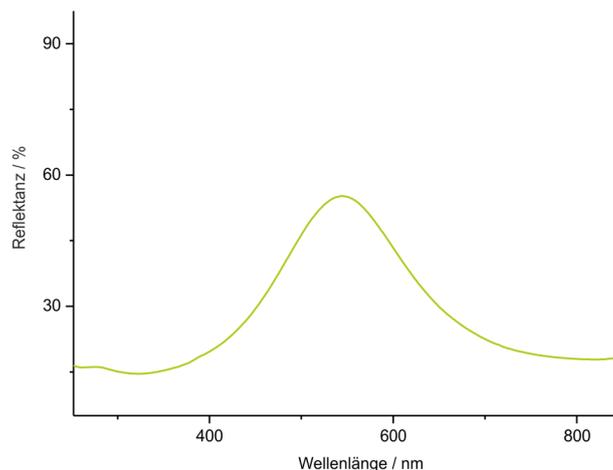


Abbildung 3.24.: UV-Vis Spektrum CuMoO₄

worauf in Kapitel 3.8 detailliert eingegangen wird. Prinzipiell ist für die Verwendung von Nanopartikeln im Bereich der Katalyse eine verbesserte Leistung im Vergleich zum entsprechenden Bulk zu erwarten, da die Anzahl von Kontaktstellen mit niedriger Koordination, an denen sich der Übergangszustand im Laufe der Katalyse etablieren kann, bei Nanomaterialien zunimmt. Veranschaulichen kann man sich dies, wenn man sich die Kontaktstellen näherungsweise als Kugeln vorstellt. Entspricht die Anordnung dieser Kugeln bspw. einer hexagonal dichtesten Kugelpackung, so erreichen die Kugeln im Innern eines Festkörpers die maximale Koordinationszahl von 12 und eine Reaktion an diesen Stellen ist nicht möglich. An der Oberfläche eines Festkörpers ist die Koordinationszahl geringer und kann im gewählten Beispiel ein Minimum von 3 erreichen. Bei Nanomaterialien ist die Anzahl der Kugeln im Bereich der Oberfläche im Verhältnis zur Gesamtzahl der Kugeln deutlich höher als beim konventionellen Bulk-Material. Man kann allerdings nicht grundsätzlich von einer verbesserten Leistung bei Nanomaterialien ausgehen, da weitere Faktoren, wie z. B. Kristallinität, Verunreinigungen oder Fehlstellen, bei der Katalyse eine Rolle spielen. Die selektive Oxidation von *o*-Xylol wurde durchgeführt, indem die CuMoO₄-Nanopartikel zunächst als Suspension in EtOH auf eine SiO₂-Matrix aufgebracht wurden. Nach Verdunsten des EtOH entstand ein mit CuMoO₄-Nanoteilchen dünn beschichteter SiO₂-Träger, der einem O₂ und *o*-Xylol enthaltenden kontinuierlichen N₂-Strom bei 330 °C ausgesetzt wurde. Verwendet wurden hierbei 1 g amorphes CuMoO₄, aufgebracht auf 2 g SiO₂-Matrix. Die Konzentrationen von verbleibendem *o*-Xylol und entstandenem 2-Methylbenzaldehyd, sowie entstandener Nebenprodukte wurden protokolliert. Es ergab sich für CuMoO₄ ein moderater Umsatz von 15.8 % bei einer hohen Selektivität von 64.0 %. Wird die Temperatur der Umsetzung von 330 °C auf 380 °C erhöht, dann steigt der Umsatz auf 44 % bei gleichzeitiger Verringerung der Selektivität auf 33 %. Verglichen mit den anderen in dieser Arbeit getesteten Katalysatoren ist 64 % die bei 330 °C höchste erreichte Selektivität, und lediglich CoMoO₄ weist einen höheren Umsatz von 33.2 % bei 330 °C auf. Allerdings liegen Umsatz und Selektivität noch unterhalb der Leistung des zum heutigen Zeitpunkt in der Industrie verwendeten Standardkatalysators. Das CuMoO₄ stellt den

vielversprechendsten Katalysator für die Gewinnung von 2-Methylbenzaldehyd innerhalb dieser Arbeit dar, mit der Möglichkeit, sich durch Weiterentwicklung dem etablierten industriellen Standardkatalysator bezüglich Umsatz und Selektivität weiter anzunähern.

Um festzustellen, wie sich die CuMoO₄-Nanopartikel während der Katalyse auf der SiO₂-Matrix verändern, wurde das Trägermaterial vor und nach Durchführung der Katalyse elektronenmikroskopisch untersucht. Die Abbildungen 3.25 und 3.26 zeigen den Träger vor Auftragung der Nanoteilchen. Man erkennt neben glatten Flächen eine zum großen Teil willkürlich ausgeprägte Morphologie. Vermutlich wirken diese Unebenheiten der katalytischen Leistung des Nanomaterials entgegen. Eine Verbesserung würde die zukünftige Verwendung einer Matrix mit einer gut definierten glatten Oberfläche darstellen.

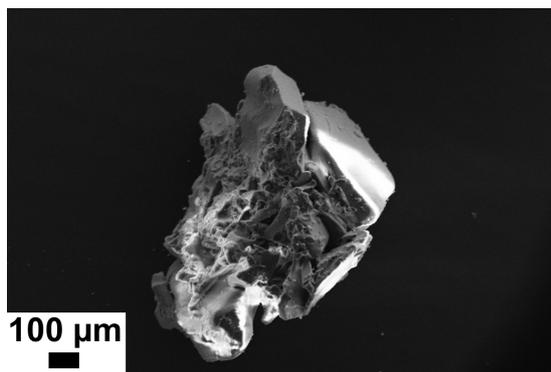


Abbildung 3.25.: SiO₂-Träger

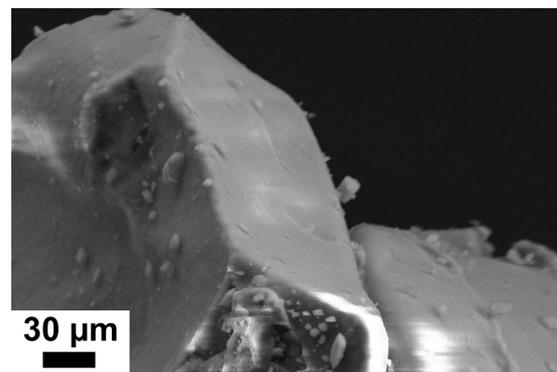


Abbildung 3.26.: SiO₂-Träger (vergrößert)

In den Abbildungen 3.27 und 3.28 ist zu erkennen, wie die CuMoO₄-Nanopartikel nach der Auftragung auf der Matrix fixiert sind. Sie lagern sich in Form einer Schicht von ca. 1 μm Tiefe auf dem Material ab, und man erkennt, dass die Teilchen als Agglomerate, bestehend aus gut definierten, nanoskaligen, kugelförmigen Partikeln mit dazwischen liegenden nanoskaligen Poren, vorliegen. Dies entspricht dem Zustand, der für eine leistungsfähige Katalyse angestrebt wird, da zu erwarten ist, dass die Edukte während der Katalyse in die Poren eindringen und der Umsatz durch das vergrößerte Angebot an Katalysatoroberfläche steigt.

Die Untersuchung nach durchgeführter Katalyse ergab jedoch, dass sich der Zustand des Katalysators deutlich verändert. Abbildung 3.29 zeigt die Schicht aus Katalysatormaterial, nachdem dieses im N₂/Edukt-Strom einer Temperatur von 330 °C ausgesetzt war. Bei dieser Vergrößerung sieht die Schicht verglichen mit Abbildung 3.27 noch unverändert aus, aber auf Abbildung 3.30 ist im nanoskaligen Bereich eine Kristallisation der Nanopartikel zu großen CuMoO₄-Kristallen zu erkennen, deren Ausmaße im Bereich mehrerer hundert nm liegen. Dieser Sachverhalt hebt in diesem speziellen Fall den besonderen Vorteil einer vergrößerten Katalysatoroberfläche auf.

Zur Bestätigung, dass es sich bei den beobachteten Kristallen um das zuvor nanoskalige, amorphe CuMoO₄ handelt, wurde eine EDX-Messung an einem der Kristalle durchgeführt. Die gefundenen Gewichtsanteile an Cu und Mo sind in Abbildung 3.31 und Tabelle 3.1 zusammengestellt. Neben dem

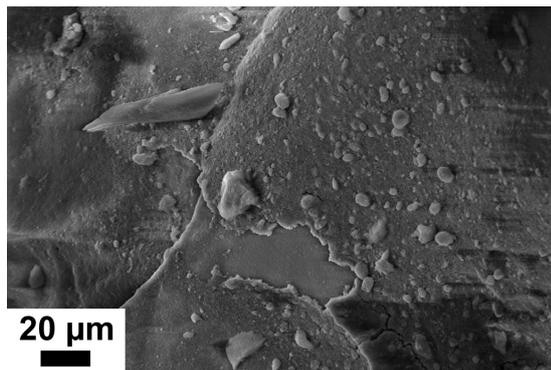


Abbildung 3.27.: CuMoO₄-Nanopartikel auf SiO₂-Träger

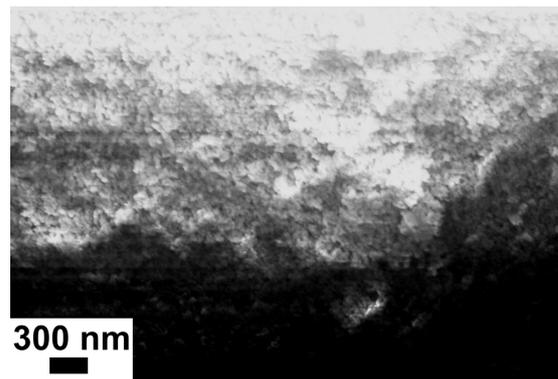


Abbildung 3.28.: CuMoO₄-Nanopartikel auf SiO₂-Träger (vergrößert)

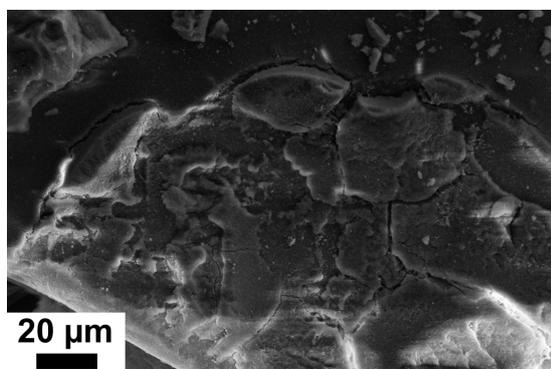


Abbildung 3.29.: CuMoO₄ auf SiO₂-Träger nach Katalyse

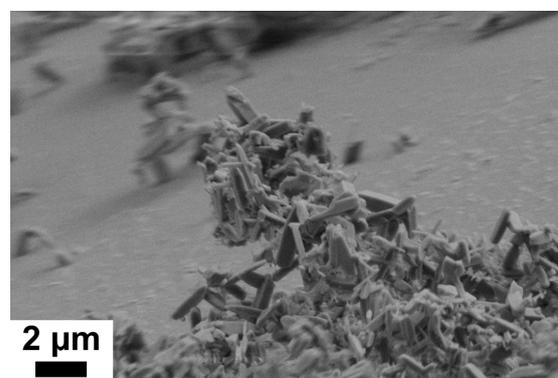
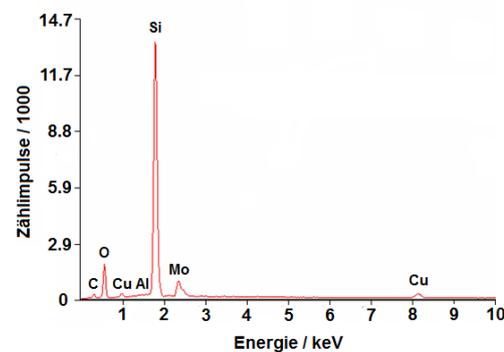


Abbildung 3.30.: CuMoO₄-Kristalle auf SiO₂-Träger nach Katalyse (vergrößert)

erwarteten deutlichen Anteil an Cu und Mo finden sich C, der vermutlich von der Probenpräparation auf Graphit und teilweise von dem umgesetzten organischen Material herrührt, die Bestandteile des SiO₂-Trägermaterials und Spuren von Al, die von der Probenpräparation auf Al stammen. Die gefundenen Gewichtsanteile an Cu und Mo weisen auf eine Phase hin, die Cu und Mo in einem Verhältnis von nahezu 1:1 enthält. Bei einer Vergleichsmessung des unbeladenen Trägers wurde erwartungsgemäß kein Cu- oder Mo-Anteil gefunden.

Die Ergebnisse zeigen, dass der hier vorgestellte CuMoO₄-Katalysator bereits eine gute Leistung bei der Umsetzung von *o*-Xylol aufweist. Sie weisen allerdings auch darauf hin, dass die Leistung unter den speziellen Bedingungen aus den genannten Gründen abgeschwächt wird. Wenn es gelingt, die nanoskaligen Eigenschaften während der gesamten Dauer der Synthese zu erhalten, ist eine weitere Verbesserung zu erwarten.

Element	Gewicht/%	Anzahl Atome/%
C K	13.07	22.43
O K	36.31	46.76
Al K	0.31	0.23
Si K	36.89	27.06
Mo L	7.55	1.62
Cu K	5.88	1.91

Tabelle 3.1.: EDX CuMoO₄Abbildung 3.31.: EDX CuMoO₄

Es gelang durch Aufarbeitung des amorphen CuMoO₄, eine Phase der Zusammensetzung Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ herzustellen, die unter dem Namen Lindgrenit bekannt ist. Dazu wurde das CuMoO₄ zunächst durch die oben beschriebene Synthese bereitgestellt. Allerdings wurde die Verbindung nicht getrocknet, sondern anschließend in 50 ml DEG/H₂O (Verhältnis 1:1) resuspendiert. Der pH-Wert wurde mit Hilfe von HCl und Me₄NOH auf 4.5 eingestellt.

Auf die Verwendung von NaOH wurde verzichtet, da Alkalimetall-Ionen potentielle Katalysatorgifte darstellen, und die Verbindung für einen katalytischen Test hergestellt wurde. Die Suspension wurde für 30 min bei 95 °C einer Mikrowellenbehandlung ausgesetzt, wobei sich die grüne Farbe nach 5 min aufzuhellen begann, bis sie schließlich nach 30 min ein blasses Gelb annahm. Danach wurde das Produkt sorgfältig mit EtOH gewaschen und als Suspension in EtOH auf einen in Abbildung ?? gezeigten Cordierit-Träger aufgebracht. Cordierit ist ein Standardmaterial für katalytische Tests in der Automobilindustrie und hat die Summenformel Mg₂Al₄Si₅O₁₈. Der mit 1g Katalysator beschichtete Träger wurde für 1 h bei 400 °C an Luft erhitzt. Die Ergebnisse für die katalytische Umsetzung von *o*-Xylol sind 5 % Umsatz und eine

Selektivität von 65 % bei einer Temperatur von 330 °C und 75 % Umsatz und eine Selektivität von 65 % bei einer Temperatur von 380 °C. Man erkennt, wie sich der Umsatz durch Temperaturerhöhung steigern lässt bei gleichzeitiger Verringerung der Selektivität.



Abbildung 3.33.: REM Lindgrenit

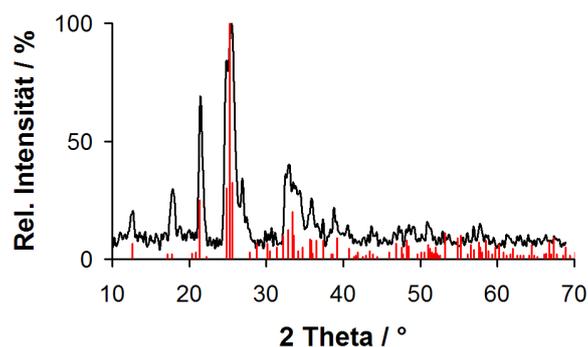


Abbildung 3.34.: XRD Lindgrenit ICDD-Referenz 0036405

Die Abbildungen 3.34 und 3.35 zeigen die charakteristischen Reflexe des Lindgrenits und die dazugehörige DLS-Messung. Bemerkenswert ist, dass man eine Hydroxid-haltige Phase erhält trotz des leicht sauren pH-Werts von 4.5. Erhöht man die Temperatur während der Mikrowellenbehandlung bis zum Siedepunkt von ca. 107 °C, so erhält man nach 30 min die Beimischung einer Phase mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Es gelang allerdings noch nicht, diese phasenrein zu erhalten.

Erstmalig konnten durch die hier vorgestellte Synthese sphärische, nanoskalige CuMoO_4 -Partikel agglomeratfrei für Anwendungen in der Katalyse oder als Farbstoff bereitgestellt werden. Die Partikel sind über eine Polyol-vermittelte Synthese mit geringem Aufwand an Kosten und Material in großem Maßstab zugänglich und reproduzierbar. Die Teilchen haben einen Durchmesser von ungefähr 50 nm und liegen in EtOH und DEG als stabile Suspensionen vor.

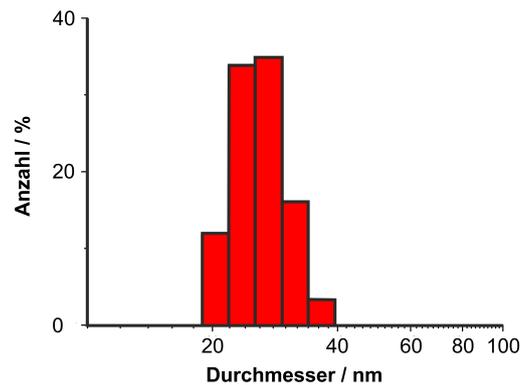


Abbildung 3.35.: DLS Lindgrenit

3.5. CuWO₄

Zur Darstellung nanoskaliger Partikel aus CuWO₄ finden sich in der Literatur keine Arbeiten. Es existiert allerdings ein Artikel von Fu et al., der die Präparation von Schichten aus nanokristallinem CuWO₄ durch Besputtern mit Hilfe von Radiowellen behandelt, die eine mögliche Anwendung als Kathode für eine Lithiumionenbatterie haben [119]. Neben einer Anwendung als intensiv grün gefärbtem transparentem Farbstoff, kann das CuWO₄ aufgrund der Redoxaktivitäten des Cu²⁺/Cu⁺-Ions und des W⁶⁺/W⁴⁺-Ions innerhalb des (WO₄)²⁻-Polyanions für katalytische Zwecke eingesetzt werden.

Zur Herstellung von CuWO₄ wurde Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (1.8 mmol, >99 %) in einem 100 ml Dreihalskolben unter einem konstanten N₂-Strom in 25 ml DEG gelöst (Lösung 1). Daneben wurde eine stöchiometrische Menge Na₂WO₄·2H₂O (1.8 mmol, >99 %) in 1 ml demineralisiertem H₂O gelöst (Lösung 2). Nach schneller Zugabe von Lösung 2 zu Lösung 1 unter heftigem Rühren und bei 25 °C erfolgte die spontane Bildung eines dunkelgrünen voluminösen Niederschlags. Das Produkt wurde gereinigt, indem dreimal abwechselnd in EtOH resuspendiert und zentrifugiert wurde. Zusätzlich waren hier ein zweifaches Waschen und Zentrifugieren mit demineralisiertem H₂O notwendig, da eine XRD des kalzinierten Produkts Reste von Na₂WO₄ zeigte. Das Produkt wurde anschließend bei 60 °C an Luft getrocknet.

Eine DLS-Untersuchung der stark in DEG verdünnten Suspension lieferte einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 26(2) nm. Das Vorhandensein von agglomerierten Partikeln konnte aufgrund fehlender höherer Teilchengrößen in der Verteilung ausgeschlossen werden. Die mit Hilfe der DLS gewonnenen Erkenntnisse wurden durch eine REM-Untersuchung ergänzt und bestätigt. Diese lieferte nach Vermessen von 100 Partikeln einen mittleren Teilchendurchmesser von 26(4) nm.

Um das Produkt eindeutig einer Verbindung zuzuordnen, wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt. Das Produkt lag nach der Synthese zunächst amorph vor, konnte aber durch vierstündiges Erhitzen bei 500 °C an Luft kristallisiert werden. Anhand der charakteristischen Reflexe des Pulverdiffraktogramms erfolgte eine eindeutige Zuordnung der phasenreinen Verbindung zu einer CuWO₄-Phase (ICDD 10880269).

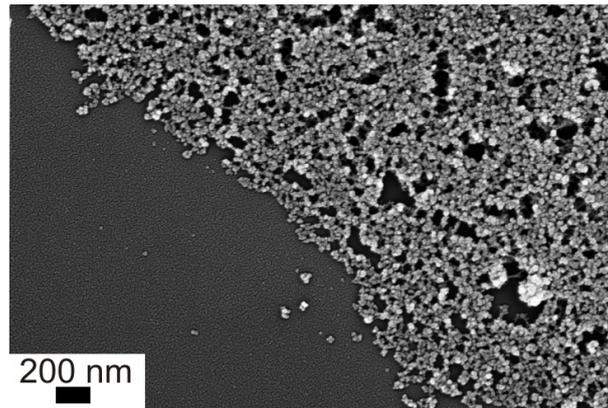


Abbildung 3.36.: REM CuWO₄

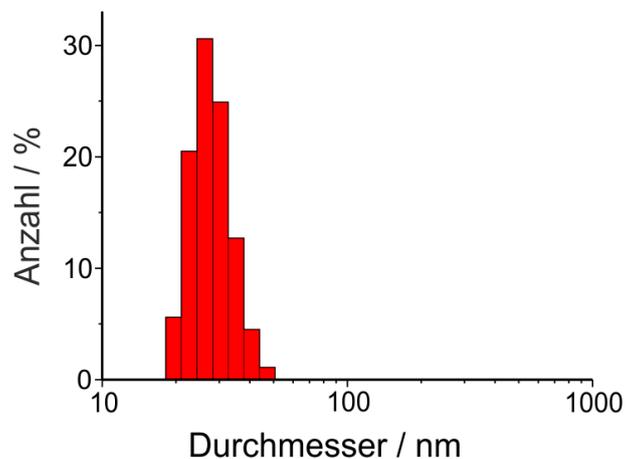
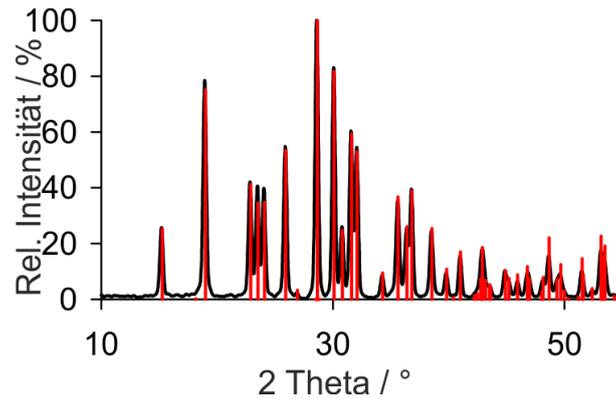


Abbildung 3.37.: DLS CuWO₄

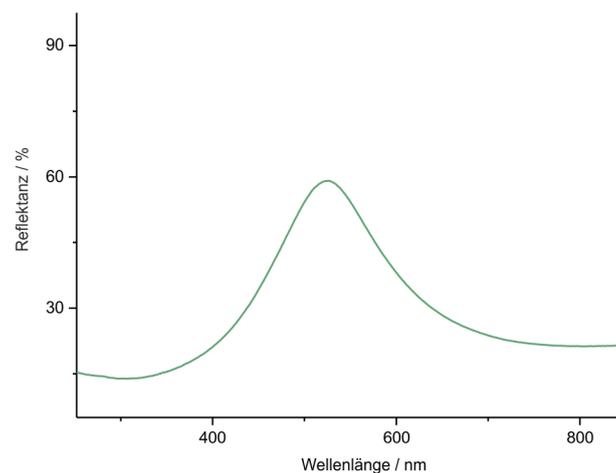
Mit Hilfe des Hauptreflexes und der Scherrer-Gleichung wurde eine mittlere Kristallitgröße von 43 nm berechnet. Der Wert liegt über den Messergebnissen der DLS und deren REM, was einer Sinterung der Teilchen während des Erhitzens zuzuschreiben ist.

Die Suspensionen der CuWO₄-Nanopartikel in DEG und EtOH sind im Rahmen einiger Tage bis Wochen stabil, d. h. ein Sedimentieren der Teilchen ist erst nach diesem Zeitraum zu beobachten. Erwartungsgemäß ist aufgrund der höheren Viskosität und der stärkeren Koordinationsfähigkeit des DEG verglichen mit EtOH hier ein schnelleres Absinken der Partikel in EtOH zu beobachten als in DEG. Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse der DLS-Messung bezüglich des niedrigen Agglomerationsgrads der Nanoteilchen. In schwach koordinierendem H₂O erhält man hingegen keine stabilen Suspensionen. Stattdessen ist eine spontane Agglomeratbildung in Form eines flockigen Niederschlags zu beobachten. Abbildung 3.40 zeigt eine Aufnahme der amorphen CuWO₄-Nanopartikel als Suspension in EtOH.

Anhand einer pulverförmigen Probe wurde ein UV-Vis-Spektrum des CuWO₄ aufgenommen, welches eine

Abbildung 3.38.: XRD CuWO₄ ICDD-Referenz 10880269

Reflektion im Bereich von 425-625 nm mit einem Maximum bei 525 nm und steil abfallenden Absorptionskanten aufweist. Die Reflektion ist schmaler als bspw. die Reflektion des CuMoO₄, was zu verbesserten farblichen Eigenschaften des CuWO₄ führt. Die Farbe ist geprägt durch ein tiefes sattes Grün, was Möglichkeiten für eine Verwendung als Farbstoff eröffnet. Die Herkunft der Farbe ist auf $d \rightarrow d$ - oder Ligand-zu-Metall Charge-Transfer-Übergänge zurückzuführen. In Anbetracht der Tatsache, dass die Verbindung amorph vorliegt, ist die Brillianz der Farbe ungewöhnlich, da $d \rightarrow d$ -Elektronenübergänge maßgeblich von der Kristallinität des Materials beeinflusst werden. Nichtkristalline Bereiche verändern die Aufspaltung der d -Orbitale und somit die entstehende Farbe. Wenn auch eine Fernordnung aufgrund der am amorphen CuWO₄ durchgeführten XRD-Untersuchung ausgeschlossen werden kann, so ist es doch immerhin möglich, dass eine bestehende Nahordnung zur Entstehung der Farbe beiträgt.

Abbildung 3.39.: UV-Vis Spektrum CuWO₄

Aufgrund des geringen Durchmessers der Teilchen gelingt es zudem, wie bei NiMoO₄ und In₂(MoO₄)₃ transparente Fragmente zu gewinnen, die bezüglich ihres Aussehens grünem Glas ähneln. Die CuWO₄-

Nanoteilchen sind mit einem Durchmesser von lediglich 26 nm die kleinsten in dieser Arbeit synthetisierten Partikel, was einer Lichtdurchlässigkeit entgegenkommt, da eine geringe Größe deutlich unterhalb der Wellenlänge sichtbaren Lichts (380-780 nm) die diffuse Mehrfachstreuung an den Teilchen minimiert.

Mit Hilfe der CuWO_4 -Nanoteilchen ist somit die Bedeckung einer Oberfläche mit einer für einen Teil des sichtbaren Lichts durchlässigen grünen Schicht möglich. In der hier beschriebenen Synthese werden erstmalig nanoskalige CuWO_4 -Teilchen vorgestellt. Die Partikel sind sphärisch, von einheitlicher Morphologie und frei von Agglomeraten. Darüber hinaus weisen sie einen auch für Nanomaterialien eher kleinen Durchmesser von 26 nm auf. Die potentiellen Anwendungen reichen von einer Verwendung als grünem Farbstoff über Katalyse bis hin zur Herstellung transparenter Schichten.



Abbildung 3.40.: CuWO_4 als Suspension in EtOH

3.6. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ und $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Eu}$

Von $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ ist nur eine Phase bekannt und diese entspricht dem $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Typ. Auf die Eigenschaften der $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Struktur wird in Kapitel 3.9 bei der Besprechung der fotokatalytischen Eigenschaften von amorphem und kristallinem $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ näher eingegangen. Untersuchungen an Einkristallen zeigten, dass die $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Phase monoklin ist mit der Raumgruppe $P21/a$ [120], [121]. Trotz eines beträchtlichen Unterschieds zwischen dem Ionenradius von Fe^{3+} (0.67 Å) und In^{3+} (0.92 Å) weisen diese Messungen darauf hin, dass die $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Phase isostrukturell mit $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ist. In der Literatur gibt es keine Arbeiten zu nanoskaligem $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$. In den letzten Jahren wurde verstärkt an Verbindungen vom $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Typ, u. a. auch an $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ geforscht, um diese als Ionenleiter zur Übertragung von trivalenten Kationen, wie z. B. Al^{3+} einzusetzen [122].

Die Synthese von $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ verlief über $\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (4.5 mmol, 99.99 %) und eine stöchiometrische Menge $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol, >99 %). Das InCl_3 wurde in einem 100 ml Dreihalskolben unter einem konstanten N_2 -Strom in 50 ml DEG gelöst (Lösung 1). Das $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde in 10 ml demineralisiertem H_2O gelöst (Lösung 2). Darüber hinaus wurde KOH (2.1 mmol, 99 %) zu Lösung 2 zugegeben, um den pH-Wert alkalisch zu machen. Lösung 2 wurde daraufhin schnell bei 25 °C und unter heftigem Rühren zu Lösung 1 gegeben. Infolgedessen wurde die Bildung eines farblosen, voluminösen Präzipitats beobachtet. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde die Suspension auf 40 °C erwärmt und für 5 min unter heftigem Rühren belassen. Das Produkt wurde dreimal abwechselnd in EtOH resuspendiert und zentrifugiert, um Rückstände von Metallsalzen und DEG zu entfernen. Anschließend

wurde das Produkt bei 60 °C in einem Trockenschrank an Luft getrocknet.

Um $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ zu erhalten, wurden 5 mol-% $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, >99.99 %) zusammen mit $\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu Lösung 1 gegeben. Ansonsten wurde wie oben beschrieben vorgegangen.

Eine DLS-Messung nach der Synthese, bei der die Suspension stark verdünnt in DEG gemessen wurde, ergab einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser der Teilchen von 44(3) nm. Aus der Verteilung der DLS-Messung wurde ersichtlich, dass die Suspension frei von Agglomeraten vorlag. Zur Ergänzung der mit Hilfe der DLS erhaltenen Messwerte, wurde eine REM-Untersuchung durchgeführt. Das Vermessen von 100 Teilchen ergab einen mittleren Teilchendurchmesser von 35(6) nm. Somit bestätigen die Ergebnisse der REM-Untersuchung die Ergebnisse der DLS.

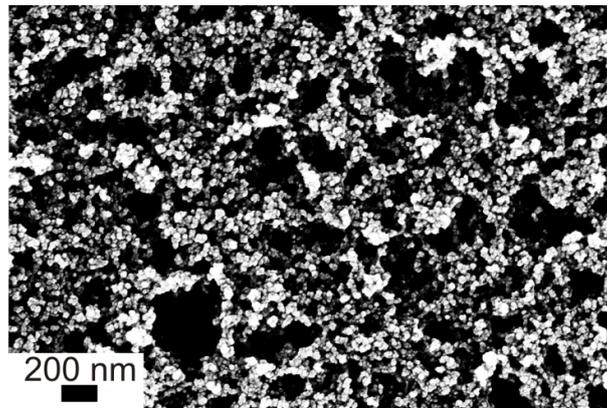


Abbildung 3.41.: REM $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$

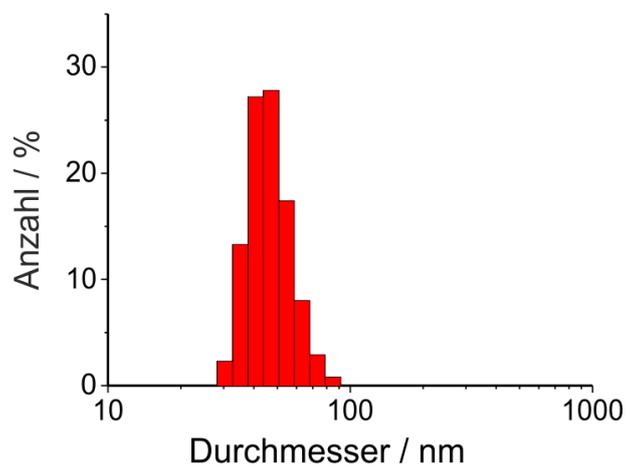


Abbildung 3.42.: DLS $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$

Das Pulverdiffraktogramm zeigte nach der Synthese, dass das Produkt amorph vorlag. Kristallinität wurde durch 30 min dauerndes Kalzinieren des Produkts bei 450 °C erreicht (Abbildung 3.44). Das Pulverdiffraktogramm zeigte jetzt die charakteristischen Reflexe von $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ICDD 10741791). Mit der

Halbwertsbreite des Hauptreflexes und dem entsprechenden Streuwinkel lieferte die Scherrer-Gleichung eine mittlere Kristallitgröße von 52 nm. Die etwas höhere mittlere Kristallitgröße aus der XRD im Vergleich zu den Messergebnissen der DLS und der REM-Untersuchung weist auf eine Sinterung der Teilchen während des Erhitzens hin. Dieses Phänomen wurde durch eine REM-Untersuchung des kalzinierten $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (Abbildung 3.43), die das Vorhandensein von Agglomeraten und größeren Partikeln zeigt, bestätigt. Auch die DLS-Messung des kalzinierten $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ zeigte die Präsenz einer quantitativ nicht bestimmbarer Menge von Partikeln mit einem Durchmesser von 200 nm und größer. Länger als 30 min dauerndes Kalzinieren oder Kalzinieren bei höherer Temperatur als 450 °C führte zu schmalen Reflexen im Pulverdiffraktogramm, also zu einem verstärkten Sintern der Teilchen.

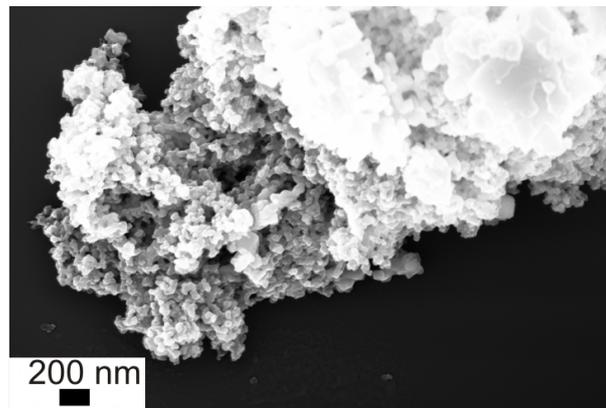


Abbildung 3.43.: REM $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (kalziniert)

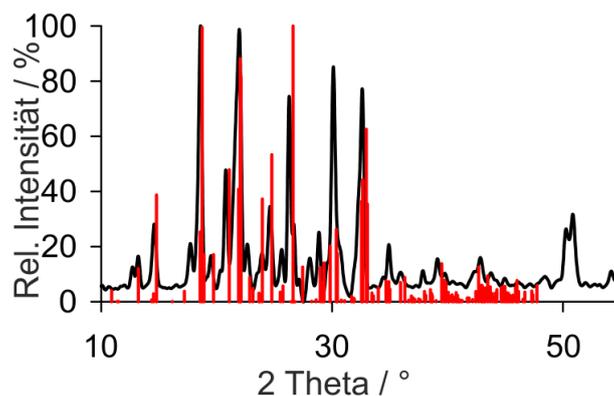


Abbildung 3.44.: XRD $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ ICDD-Referenz 10741791

Da die REM- und DLS-Untersuchungen des $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ auf einen niedrigen bis nicht vorhandenen Agglomerationsgrad hinweisen, sind stabile Suspensionen in koordinierenden und hochviskosen Lösungsmitteln zu erwarten. Man erhält stabile Suspensionen der $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Partikel in EtOH und DEG, wobei die Stabilität der Suspension in DEG aufgrund der hohen Viskosität dieses Lösungsmittels und der dreifa-

chen Koordination des DEG-Moleküls deutlich höher ist als in EtOH, was sich darin zu erkennen gibt, dass das Sedimentieren der Teilchen in DEG erst nach Wochen und in EtOH nach einigen Tagen eintritt.



Abbildung 3.45.: $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ als Suspension in EtOH



Abbildung 3.46.: $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$

Zusätzliche Stabilität verleihen den Nanopartikeln vermutlich an der Oberfläche haftende Rückstände von DEG, welche sich auch durch mehrfaches Waschen mit EtOH oder H_2O nicht vollständig entfernen lassen. Auf die Existenz dieser oberflächengebundenen DEG-Moleküle weist die DTA/TG-Untersuchung der $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Verbindung hin.

Die DTA/TG-Messung in einem kontinuierlichen N_2 -Strom zeigt einen Gewichtsverlust der Verbindung von 24 % bis zu einer Temperatur von $550\text{ }^\circ\text{C}$, was anfänglich auf den Verlust von oberflächengebundenem H_2O und EtOH zurückzuführen ist. Im späteren Verlauf der Messung wird oberflächengebundenen oder intrinsisch gebundenes DEG freigesetzt. Die DTA-Kurve belegt, dass die Kristallisation der Verbindung nicht innerhalb eines schmalen Temperaturbereichs stattfindet, sondern bei ca. $200\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt und erst bei etwas mehr als $700\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschlossen ist. Allerdings zeigt die XRD-Messung anhand der ausgeprägten Reflexe, dass die Kristallisation des $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ nach Kalzinieren bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft bereits weitgehend abgeschlossen ist. Dass der breite exotherme Peak neben der Kristallisation noch eine Umwandlung zu einer anderen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Phase enthält, kann nahezu ausgeschlossen werden, da nur eine einzige $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Phase bekannt ist [120], [121]. Auch eine Umwandlung in In_2O_3 und MoO_3 kann ausgeschlossen werden, da hier aufgrund der Bindungsspaltung und der aufzubringenden Gitterenergie ein endothermer Peak zu erwarten wäre.

Das UV-Vis-Spektrum einer Pulver-Probe zeigt eine Absorption des $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ im UV-Bereich. Sichtbares Licht reflektiert der farblose Feststoff hingegen nahezu vollständig. Die Absorptionskurve weist drei geringfügige Verstärkungen der Absorption im Bereich zwischen 350 und 600 nm auf. Diese linienartigen Absorptionen belegen die Anwesenheit von Eu^{3+} -Ionen innerhalb der Verbindung und sind zurückzuführen auf deren ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_n$ -Elektronenübergänge.

Regt man das dotierte Material mit UV-Licht (366 nm) an, so erkennt man bereits beim amorphen Material eine ausgeprägte rote Lumineszenz. Dies ist etwas überraschend, da die Ausbeute an Lichtquanten bei lumineszierenden Materialien in besonderem Maß von deren Kristallinität abhängt. Gitterdefekte,

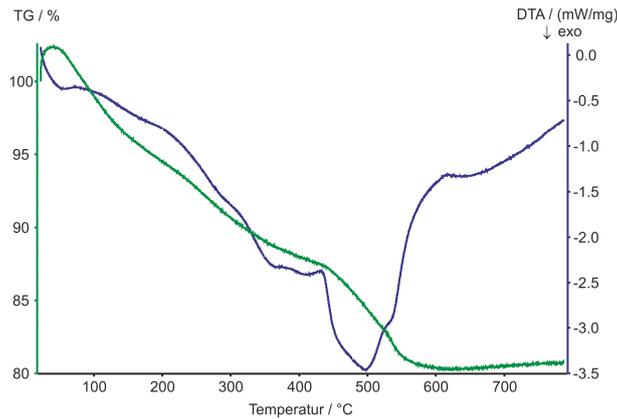


Abbildung 3.47.: DTA/TG $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$

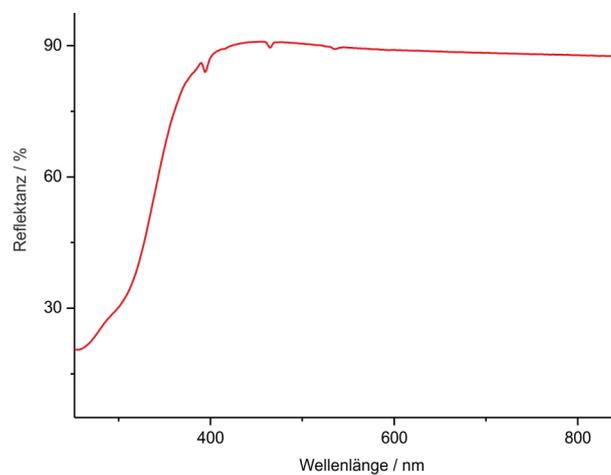


Abbildung 3.48.: UV-Vis Spektrum $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$

v. a. oberflächennahe Defektstellen und Oberflächenfunktionalisierung durch Lösungsmittel beeinträchtigen die Emission [2]. Immerhin ist eine Nahordnung innerhalb des Materials denkbar, wenn auch eine Fernordnung aufgrund fehlender Reflexe einer XRD-Messung ausgeschlossen werden kann. Erwartungsgemäß zeigt das kalziierte Material eine deutlich stärkere Lumineszenz aufgrund der nun vorhandenen Kristallinität und des Verbrennens von DEG-Resten.

Die Lumineszenz des $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ wird verursacht durch eine Ligand-zu-Metall Charge-Transfer-Anregung (LMCT) und eine anschließende Energieübertragung zum Seltenerdmetall. Diese Art von Lumineszenz findet eine breite Anwendung bspw. in Fluoreszenz-Lampen oder Bildschirmen [2]. Hinsichtlich der Ladung und des Radius von In^{3+} (r : 94 pm) erschien das Eu^{3+} (r : 108 pm) [123] geeignet als Bestandteil des regulären Kristallgitters und wurde deshalb als Dotierungsmittel gewählt. Anregungs- und Emissionsspektrum des amorphen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (Abbildung 3.53) weisen die charakteristischen Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Eu^{3+} sowie die LMCT-Anregung von $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ auf. Diese sind bereits

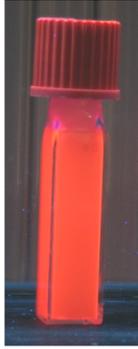


Abbildung 3.49.: $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (amorph)
als Suspension in EtOH
unter UV-Anregung bei
366 nm

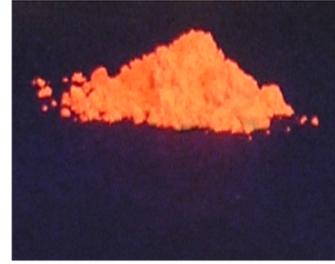


Abbildung 3.50.: $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$
(amorph) unter UV-
Anregung bei 366 nm

durch die Lumineszenz anderer Eu^{3+} -dotierter Materialien (z. B. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ oder $\text{YVO}_4:\text{Eu}$) bekannt [2]. Zum Vergleich wurden zusätzlich die Anregungs- und Emissionsspektren des kristallinen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ in Abbildung 3.53 aufgetragen, die einen deutlichen Anstieg der Emissionsintensität belegen. Da die Konzentrationen an Eu^{3+} im amorphen und kristallinen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ gleich sind, wurde die Intensität der Anregung anhand des ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_n$ -Übergangs durch Gleichsetzen normiert. Hierfür wurde der Anregungs-Peak mit der größten Intensität bei 394 nm gewählt. Durch diese Normierung können die Emissionen quantitativ miteinander verglichen werden mit dem Ergebnis, dass das kristalline $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ eine ungefähr 12 mal höhere Emission aufweist.

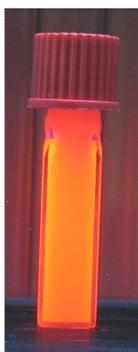


Abbildung 3.51.: $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (kalzi-
niert) als Suspension
in EtOH unter UV-
Anregung bei 366 nm

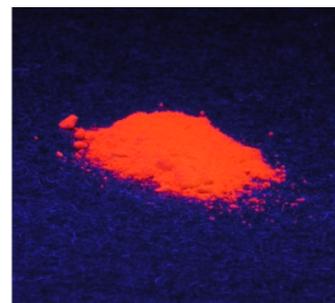


Abbildung 3.52.: $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (kal-
ziniert) unter UV-
Anregung bei 366 nm

Ähnlich wie bei NiMoO_4 und CuWO_4 liegt auch das $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ nach der Synthese teilweise in Form transparenter Fragmente vor. Dies liegt an der geringen Größe der Nanopartikel, die weit unterhalb der Wellenlänge sichtbaren Lichts liegt.

Da das $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ in kristalliner Form erhebliche Vorteile gegenüber dem amorphen Material aufweist, wurde nach einem Weg gesucht, die Verbindung ohne Kalzinieren durch Kristallisation in flüssiger Phase zu erhalten. Erhitzen in DEG auf über $200\text{ }^\circ\text{C}$ und Versuche in Autoklaven unter hohem Druck in Aceton, EtOH, H_2O , Isopropanol und DEG führten in jedem Fall zu einer Zersetzung der Phase in In_2O_3 und MoO_3 . Eine Flüssigphasensynthese, in der das DEG als Stabilisator durch Oleylamin ersetzt wurde, führte zu einem bisher vielversprechenden Ergebnis. Dabei wurden $500\text{ mg InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Oleylamin gelöst und auf $180\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Über einen Tropftrichter wurden eine in demineralisiertem H_2O gelöste stöchiometrische Menge $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{ mol-\% EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ langsam zugetropft. Der entstandene farblose Niederschlag wurde anschließend anhand einer XRD-Messung identifiziert. Das Diffraktogramm mit der $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Phase ICDD 21-908 als Referenz zeigt deutlich den intensivsten Reflex der (422)-Netzebene bei $2\Theta=32.9\text{ }^\circ$. Daneben sind auch der (642)-Reflex bei $2\Theta=51.3\text{ }^\circ$ und der (400)-Reflex bei $2\Theta=26.7\text{ }^\circ$ zu erkennen. Eine In_2O_3 - oder MoO_3 -Phase ist nicht vorhanden.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur könnte die Herstellung kristallinen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ ermöglichen, wobei noch zu prüfen wäre, ob die wesentlichen Merkmale der Verbindung, wie nanoskalige Abmessungen, Lumineszenz, usw. erhalten bleiben.

Zusammenfassend konnten in der hier beschriebenen Synthese zum ersten Mal nanoskalige $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Partikel hergestellt werden. Die Teilchen haben eine gut definierte sphärische Morphologie und liegen nach einer Polyol-vermittelten Synthese monodispers und agglomeratfrei vor.

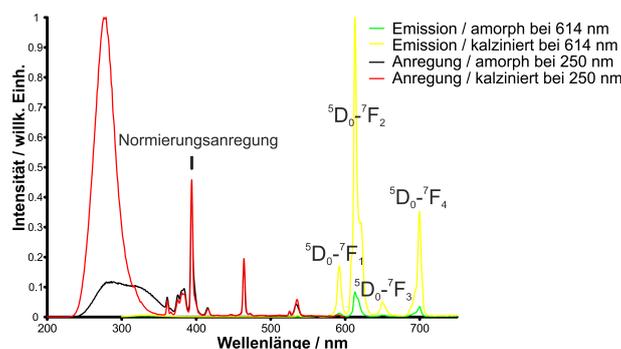


Abbildung 3.53.: Anregungs- und Emissionsspektren von amorphem und kalziniertem $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$

Durch Dotierung mit Eu-Ionen weist die Verbindung bereits in amorphem Zustand unter UV-Licht eine deutliche Lumineszenz auf, welche durch Kalzinieren erheblich verstärkt wird. Dies bietet die Möglichkeit, das $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ als Leuchtstoff und zur Abscheidung von transparenten Schichten auf Glas- oder Keramiksubstraten zu verwenden. Über die Lumineszenz von Eu-dotierten $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Nanoteilchen wird

hier erstmalig berichtet.

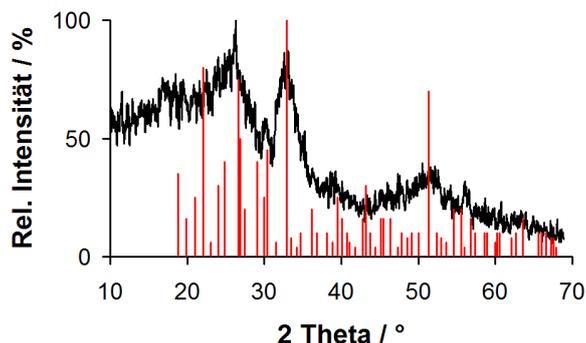


Abbildung 3.54.: XRD In₂(MoO₄)₃:Eu nach Synthese in Oleylamin ICDD-Referenz 0021908

3.7. BiVO₄

Von BiVO₄ sind die Phasen Klinobisvanit, Dreyerit und Pucherit bekannt und in der Literatur beschrieben [124], [125], [126]. Gediegen kommt nur Pucherit (ASTM Nr. 12-293) vor. Das Kristallsystem von Klinobisvanit ist monoklin, während Dreyerit tetragonal und Pucherit orthorhombisch kristallisieren. Die strukturellen Unterschiede verursachen feine Unterschiede in den farblichen Eigenschaften der drei Phasen. Dreyerit ist orange-gelb bis braun-gelb, wohingegen Pucherit eine dunkelrotbraune Färbung aufweist. Klinobisvanit ist intensiv gelb bis rötlich gelb. Für die Verwendung als Farbpigment ist vor allem das Klinobisvanit relevant, das in seiner farblichen Brillianz dem bis in die 90er Jahre gebräuchlichen intensiv gelben Farbstoff CdS nahe kommt. CdS ist jedoch ökologisch bedenklich. Die toxikologische Brisanz des CdS beruht auf der Möglichkeit oxidiert zu werden und anschließend als wasserlösliches CdSO₄ wirksam zu werden. BiVO₄ hingegen ist in jedem Fall schwer wasserlöslich und somit wegen seiner geringen Bioverfügbarkeit geeignet, das CdS als temperatur- und erosionsbeständigen gelben Farbstoff zu ersetzen. Eine weitere wichtige Verwendung findet BiVO₄ in der Katalyse und in der Fotokatalyse zum lichtinduzierten Abbau organischer Substanzen oder innerhalb der fotokatalytischen Wasserspaltung [127].

Die Synthese von BiVO₄ wurde zu Vergleichszwecken auf zwei unterschiedlichen Wegen durchgeführt:

1. Es wurde von Bi(NO₃)₃·5H₂O ausgegangen (2.1 mmol, >99 %), das in 50 ml DEG in einem 100 ml Dreihalskolben gelöst wurde. Zu dieser Lösung wurde VO(OiPr)₃ (2.1 mmol, >99.9 %) unter N₂-Atmosphäre bei 25 °C und unter heftigem Rühren schnell zugegeben, woraufhin eine klare, tiefgelbe Lösung entstand. Nach Zugabe von 1 ml demineralisiertem H₂O unter gleich bleibenden Bedingungen färbte sich die Lösung dunkel, wobei kein Präzipitat erkennbar war. Nachdem die Lösung innerhalb von 2 min unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung auf 188 °C erhitzt worden war, trat ein intensiv gelber Niederschlag auf. Dieser Feststoff wurde daraufhin dreimal sorgfältig in

EtOH gewaschen, indem wiederholt in EtOH redispersiert und zentrifugiert wurde. Anschließend wurde das Produkt bei 60 °C an Luft getrocknet.

2. Es wurde von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ausgegangen (2.1 mmol, >99 %), das in 50 ml DEG in einem 100 ml Dreihalskolben gelöst wurde. In einer zweiten Lösung wurde NH_4VO_3 (2.1 mmol, >99 %) in 25 ml demineralisiertem H_2O zusammen mit 0.1 g KOH gelöst. Diese zweite Lösung wurde unter N_2 -Atmosphäre bei 60 °C und unter heftigem Rühren schnell zur ersten Lösung gegeben, was einen sofortigen intensiv gelben Niederschlag zur Folge hatte. Um die Reaktion abzuschließen, wurde bei 60 °C 2 h gerührt. Waschen und Trocknen des Produkts erfolgten wie unter 1 beschrieben.

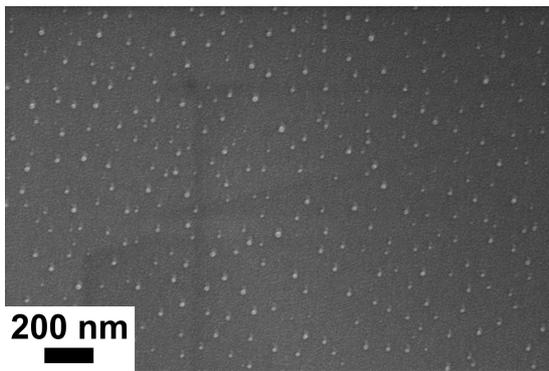


Abbildung 3.55.: REM BiVO_4 1

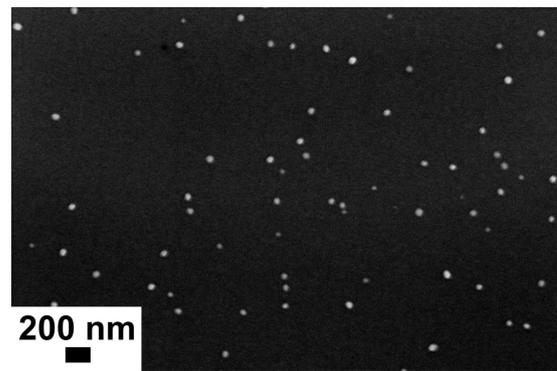


Abbildung 3.56.: REM BiVO_4 2

Die XRD-Untersuchung von Produkt 1 ergab, dass dieses nach der Synthese amorph vorlag. Das Pulverdiffraktogramm von Produkt 2 zeigte einen Ansatz von Kristallinität mit dem hervortretenden Hauptreflex einer BiVO_4 -Phase (ICDD 48-744). Sowohl Produkt 1 als auch Produkt 2 wurden jeweils einer DLS- und einer REM-Untersuchung unterzogen. Die DLS ergab für 1 einen mittleren Partikeldurchmesser von 52 nm und für 2 einen mittleren Partikeldurchmesser von 55 nm. Der mittlere Partikeldurchmesser aus der

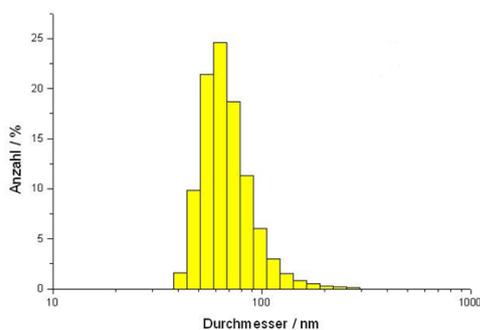


Abbildung 3.57.: DLS BiVO_4 1

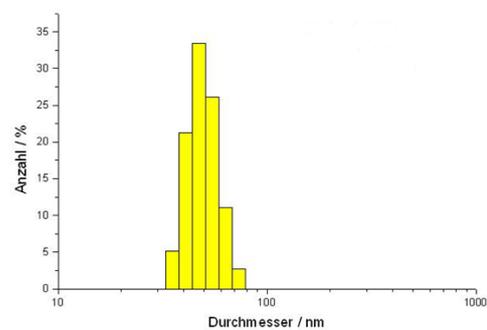


Abbildung 3.58.: DLS BiVO_4 2

Auswertung der REM-Aufnahmen lag für **1** bei 42 nm und für **2** bei 48 nm.

Da das letztendliche Synthesziel eine kristalline BiVO₄-Phase für eine mögliche Verwendung als Katalysator oder gelbem Farbpigment war, wurde Vorgehensweise **2** für die weitere Aufarbeitung, d. h. das Erreichen von Kristallinität, gewählt. Die Entscheidung wurde hierbei zum einen aufgrund des Pulverdiffraktogramms, das im Fall von **2** bereits einen Ansatz von Kristallinität zeigt, und zum anderen aufgrund der engeren Größenverteilung innerhalb der DLS bei **2** getroffen. Das Ergebnis zeigt, dass bereits kleine Veränderungen der Reaktionsbedingungen erhebliche Auswirkungen auf die Morphologie entstandener Nanoteilchen haben können.

Die Aufarbeitung von Produkt **2** erfolgte in H₂O bei pH 6.0 und T=95 °C. Der pH-Wert wurde mit HCl eingestellt. Nach siebenstündigem Erhitzen der Suspension zeigte das Pulverdiffraktogramm die charakteristischen Reflexe einer Bi₂VO₅-Phase (ICDD 47-734). Die Phase ist hochkristallin und die Teilchengröße, die mit Hilfe der Scherrer-Gleichung anhand des Hauptreflexes ermittelt wurde, beträgt 70 nm. Versuche, das Bi₂VO₅ durch mehrstündige Aufarbeitung in H₂O bei 95 °C bei pH-Werten unter- und oberhalb von 6.0 zu kristallisieren, brachten keine Verbesserung der Pulverdiffraktogramme, was Kristallinität und Teilchengröße anbetrifft.

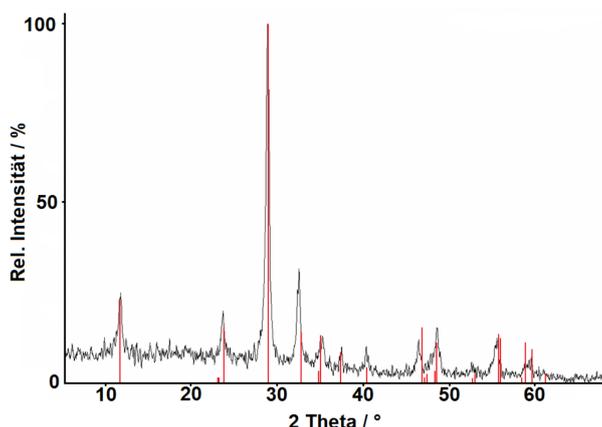


Abbildung 3.59.: XRD Bi₂VO₅ ICDD-Referenz 0047734

Eine Kristallisation des Bi₂VO₅ durch Erhitzen in DEG gelang nicht. Bei Temperaturen unterhalb von 240 °C konnte auch nach Erhitzen von bis zu 24 h keine Kristallinität erzielt werden. Bei einer Temperatur von 240 °C in DEG beginnt sich der gelbe Feststoff schwarz zu färben. Ein möglicher Grund hierfür ist eine Reduktion des Bi zur Oxidationsstufe 0 bei gleichzeitiger Oxidation des DEG zu den entsprechenden Carbonsäuren. Unter Berücksichtigung des eher edlen Potentials von Bi ist eine solche Reduktion in Anwesenheit eines Reduktionsmittels nahe liegend. Die Versuche zeigen, dass die Kristallinität einer nanoskaligen Verbindung nicht allein durch Zufuhr von Energie in Form von Wärme induziert wird, sondern dass pH-Wert und die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ebenfalls eine entscheidende Rolle spielen.

Nachdem die kristalline Bi₂VO₅-Phase vorlag, wurden ihre optischen Eigenschaften anhand einer pul-

verförmigen Probe untersucht. Das Spektrum einer UV-Vis-Messung zeigt eine ausgeprägte Absorption im Bereich von 250-420 nm mit steil abfallenden Absorptionskanten, was zu einer intensiv gelben Farbe der Verbindung führt. Da die Anregungsenergie der Bandlücke der Energie kurzwelliges sichtbares Licht entspricht, ist es möglich, dass das Bi_2VO_5 fotokatalytische Aktivität in diesem Wellenlängenbereich zeigt. Eine DTA/TG-Messung zeigte einen Gewichtsverlust von lediglich 2 % bis zu einer Temperatur von 300 °C, was durch oberflächengebundenes H_2O oder Reste von DEG verursacht wird.

Die hier vorgestellten Bi_2VO_5 -Nanopartikel sind hochkristallin, verfügen über eine intensive gelbe Farbe und können somit als Farbstoff Verwendung finden. Auch eine Verwendung innerhalb von Katalyse oder Fotokatalyse ist denkbar.



Abbildung 3.60.: Bi_2VO_5

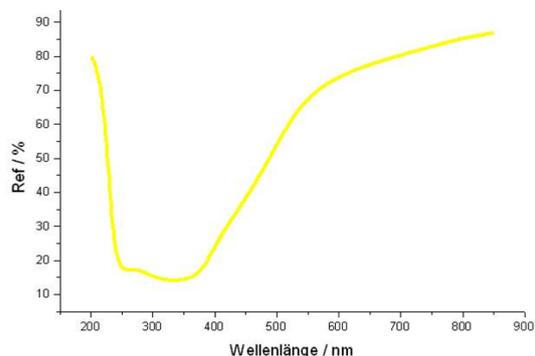


Abbildung 3.61.: UV-Vis Spektrum Bi_2VO_5

3.8. Selektive Oxidation von Aromaten

Molybdate und Wolframate enthalten redoxaktive Mo^{6+} - und W^{6+} -Ionen, von denen seit längerer Zeit bekannt ist, dass sie sich als Katalysatoren für die selektive Oxidation von Aromaten eignen. Die selektive Oxidation von *o*-Xylol zu *o*-Tolylaldehyd (2-Methylbenzaldehyd) ist eine Möglichkeit, diese Art von Katalysatoren großtechnisch zum Einsatz zu bringen.

Die Seitenkettenoxidation von Alkyларomaten gehört zu den wichtigsten Prozessen zur Herstellung von Zwischenprodukten der chemischen Industrie. Auf diese Weise erhaltene Intermediate werden anschließend meist zu hochwertigen Produkten, wie z. B. Polyester, Farbstoffe, Riechstoffe oder Ausgangsverbindungen für die pharmazeutische Industrie weiterverarbeitet. Carboxylierte Aromaten, z. B. die Seitenkettenoxidation von *p*-Xylol zu Terephtalsäure zur Herstellung von Polyethylenterephtalat (PET), sind relativ einfach mit hohem Umsatz und guter Selektivität durch Anwendung geeigneter homogener Initiatorsysteme, die meist aus Cobalt-haltigen Phasen bestehen, durch autooxidative, Radikalketten-basierte Flüssigphasenoxidation zu erhalten [128]. Eine besondere Herausforderung stellt allerdings die selektive Synthese der auf einer Reaktionskoordinate vor den Carbonsäuren liegenden entsprechenden Alkohole und Aldehyde dar, d. h. die Reaktion vor der vollständigen Oxidation zur energetisch günstigeren Carbonsäure auf diesen

metastabilen Zwischenstufen anzuhalten. Berücksichtigt man den aktuellen Marktwert von so erhaltenen Zwischenprodukten, dann bedeuten bereits geringfügige Verbesserungen von Umsatz oder Selektivität bei diesen Reaktionen ein erstrebenswertes Ziel. Hierbei sollen anders als bei zur Zeit in der Industrie eingesetzten Verfahren Chlor oder andere Halogene als Reaktionskomponenten vermieden werden. Ein wirtschaftliches Ziel ist es z. B., *o*-Xylol mit einer Selektivität von mindestens 95 % in eines der Zwischenprodukte Tolyllkohol, Tolylaldehyd oder Toluylsäure umzuwandeln, um Phtalsäureanhydrid (PSA), welches eine hohe wirtschaftliche Bedeutung aufweist, in einem zweistufigen Prozess mit Ausbeuten von mehr als 90 % durch Luftoxidation von *o*-Xylol herzustellen. Die genannten Zahlen entsprechen ungefähr der Leistung von momentan im Einsatz befindlichen Katalysatoren und stellen somit eine Referenz für die Entwicklung einer zukünftigen Generation von Katalysatoren und eine Mindestanforderung an deren Aktivität dar. Ein weiteres bedeutsames Ziel ist das Auffinden eines einfachen und direkten Synthesewegs von *o*-Xylol zu Phtaldialdehyd.

Auf ihre Aktivität hin getestet wurden nanoskaliges $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoMoO_4 , NiMoO_4 und CuMoO_4 . Ziel dieser selektiven Oxidation ist es, eine möglichst große Menge an *o*-Xylol umzusetzen, unter den entstehenden Produkten den Anteil an *o*-Tolylaldehyd zu maximieren und den Anteil der möglichen Nebenprodukte Phtalaldehyd, *o*-Toluylsäure, 2-Carboxybenzaldehyd und Phtalsäure gering zu halten. Neben der selektiven Oxidation von *o*-Xylol ist mit Hilfe dieser Katalysatoren auch eine selektive Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd mit einem möglichst geringen Anteil an Benzoesäure möglich. Bis heute werden in der chemischen Industrie zur Herstellung von Benzaldehyd im wesentlichen zwei Technologien eingesetzt, wobei die eine Methode auf der radikalischen Chlorierung von Toluol mit anschließender Verseifung des entstehenden Benzalchlorids beruht, während die andere Methode die katalytische Oxidation von Toluol mit Luftsauerstoff in flüssiger Phase beinhaltet [129]. Das erstgenannte Verfahren hat die beiden Nachteile, dass bei der Reaktion in stöchiometrischer Menge NaCl anfällt und dass das gewonnene Benzaldehyd teilweise am aromatischen Ring halogeniert und aufgrund dieser Verunreinigung für viele potentielle Anwendungen besonders in der pharmazeutischen Industrie nur bedingt geeignet ist.

Das zweitgenannte Verfahren weist eine Selektivität für die Oxidation zu Benzaldehyd von bis zu 55 % bei einer Ausbeute von 15-25 % auf. Als Nebenprodukte fallen hierbei Benzoesäure und Benzylalkohol an. Eine weitere Möglichkeit, die Oxidation von Toluol mit möglichst großer Selektivität zum Aldehyd zu erreichen, besteht in der Verwendung von H_2O_2 statt Luftsauerstoff als Oxidationsmittel. Ein Prozess, in dem H_2O_2 in dieser Größenordnung umgesetzt wird, ist allerdings aus Kostengründen wirtschaftlich nicht nutzbar. Trotz allem lieferten Untersuchungen an einem Toluolderivat bei einer Oxidation zum entsprechenden Aldehyd unter Verwendung eines Cer/Brom-Katalysators eine sehr hohe Selektivität von 55 % bei einem gleichzeitigen Umsatz von bis zu 40 % [130].

Eine weitere Möglichkeit, nach der Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd das Weiterreagieren des Benzaldehyds zu Benzoesäure einzudämmen, ist der Einsatz einer Zwei-Phasen-Katalyse. Mit deren Hilfe gelang durch die Verwendung von Ce als Katalysator und einem anionischen oberflächenaktiven Reagens eine Steigerung der Ausbeute an Benzaldehyd auf ungefähr 50 % und eine nahezu vollständige Unterbin-

dung der Entstehung von Benzoesäure als Folgeprodukt [131]. In einem Patent schließlich [132] wird bei Verwendung eines Cr-haltigen Katalysators eine Selektivität für Benzaldehyd zwischen 10 und 15 % bei einem gleichzeitigen Umsatz von 100 % angegeben.

PSA besitzt innerhalb der von alkylierten Aromaten ausgehenden und über deren Oxidationsprodukte verlaufenden Wertschöpfungsketten einen herausragenden wirtschaftlichen Wert. Mit einer weltweiten Kapazität von über vier Mio. t/a wird PSA über eine einstufige, direkte Gasphasenoxidation von *o*-Xylol mit Luftsauerstoff hergestellt und findet in der petrochemischen Industrie als Zwischenprodukt Verwendung bei der Herstellung verschiedener Polymere, wie z. B. Polyurethane, ungesättigte Polyester oder Alkydharze. Zur Herstellung von PSA wird im Rahmen einer heterogenen Katalyse ein *o*-Xylol/Luftgemisch bei 350-400 °C über einen Anatas-Katalysator geleitet, der mit einer dünnen Schicht aus Vanadiumoxiden überzogen ist (TiO_2/VO_x), wobei bei einer 100 %-igen Umsetzung des *o*-Xylols zu PSA und Nebenprodukten eine Selektivität von bis zu 85 % erreicht wird. Neben PSA entstehen dabei die Zwischenstufen *o*-Tolylalkohol, *o*-Tolylaldehyd, *o*-Toluylsäure und Phthalid. In einer zweistufigen Oxidation des *o*-Xylol zu PSA, in der das *o*-Xylol zunächst in einer flüssigen Phase an einem Co-Naphtenat-Katalysator zu einem *o*-Tolylalkohol-, *o*-Tolylaldehyd- und *o*-Toluylsäure-haltigen Zwischenprodukt oxidiert und dieses Zwischenprodukt dann in einem zweiten Schritt in einer gasförmigen Phase am TiO_2/VO_x -Katalysator zu PSA oxidiert wird, wird eine im Vergleich zur oben genannten einstufigen Oxidation um 8 % höhere Ausbeute an PSA erzielt [133]. In der Vergangenheit wurde versucht, im ersten Schritt, der Flüssigphasenoxidation, die Ausbeute an *o*-Tolylalkohol, *o*-Tolylaldehyd und *o*-Toluylsäure zu steigern, da innerhalb der anschließenden Gasphasenoxidation die Umsetzung dieser drei Verbindungen am TiO_2/VO_x -Katalysator zu einer im Vergleich zur konventionellen *o*-Xylol-Direktoxidation höheren Ausbeute an PSA von mehr als 90 % führt [134]. Ein unerwünschter Nebeneffekt ist hierbei die Überoxidation des *o*-Xylols zu CO_x , Essigsäure, Ameisensäure oder anderen Produkten, die nach Verlust von einem oder mehreren Kohlenstoffatomen nicht mehr in PSA überführbar sind.

Die Ausbeute an PSA konnte auch dann gesteigert werden, wenn innerhalb eines zweistufigen Verfahrens im ersten Teilschritt die Zwischenstufen Tolylalkohol, Tolylaldehyd und Toluylsäure aus *o*-Xylol in der Gas-, statt in der Flüssigphase erzeugt wurden [135]. Besonders hohe Ausbeuten an PSA von deutlich über 90 % konnten im zweiten Oxidationsschritt erreicht werden, wenn ausschließlich eines der Zwischenprodukte Tolylalkohol, Tolylaldehyd oder Toluylsäure am TiO_2/VO_x -Katalysator weiteroxidiert wird, da in diesem Fall die Reaktionsbedingungen maßgeschneidert auf das einzelne Edukt Tolylalkohol, Tolylaldehyd oder Toluylsäure angepasst werden konnten.

Unter Berücksichtigung der enormen weltweiten Nachfrage nach PSA und vor dem Hintergrund angestrebter geringerer CO_2 -Emissionen bei der Herstellung hochwertiger chemischer Produkte wäre eine Steigerung der Gesamtausbeute im heute angewendeten einstufigen Verfahren auf über 85 % und bei dem in der Entwicklung befindlichen zweistufigen Verfahren auf mehr als 90 % von großem ökologischem und ökonomischem Wert. Diese Tatbestände liefern die Motivation, neue Synthesestrategien zu entwickeln, die darauf abzielen, *o*-Xylol mit möglichst großem Umsatz und möglichst hoher Selektivität zu einem der

alkylierten Aromaten Tolylalkohol, Tolylaldehyd oder Toluylsäure umzusetzen.

Es ist bekannt, dass Nanomaterialien verglichen mit dem entsprechenden Bulk-Material, bei dem sich die Partikelgrößen in der Regel im Bereich von einigen Mikrometern befinden, über grundlegend andere katalytische Eigenschaften verfügen können [136]. Bei zunehmender Aufteilung eines Festkörpers steigt dessen Anzahl von Oberflächenplätzen mit niedriger Koordination. Die Plätze mit niedriger Koordination weisen dabei eine vergleichsweise hohe Energie auf, woraus sich eine stärkere Metall-Adsorbat-Bindung ergibt. Die Reaktivität der niedrig koordinierten Defektstellen kann hierbei derart groß werden, dass diese trotz ihrer geringen Konzentration die katalytischen Eigenschaften des Materials maßgeblich bestimmen. Auf TiO₂ abgeschiedene Au-Nanopartikel bspw. zeigen bemerkenswerte Eigenschaften, was die selektive Epoxidation von Propen zu Propylenoxid mit O₂ und H₂ in der Gasphase anbetrifft, auch wenn der Umsatz in diesem Fall gering ist. Bei einer Partikelgröße von 2- 5 nm ist die Leistung des Katalysators hierbei am meisten ausgeprägt. Die besonderen Eigenschaften von Nanopartikeln treten hierbei besonders hervor, wenn man bedenkt, dass bei einer Teilchengröße unterhalb von 2 nm bevorzugt eine Hydrierung von Propen zu Propan auftritt. Werden die Au-Nanopartikel hochdispers auf aktiviertem Kohlenstoff abgeschieden, so zeigt sich eine besondere katalytische Wirksamkeit bezüglich selektiver Oxidationen in der Flüssigphase [137]. Die Oxidation von Ethylenglykol zu Glykolsäure wurde unter Verwendung von 1 % Au-Nanopartikel auf aktiviertem Kohlenstoff mit einer Selektivität von 98 % beschrieben [141].

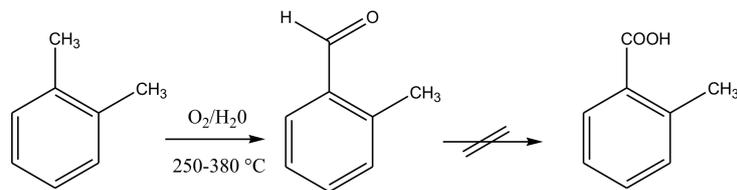


Abbildung 3.62.: Selektive Oxidation von *o*-Xylol zu *o*-Tolylaldehyd

Der potentielle Vorteil der Verwendung von nanoskaligen Materialien bei dieser Art von Katalyse im Vergleich zu Bulk-Materialien ist die beträchtliche Vergrößerung der spezifischen Oberfläche bei Partikelgrößen unterhalb von 100 nm, an der sich ein Übergangszustand temporär etablieren kann.

Die Katalysatoren wurden auf eine SiO₂-Matrix aufgebracht, indem eine ethanolische Suspension der Nanopartikel und der grobkörnigen SiO₂-Partikel in einem Rotationsverdampfer innerhalb von einigen Stunden bei 50 °C und Normaldruck verdampft wurde. In einem Strom aus gasförmigem N₂ wurde *o*-Xylol zusammen mit einer bestimmten Menge O₂ über die mit Katalysator beladene SiO₂-Matrix geleitet. Die Konzentrationen des entstandenen *o*-Tolylaldehyds und des verbleibenden *o*-Xylols wurden bestimmt. Die Umsätze und Selektivitäten für die jeweiligen Katalysatoren sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Die besten Ergebnisse wurden mit CuMoO₄ erhalten, das eine hohe Selektivität bei moderaten Umsätzen aufwies. Ein vergleichsweise hoher Umsatz wurde bei der Umsetzung mit CoMoO₄ erhalten, wobei die Selektivität allerdings sehr gering ausfiel. Fe₂(MoO₄)₃ und NiMoO₄ bewirkten lediglich eine geringe Ausbeute, im Fall des NiMoO₄ allerdings mit hoher Selektivität. CuWO₄ und In₂(MoO₄)₃ hingegen zeigten

	T / °C	Umsatz / %	Selektivität / % bezogen auf 2-Methylbenzaldehyd
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	330	7.1	18.6
CoMoO ₄	330	33.2	11.3
NiMoO ₄	330	2.3	62.2
CuMoO ₄	330	15.8	64.0

Tabelle 3.2.: Umsätze und Selektivitäten der Oxidation von *o*-Xylol zu *o*-Tolylaldehyd

keine erkennbaren Umsätze.

Im Vergleich zum Referenzkatalysator, der als zur Zeit etablierter industrieller Standard einen Umsatz von ungefähr 90 % bei einer Selektivität von 95 % aufweist, zeigt der leistungsfähigste in dieser Arbeit untersuchte CuMoO₄-Katalysator bisher noch zu niedrige Selektivität und Umsatz.

3.9. Fotokatalyse

Der fotokatalytische Abbau von organischen Substanzen mittels geeigneter Fotokatalysatoren hat sich innerhalb der letzten 20 Jahre zu einem gut untersuchten Forschungsbereich entwickelt [138]. Dabei geht es neben Luft- und Wasseraufbereitung, selbstreinigenden und -desinfizierenden Oberflächen auch vermehrt um die fotokatalytische H₂O-Spaltung zur Herstellung von H₂. Einer der ältesten und am besten untersuchten Fotokatalysatoren ist TiO₂ als Anatas-Phase, das sich inzwischen als Standardkatalysator etabliert hat, der einen Vergleich der zahlreichen in der Literatur beschriebenen Fotokatalysatoren untereinander ermöglicht [139], [140]. In jüngster Zeit geht man vermehrt dazu über, Fotokatalysatoren zu entwickeln, die nicht nur unter UV-Anregung, sondern auch unter sichtbarem Licht Aktivität zeigen [127], [140].

Die fotokatalytische Aktivität der synthetisierten Molybdate und Wolframate wurde anhand des oxidativen Abbaus von Methylenblau bestimmt. Methylenblau baut sich unter Einwirkung von O₂ und Licht unter Entstehung von CO₂ und H₂O ab. Ohne Beschleunigung durch einen geeigneten Fotokatalysator ist dieser Prozess allerdings vernachlässigbar langsam. Als intensiv blauer organischer Farbstoff findet Methylenblau in der Literatur bei Untersuchungen zur Fotokatalyse besonders häufig Verwendung. Die Anwendung von Methylenblau bei den Untersuchungen in dieser Arbeit hat somit den Vorteil, dass die hier dargestellten Resultate mit Fotokatalysatoren aus anderen Veröffentlichungen verglichen werden können. Diese Untersuchungen wurden in pH-neutralem deionisiertem H₂O durchgeführt. Die fotokatalytischen Eigenschaften der Katalysatoren wurden jeweils standardmäßig mit Anatas-Nanopartikeln bei gleichen Bedingungen und gleicher Konzentration verglichen. Als Standard dienten hier kristalline Degussa P25 Anatas-Nanopartikel, die mittels Gasphasenabscheidung mit einem mittleren Durchmesser von 25 nm

größtechnisch hergestellt werden. Diese Art von Vergleich mittels eines P25-Standards stellt die übliche Vorgehensweise bei in der Literatur beschriebenen fotokatalytischen Messungen dar [2], [127]. Die tetragonale Anatas-Phase des TiO_2 ist im Vergleich zur ebenfalls tetragonalen Rutil-Phase und zur seltenen orthorhombischen Brookit-Phase des TiO_2 besonders geeignet für fotokatalytische Messungen, da sie im Gegensatz zu reaktionsträgem Rutil die ausgeprägte Eigenschaft besitzt, gemäß ihrer Bandlücke im UV-Bereich Photonen unter Elektronenanregung zu absorbieren.

Die Messungen wurden in einer abgeschlossenen Durchflussapparatur durchgeführt, die aus einem 50 ml Becherglas, einer Peristaltikpumpe und einer Durchfluss-Küvette mit einem Ein- und einem Auslassstutzen bestand. Die Küvette befand sich während der gesamten Messzeit innerhalb eines Cary 100 UV-Vis-Messgeräts (Varian, Darmstadt). Die katalysatorhaltige Methylenblaulösung wurde durch transparente Silikonschläuche durch Becherglas, Peristaltikpumpe und Durchflussküvette geleitet. Die Belichtung der Suspension erfolgte mit einer Lampe, die so angeordnet wurde, dass sie über eine 60 cm lange Glasfaseroptik das Licht in das Becherglas auf die Suspension in einem Abstand von 2 cm strahlte. Das Spektrum dieser Lampe wurde mit Hilfe der Fotolumineszenzspektroskopie aufgenommen (Abbildung 3.63). Die Gesamtmesszeit für jede Einzelmessung betrug jeweils 4 h.

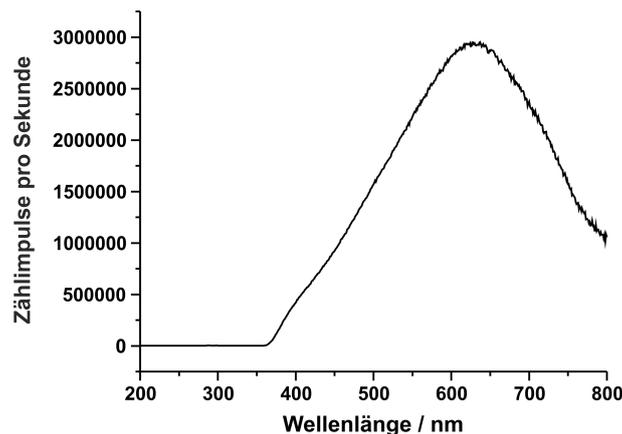


Abbildung 3.63.: Spektrum der bei beim fotokatalytischen Abbau von Methylenblau verwendeten Lampe

Das Spektrum der Lampe zeigt einen UV-Anteil von ca. 3 % im Wellenlängenbereich von 350-400 nm. Dies ist vergleichbar mit berechneten Ergebnissen, die sich durch Integration einer Auftragung der Wellenlänge gegen die Intensität im entsprechenden Wellenlängenbereich (350-400 nm) bei einem idealen schwarzen Strahler ergeben. Der geringfügige UV-Anteil wird durch den Wolframglühdraht der Lampe erzeugt, und über die Glasfaseroptik, die aus Quarzglas besteht, weitergeleitet. Da Fotokatalysatoren im Allgemeinen für den Einsatz bei Sonnenlicht entwickelt werden, ist die Verwendung von sichtbarem Licht mit einem geringen Anteil von Licht im langwelligen UV-Bereich wirklichkeitsnäher als die Verwendung von ausschließlich sichtbarem Licht ab 400 nm. Der geringe UV-Anteil im eingestrahlichten Licht ist eine

mögliche Erklärung dafür, dass die Degussa P25-Referenz in der in dieser Arbeit angefertigten Messung eine verbesserte Aktivität zeigt verglichen mit Degussa P25-Messungen, die in der Literatur beschrieben wurden [127], [139].

Der Abbau des Methylenblau wurde unter stetigem, heftigen Rühren bei einer Wellenlänge von konstant 664 nm gemessen, was dem Absorptionsmaximum von Methylenblau im sichtbaren Bereich des Lichts entspricht. Bei diesem Aufbau können leicht 100 Messpunkte und mehr pro Minute aufgezeichnet werden, so dass sich im Gegensatz zu Einzelmessungen, bei denen nach einem vorher festgelegten Zeitraum aus der Suspension Proben gezogen und schnell gemessen werden, ein hoch aufgelöster Graph ergibt, der einen genauen Vergleich mit Kinetiken 0., 1. oder 2. Ordnung erlaubt. Um eine Vergleichbarkeit der Spektren zu gewährleisten, wurden alle Spektren um den Betrag an Absorption korrigiert, der der Absorption einer Suspension entspricht, die lediglich die entsprechende Menge an Fotokatalysator in neutralem H₂O enthält. Auch Unterschiede im Streuverhalten der verschiedenen Katalysatoren wurden so aus den Spektren herauskorrigiert. Es zeigte sich jedoch, dass einige der Fotokatalysatoren sich im Laufe von Stunden unter der Bestrahlung mit sichtbarem Licht verändern. Dies war z. B. beim Degussa P25-Referenzkatalysator der Fall, d. h. der Katalysator färbte sich innerhalb der Messzeit blassgelb. Dieses Verhalten bedeutet, dass die gemessene Absorption über die Gesamtmesszeit hinweg nicht konstant ist. Der Referenzkatalysator Degussa P25 zeigt hierbei die stärkste Veränderung während der vierstündigen Bestrahlung, wobei diese bei ungefähr 5 % liegt. Diese Veränderung rührt im Fall der Anatas-Struktur daher, dass sichtbares Licht im Kristall Elektronenlochpaare und Fehlstellen erzeugt, die auf die Farbe des Kristalls Einfluss nehmen. Um diesen Messfehler weitestgehend auszugleichen, wurde davon ausgegangen, dass sich der Katalysator während einer Messung in einer Suspension bestehend aus Methylenblau und deionisiertem H₂O genauso verändert wie während einer Messung des Katalysators in deionisiertem H₂O. Dies bedeutet, dass nach jeder Messung das Absorptionsspektrum des Methylenblau-Abbaus um den Betrag an Absorption korrigiert wurde, der am Ende der entsprechenden "Leermessung", also einer vierstündigen Messung des Fotokatalysators in H₂O unter Einwirkung von sichtbarem Licht, anfiel. Abbildung 3.64 zeigt den Abbau von Methylenblau über die Zeit für die getesteten Katalysatoren. Amorphes Fe₂(MoO₄)₃ zeigte bei der gewählten Messprozedur keine Aktivität. Amorphes CoMoO₄, NiMoO₄ und CuMoO₄ wiesen eine gewisse Aktivität auf, die jedoch unterhalb der von Degussa P25 liegt. Die fotokatalytische Aktivität von nicht-kristallinem CuWO₄ und In₂(MoO₄)₃ jedoch erwies sich als deutlich höher verglichen mit der Anatas-Referenz. Diese Ergebnisse schlagen sich auch in den Geschwindigkeitskonstanten und den Halbwertszeiten nieder, die in Tabelle 3.3 angegeben sind.

Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der Halbwertszeiten wurde jeweils von Kinetiken 1. Ordnung ausgegangen. Diese Annahme beruht allein auf der Beobachtung, dass alle erhaltenen Messkurven sich wie eine Funktion der Art $A \cdot e^{-kx}$ verhalten. Abweichungen von diesem Verhalten zeigten lediglich die Funktion des Degussa P25 und des CuMoO₄ in den ersten Minuten der Messung. Im Vergleich zum Standardkatalysator Degussa P25 zeigte die Halbwertszeit des In₂(MoO₄)₃-Katalysators eine 7.4-fach höhere Abbaugeschwindigkeit und die Halbwertszeit des CuWO₄-Katalysators eine 4.2-fach

Verbindung	Geschwindigkeitskonstante k	Halbwertszeit t / min
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Kein Effekt	Kein Effekt
CoMoO_4	0.62	67.3
NiMoO_4	0.44	93.9
CuMoO_4	0.38	110.4
$\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$: Eu (amorph)	6.69	6.2
$\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$: Eu (450 °C, 30 min)	1.01	41.2
CuWO_4	3.79	11.0
Degussa P25 Anatas-Referenz	0.90	46.1

Tabelle 3.3.: Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten beim Abbau von Methylenblau

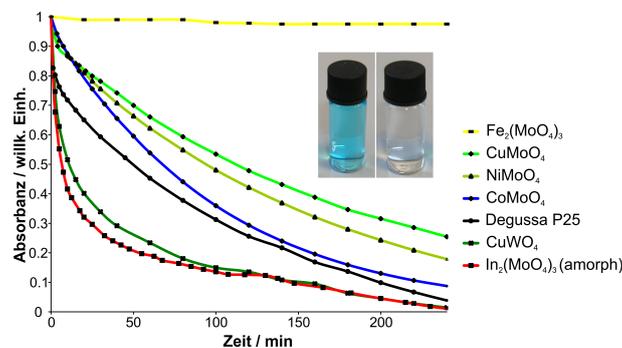


Abbildung 3.64.: Fotokatalytischer Abbau von Methylenblau

höhere Abbaugeschwindigkeit von Methylenblau. Um die Ergebnisse des $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ zu untermauern, wurde das amorphe Nanomaterial 30 min bei 450 °C erhitzt, um es zu kristallisieren und vollständig von organischen Rückständen zu befreien. Die Messung des kristallinen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ zeigt jedoch, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit des fotokatalytischen Abbaus nach der Kristallisation verlangsamt und die Katalysatorleistung nun nur noch wenig oberhalb der Anatas-Referenz liegt (Abbildung 3.65).

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen an Fotokatalysatoren, bei denen der Schwerpunkt verstärkt auf die Umsätze und weniger auf die Selektivitäten der einzelnen Fotokatalysatoren gelegt wurde, wurde ersichtlich, dass bezüglich der Aktivität eines Fotokatalysators vor allem fünf Gesichtspunkte zum Tragen kommen, die im Folgenden diskutiert werden:

1. Die Bandlücke einer Verbindung
2. Die Kristallinität
3. Die Oberflächenbeschaffenheit

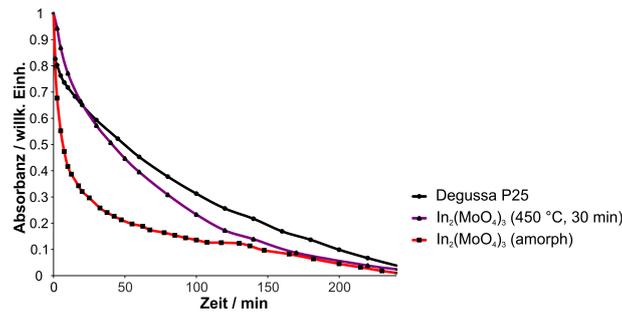


Abbildung 3.65.: Fotokatalytischer Abbau von Methyleneblau

4. Die strukturellen Eigenschaften
5. Defekte / Fehlstellen / Dotierungen

Abbildung 3.66 zeigt die UV-Vis-Spektren der sechs untersuchten Fotokatalysatoren.

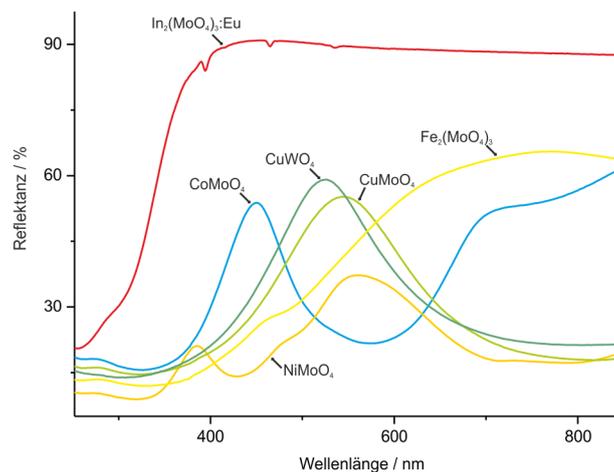


Abbildung 3.66.: UV-Vis-Spektren der Fotokatalysatoren

Beim $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ erkennt man deutlich, dass fast keine Absorption von Licht im sichtbaren Bereich auftritt. Dafür weist die Verbindung erwartungsgemäß unterhalb von 380 nm im beginnenden UV-Bereich eine Absorption von ungefähr 80 % des Lichts und eine sehr steile Absorptionskante auf. Das UV-Vis-Spektrum des $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ ist somit mit dem UV-Vis-Spektrum von Anatas/Rutil vergleichbar. Bezüglich der Bandlücke ist beim $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ eine ähnlich hohe Aktivität im UV-Bereich und eine niedrige bis moderate Aktivität im sichtbaren Bereich zu erwarten wie beim Anatas-Standard. Das UV-Vis-Spektrum des $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ mit fehlender Bandlücke im sichtbaren Bereich spricht somit eher gegen eine große Aktivität bei einem Einsatz unter sichtbarem Licht. Darüber hinaus erkennt man im Spektrum deutlich die zwischen 400 und 550 nm liegenden schwach ausgeprägten linienartigen Veränderungen der Absorption, die von ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_n$ -Übergängen des Eu herrühren. Das Spektrum von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ zeigt eine

hohe Lichtabsorption im Bereich unterhalb 550 nm, was durch das Filtern von grünem und blauem Licht eine hellgelbe Farbe zur Folge hat. Somit ist das Spektrum von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mit dem Spektrum von BiVO_4 vergleichbar, das eine ähnlich intensive Gelbfärbung mit einer steilen Absorptionskante aufweist, und dem in jüngster Zeit im Bereich der Fotokatalyse viel Aufmerksamkeit zuteil wurde [127]. Aufgrund der gemessenen Bandlücke sollte das $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ eine große Aktivität als Fotokatalysator im Bereich des sichtbaren Lichts aufweisen. Tatsächlich widersprechen die Messwerte bei der Oxidation von Methylenblau im Sichtbaren allerdings dieser theoretischen Vorhersage. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass der $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Katalysator außergewöhnlich schnell mit Abbauprodukten aus der Oxidation von Methylenblau belegt wird. Tatsächlich wurde beobachtet, dass der Katalysator sich innerhalb weniger Minuten von hellgelb zu schwarzgrün verfärbt. Diese Beobachtung ist konsistent mit Beobachtungen beim fotokatalytischen Abbau von Methylenblau mittels eines BiVO_4 -Katalysators [127]. Aufgrund der außerordentlich starken Veränderung dieses Katalysators bei der Messung, bedarf es in diesem besonderen Fall noch einer weiteren Messung, bei der die Absorbanz des Katalysators nicht in die Messung mit einfließt, z. B. durch das Entnehmen von Einzelproben mit Hilfe eines Spritzenfilters, um letztendlich eine zuverlässige Aussage über die Aktivität des $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ beim Abbau von Methylenblau treffen zu können.

CuMoO_4 und CuWO_4 zeigen im UV-Vis-Spektrum ähnliche Kurvenverläufe. Die wesentlichen Unterschiede bestehen darin, dass das Spektrum des CuWO_4 ein schmaleres Absorptionsminimum mit einer steiler abfallenden Absorptionskante im Vergleich zum Spektrum des CuMoO_4 aufweist. Beide Verbindungen zeigen erwartungsgemäß passend zu ihren Bandlücken unter sichtbarem Licht eine katalytische Aktivität beim Abbau von Methylenblau. Beim UV-Vis-Spektrum des CoMoO_4 befindet sich das Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich zwischen 450 und 650 nm. Passend zur Farbe dieser tiefblauen Verbindung beinhaltet das Spektrum steil abfallende Absorptionskanten. Die moderaten Umsätze der CoMoO_4 - und NiMoO_4 -Katalysatoren unter Einwirkung von sichtbarem Licht passen zu den Absorptionsmaxima und -minima der beiden Verbindungen, die eine Bandlücke im sichtbaren Bereich aufzeigen.

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoMoO_4 , NiMoO_4 , CuMoO_4 , CuWO_4 und $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3\cdot\text{Eu}$ fielen nach den jeweiligen Synthesen jeweils amorph an und wurden so für die fotokatalytischen Messungen eingesetzt. In der Literatur wird an vielen Stellen darauf hingewiesen, dass eine hohe Kristallinität den Umsatz und die Selektivität eines Fotokatalysators im Allgemeinen fördert [127], [2]. Jedoch kann der beträchtliche Verlust an reaktiven Oberflächenbereichen, der mit einer Kalzination einhergeht, dazu führen, dass die katalytische Leistung eines kristallinen Fotokatalysators deutlich nachlässt [140]. Im Falle des $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3\cdot\text{Eu}$ wurde die amorphe Probe gemessen und daraufhin mit dem kristallinen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3\cdot\text{Eu}$ (450 °C, 30 min an Luft) verglichen. Das $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3\cdot\text{Eu}$ wurde gewählt, weil es sich unter den sechs getesteten amorphen Verbindungen als die leistungsfähigste herausstellte. Das Ergebnis ist, dass die kristalline Probe den Abbau von Methylenblau deutlich langsamer vollzieht als die amorphe Probe. Die kristalline Probe liegt mit ihrer Abbaugeschwindigkeit etwa im Bereich der Anatas-Referenz und ist nur wenig schneller als diese. Eine mögliche Begründung hierfür liefern die Größe und die Beschaffenheit der Gesamtoberfläche. Die amorphen Nanopartikel bestehen aus näherungsweise ideal geformten Kugeln, auch wenn BET-Messungen auf

eine geringfügig poröse Kugeloberfläche hindeuten. Diese nicht-kalzinierten Nanokugeln sind nach REM- und DLS-Messungen vergleichsweise klein gegenüber der mit XRD-Messungen bestimmten Kristallitgröße des kalzinierten $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ (Kapitel 3.6). Auch die REM-Aufnahme des kalzinierten $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ zeigt, dass das $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ nach dem Kristallisieren nicht mehr in Form isolierter Nanokugeln vorliegt, sondern stark agglomeriert mit ineinander übergehenden Kugeloberflächen ohne erkennbare Abgrenzung zueinander (Kapitel 3.6).

Zudem befinden sich größere Partikel in der kalzinierten Probe, die durch Zusammensintern der Nanoteilchen entstandene größere Kristalle von $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ darstellen. Somit ist die für die Fotokatalyse effektiv zur Verfügung stehende Gesamtoberfläche beim kristallinen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ deutlich geringer als beim amorphen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$. Dies legt die Vermutung nahe, dass im Falle des kristallinen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ die Einschränkungen, die die verkleinerte Gesamtoberfläche mit sich bringt, sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Methylenblau-Abbaus stärker auswirken als die Verbesserung der katalytischen Effizienz an der geordneten Oberfläche der grobkörnigeren Partikel nach der Kristallisierung.

Es entspricht der gängigen Meinung in der Literatur, dass der Durchmesser der Nanoteilchen, d. h. die insgesamt für die Katalyse zur Verfügung stehende Oberfläche, einen ausnehmend großen Einfluss auf die Umsätze besonders bei der photoneninduzierten Katalyse hat, wo die Oxidation des organischen Materials über eine direkte Elektronenübertragung in ein Elektronenlochpaar nach Absorption eines Lichtquants stattfindet [140]. Ein Vergleich der kristallinen Phasen von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoMoO_4 , NiMoO_4 , CuMoO_4 und CuWO_4 mit den bereits gemessenen jeweiligen amorphen Verbindungen steht noch aus.

Strukturelle Aspekte haben einen großen Einfluss auf die fotokatalytischen Eigenschaften einer Verbindung. Während CoMoO_4 , NiMoO_4 , CuMoO_4 und CuWO_4 die Struktur von Scheelit oder Wolframit innehaben, weisen $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ und $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ eine ungewöhnlichere $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Struktur auf. (Abbildung 3.67) [122].

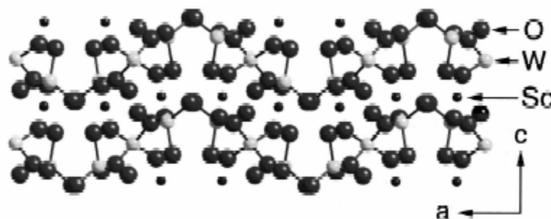


Abbildung 3.67.: $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Struktur [122].

Bei diesem Strukturtyp liegt eine orthorhombische Elementarzelle mit der Raumgruppe $Pbcn$ vor. Die Struktur besteht aus eckenverknüpften ScO_6 -Oktaedern und WO_4 -Tetraedern, die sich zu einem dreidimensionalen Netzwerk anordnen. Jeder ScO_6 -Oktaeder bindet an sechs WO_4 -Tetraeder und jeder WO_4 -Tetraeder ist gebunden an vier ScO_6 -Oktaeder. Die WO_4 -Tetraeder bilden ein Rückgrat, innerhalb dessen sich Kanäle ausbilden, deren Durchmesser davon abhängt, ob W oder Mo in der Struktur vorliegt. Auf-

grund des kleineren Ionenradius des Mo von 0.055 nm im Vergleich zu W und der daraus resultierenden stärkeren Bindung des Sauerstoff an das Mo ist der Durchmesser der Kanäle aus MoO_4 -Tetraedern größer als der Durchmesser der Kanäle, die aus WO_4 -Tetraedern gebildet werden, und bei denen das W-Ion einen Radius von 0.056 nm hat. Innerhalb der Kanäle aus WO_4 -Tetraedern sind die Sc-Ionen zu einer Kette aufgereiht, wobei im Falle des dotierten $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3\text{:Eu}$, das 5 mol-% Eu beinhaltet, davon ausgegangen werden kann, dass jedes 20. In-Ion durch ein Eu-Ion ersetzt wurde. Auf diese Weise kann die Dotierung dazu beitragen, den Durchmesser dieser Kanäle und somit die Gesamtkristallstruktur zu verändern, was möglicherweise eine Veränderung der katalytischen Eigenschaften einer dotierten Verbindung im Vergleich zu einer undotierten nach sich zieht. Unter der Annahme, dass die $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Struktur einen besonders günstigen Einfluss auf die fotokatalytische Aktivität hat, ist zu erwarten, dass neben dem $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ noch weitere Fotokatalysatoren vom gleichen Strukturtyp eine außergewöhnlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit zeigen. In Frage kommen hierbei die Molybdate und Wolframate von Sc, Y, La, Fe und der subvalenten Metalle der 13. Gruppe, also vor allem Al, Ga und In.

3.10. $\text{Ti}_2(\mu_2 - \text{Cl})_2([\text{HOCH}_2]\text{C}[\text{CH}_2\text{Cl}]_3)_2$

Es sind eine Reihe von Koordinationsverbindungen, die Pentaerythrit (PE) enthalten, bekannt [142], [143], [144]. Das PE gehört wie DEG zu den Polyolen, weist aber im Gegensatz zu DEG aufgrund seiner vier Alkohol-Funktionen eine höhere Ladung auf, ist unter Normalbedingungen ein Feststoff und verfügt über eine hohe Symmetrie. Als Einkristall kristallisiert PE im tetragonalen Kristallsystem. In einer Arbeit von Severin et al. vernetzt sich dieser Ligand durch eine Synthese, die über eine Umsetzung von PE mit 1,4-Diaminobenzol und 3-Formylphenyl-Boronsäure verläuft, zu ringförmigen Verbindungen [142]. Die Ringe werden gebildet, indem der Aldehyd an den Amino-Funktionen unter H_2O -Abspaltung reagiert, während gleichzeitig die Boronsäure mit den vier Alkoholgruppen des Tetraols PE zu Boronsäureestern kondensiert. In den übrigen Arbeiten wurde der Ligand sowohl mit Nichtmetallen wie P oder S in Form von Phosphorsäure, phosphoriger Säure oder schwefliger Säure, als auch mit metallhaltigen Verbindungen umgesetzt. In der Literatur kann man den Schwerpunkt der Anzahl der mit PE umgesetzten Metalle bei den frühen Übergangsmetallen (v. a. V) bestimmen. Ausgehend von solchen Resultaten war es das Ziel der nachfolgend vorgestellten Synthesen, nach Koordinationsverbindungen mit PE zu suchen, die sich aufgrund der besonderen Beschaffenheit des Liganden zu kettenförmigen Molekülen verlängern.

Die gesamte Synthese und die Vermessung der Einkristalle wurden unter Ar/N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Für die Synthese von **1** wurden 0.5 ml TiCl_4 (4.56 mmol) und 34 mg PE (0.25 mmol) unter Vakuum in eine Glasampulle eingeschmolzen. Dabei wurde das TiCl_4 in flüssigem N_2 gefroren. Die Ampulle wurde für 96 h bei 180 °C belassen (Heizrate 20 K/h) und langsam abgekühlt (1 K/h). Neben einem geringen Anteil an schwarzem Feststoff entstanden bei -15 °C innerhalb von 24 h extrem luftempfindliche nadel-förmige gelbe Kristalle, die für die Einkristalldiffraktometrie geeignet waren. Beim Öffnen der Ampulle wurden unter hohem Druck Cl_2 und HCl freigesetzt, was bei der Synthese größerer Mengen berücksichtigt werden muss.

Verbindung 1	$\text{Ti}_2(\mu_2 - \text{Cl})_2([\text{HOCH}_2]\text{C}[\text{CH}_2\text{Cl}]_3)_2$
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_{14}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pca}2_1$ (Nr. 29)
Gitterparameter	
a / Å	17.118(3)
b / Å	6.207(1)
c / Å	23.882(5)
Zellvolumen / Å ³	2537.50(87)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.995
Temperatur / K	125
Gerätetyp	IPDS I (imaging plate diffraction system), STOE
Röntgenstrahlung	Graphit-monochromatisierte Mo-K _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Messbereich	$2.3^\circ \leq 2\theta \leq 59.5^\circ$, $-23 \leq h \leq 23$, $-8 \leq k \leq 8$, $-27 \leq l \leq 32$
Kristallgröße	$0.8 \times 0.2 \times 0.15$ mm
Anzahl der Reflektionen	22827 gemessen, davon 1446 unabhängig
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate für F_0^2 , anisotrope Auslenkungsparameter für alle nicht-Wasserstoffatome
Anzahl der Parameter	260
R _{int}	0.1076
R1	0.0608
R1 ($5964 F_0^2 > 4\sigma(F_0^2)$)	0.0623
wR2	0.1680
GooF	1.050

 Tabelle 3.4.: Strukturdaten und Messparameter von **1**

	Bindungslängen/pm		Bindungswinkel/ $^\circ$
Ti1-Cl1	243.42(4)	Clax-Ti1-Clax	168.4(1)
Ti1-Cl2	253.47(3)	Clax-Ti1-Cläq	79.0(1)-100.4(1)
Ti2-Cl1	251.79(3)	Cläq-Ti1-Cläq	92.2(1)-98.9(1)
Ti2-Cl2	242.53(4)	Ti1-Cl1-Ti2	100.6(1)
Ti1-Cl	218.03(3)-220.41(3)	Clax-Ti-O	168.4(1)-168.7(1)
Ti1-O	213.41(4)	Cläq-Ti-O	78.1(1)-90.3(1)
Ti2-O	212.79(4)		

Tabelle 3.5.: Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen von **1** (a ax:axial, äq:äquatorial)

Ein geeigneter Kristall wurde in perfluoriertem Öl (Kel-F) auf einer Glasnadel fixiert und gemessen. Weitere Informationen zur Messung finden sich in Tabelle 3.4. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden mit ihren anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die H-Atome wurden anhand von idealisierten C-H-Bindungslängen in die Struktur mit einbezogen.

Verbindung **1** wurde durch eine Umsetzung von TiCl_4 mit PE ohne Verwendung eines Lösungsmittels erhalten. Die Synthese liefert große Mengen feuchtigkeitsempfindlicher nadelförmiger gelber Kristalle und in geringer Menge einen schwarzen Feststoff, der aus reduziertem Ti besteht. Weitere Nebenprodukte der Reaktion sind Cl_2 , HCl und TiO_2 . Überraschend war, dass TiCl_4 und PE nicht bereits bei Raumtemperatur reagieren. Die Reaktion fand erst bei Temperaturen von mehr als $150\text{ }^\circ\text{C}$ und einem erhöhten Druck statt. Die röntgenografische Strukturanalyse der Einkristalle ergab ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe $\text{Pca}2_1$. Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten eines Moleküls, das aus zwei Ti-Atomen besteht, die über zwei Cl-Atome verbrückt sind. Die Umgebung der Ti-Atome bildet jeweils einen verzerrten Oktaeder, dessen Ecken aus Cl-Atomen bestehen, bis auf ein O-Atom, das in äquatorialer Lage die Verbindung zum PE herstellt. Die beiden verzerrten Oktaeder sind über die zwei verbrückenden Cl-Atome kantenverknüpft. Sowohl die Oxidationsstufe +IV des Ti, als auch die Koordinationszahl von 6 entsprechen bekannten Zuständen dieses Elements. Die Abweichungen von der Geometrie eines idealen Oktaeders sind in Tabelle 3.5 veranschaulicht. Die axialen Chloratome schließen mit dem Zentralatom einen Winkel ein, der mehr als 10° von 180° abweicht. Die äquatorialen Cl-Atome bilden zueinander und zu den axialen Cl-Atomen Winkel, die ca. 10° von 90° abweichen. Die Bindungslängen der verbrückenden Cl-Atome zum Ti sind mit 243-253 pm deutlich länger als die Bindungslängen in TiCl_4 (217.5 pm). Verursacht wird dies durch die Abstoßung der Ti-Atome, die einen Abstand von 381.80(6) pm aufweisen. Die Bindungslängen der terminalen Cl-Atome zum Ti entsprechen dagegen mit 218-220 pm fast genau den Bindungslängen des TiCl_4 . Die Bindungslängen der O-Atome zum Ti sind mit 213 pm hingegen ungewöhnlich lang. Aufgrund dieser ungewöhnlichen Länge der Bindung und der Ladungsbilanz wurde davon ausgegangen, dass die O-Atome der Verbindung protoniert vorliegen. Die beiden entsprechenden

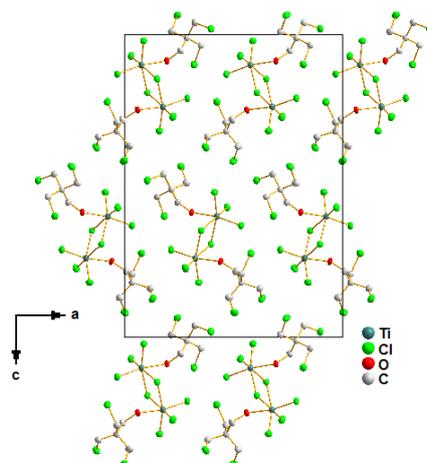


Abbildung 3.68.: Elementarzelle von **1**

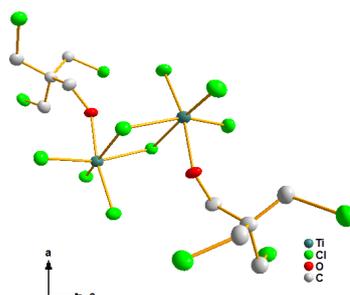


Abbildung 3.69.: Molekül **1**, ohne H-Atome

H-Atome konnten innerhalb der Restelektronendichte in einem Abstand von weniger als 100 pm zu den O-Atomen gefunden und in die Rechnung mit einbezogen werden.

Das Molekül enthält zwei PE-Liganden, bei denen jedoch unter den Reaktionsbedingungen 75 % der Hydroxyl-Funktionen durch Cl substituiert wurden. Dadurch wurde die Anbindung einer weiteren TiCl_4 -Einheit verhindert.

3.11. $\text{Ti}_{14}\text{O}_8(\text{OEt})_{36}[\mu_4 - (\text{OCH}_2)_4\text{C}]$

Die gesamte Synthese und die Vermessung der Einkristalle wurden unter Ar/N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Bei der Synthese von **2** wurden 68 mg PE (0.5 mmol) in 3 ml Pyridin bei 95 °C gelöst.

Nachdem die Lösung auf 70 °C abgekühlt war, wurden 2 ml $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (9.5 mmol) zugegeben, woraufhin ein farbloser Niederschlag auftrat. Es wurde innerhalb von 6 h auf 0 °C abgekühlt und die Lösung auf 75 % ihres ursprünglichen Volumens eingengt. Nach einigen Tagen entstanden farblose Kristalle in Form sechseckiger Plättchen, die innerhalb von 6 Monaten groß genug waren für die Einkristalldiffraktometrie. Ein geeigneter Kristall wurde in perfluoriertem Öl (Kel-F) auf einer Glasnadel fixiert und gemessen. Weitere Informationen zur Messung finden sich in 3.7 Alle nicht-Wasserstoffatome wurden mit ihren anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die H-Atome wurden anhand von idealisierten C-H-Bindungslängen in die Struktur mit einbezogen.

	Bindungslängen/pm ^a		Bindungswinkel/ ^{oa}
Ti1-Oax	193.33(3)-200.86(4)	Oax-Ti1-Oax	168.2(7)
Ti1-Oäq	187.21(3)-201.15(5)	Oax-Ti1-Oäq	80.8(6)-111.0(7)
		Oäq-Ti1-Oäq	82.1(7)-102.0(7)

Tabelle 3.6.: Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen von **2** (a ax:axial, äq:äquatorial)

Die Kristallisation von **2** erfolgte nach Umsetzung von $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ mit PE in Pyridin. Dabei entstanden große Mengen sehr feuchtigkeitsempfindlicher farbloser sechseckiger Plättchen. Die Einkristalldiffraktometrie lieferte ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/c$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten eines Moleküls, das 14 Ti-Atome enthält, von denen jeweils 7 über O-Atome verbunden sind. Die Umgebung der Ti-Atome bildet jeweils einen verzerrten Oktaeder, dessen Ecken von O-Atomen besetzt sind, und jeweils 7 der insgesamt 14 Oktaeder sind über Kanten miteinander verknüpft.

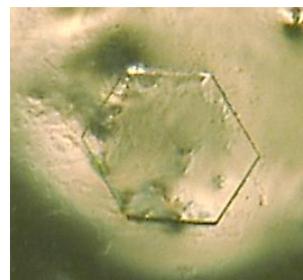


Abbildung 3.70.: Einkristall von **2**

Die Ti-Atome weisen wie in der Ausgangsverbindung die Oxidationsstufe +IV auf und das PE ist im Gegensatz zu Verbindung **1** an allen vier O-Atomen deprotoniert, was durch das basische Lösungsmittel begünstigt wurde. Das PE verbindet die zwei spiegelsymmetrischen Hälften des Moleküls und sein tetraedrisch koordiniertes quaternäres C-Atom liegt auf der Spiegelebene und der zweizähligen Drehachse. Vor der Messung wurde aufgrund der Geometrie der Einkristalle in Abbildung 3.70 eine hexagonale Raumgruppe vermutet. Die Überprüfung der Auslöschungsbedingungen und die möglichen Symmetrioperationen lassen allerdings ein hexagonales Kristallsystem nicht zu. Die Ethoxid-Gruppen der Verbindung sind fehlgeordnet und eine Berechnung aller Fehlordnungen senkte erwartungsgemäß den R-Wert von 0.098 auf 0.068. Allerdings waren nach dieser Berechnung die Auslenkungsparameter der anisotropen Schwingungsellipsoide nicht mehr akzeptabel, so dass hier die Einkristallstruktur ohne die Einbeziehung

der Fehlordnungen gezeigt wird. Außer durch die Fehlordnung der Ethoxid-Gruppen wird der R-Wert durch die Eigenschaft der Kristalle erhöht, schwach zu streuen, obwohl die Kristalle nicht klein sind.

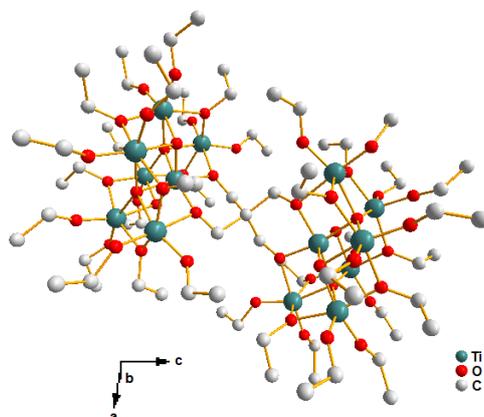


Abbildung 3.71.: Struktur von **2** mit isotropen Auslenkungsparametern

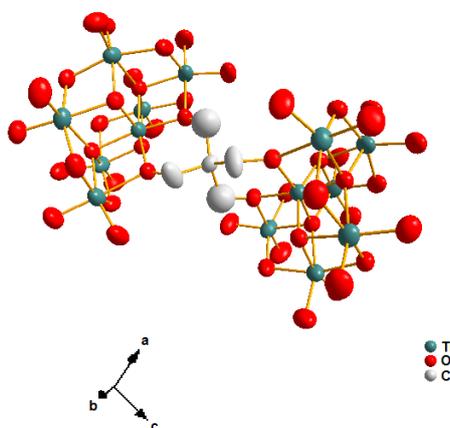


Abbildung 3.72.: Struktur von **2** mit anisotropen Auslenkungsparametern, ohne Ethoxid-Gruppen

Verbindung 2	$\text{Ti}_{14}\text{O}_8(\text{OEt})_{36}[\mu_4 - (\text{OCH}_2)_4\text{C}]$
Summenformel	$\text{C}_{77}\text{H}_{188}\text{O}_{48}\text{Ti}_{14}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter	
a / Å	13.779(3)
b / Å	24.129(5)
c / Å	36.425(7)
β / °	98.4(1)
Zellvolumen / Å ³	11980.49(53)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.415
Temperatur / K	150
Gerätetyp	IPDS I (imaging plate diffraction system), STOE
Röntgenstrahlung	Graphit-monochromatisierte Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Messbereich	$2.3^\circ \leq 2\theta \leq 59.5^\circ$, $-16 \leq h \leq 18$, $-32 \leq k \leq 33$, $-44 \leq l \leq 49$
Kristallgröße	$1.0 \times 1.0 \times 0.1$ mm
Anzahl der Reflektionen	58983 gemessen, davon 574 unabhängig
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate für F_0^2 , anisotrope Auslenkungsparameter für alle nicht-Wasserstoffatome
Anzahl der Parameter	628
R1	0.1421
R1 ($8893 F_0^2 > 4\sigma(F_0^2)$)	0.0980
wR2	0.3090
GooF	1.046

Tabelle 3.7.: Strukturdaten und Messparameter von **2**

Kapitel 4.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Nanomaterialien aus der Gruppe der Vanadate, Molybdate und Wolframate. Im Einzelnen waren dies $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoMoO_4 , NiMoO_4 , CuMoO_4 , CuWO_4 , $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ und BiVO_4 . Dabei fanden Eigenschaften wie Partikeldurchmesser, monodisperse Größenverteilung, Morphologie, Kristallinität, Agglomerationsgrad und Oberflächenfunktionalisierung Berücksichtigung. Im Mittelpunkt stand die Polyol-vermittelte Synthese, die alle vorgestellten Nanomaterialien zugänglich machte.

Die Partikeldurchmesser lagen zwischen 25 und 75 nm und wurden durch REM- und DLS-Untersuchungen und durch die Auswertung von Reflexbreiten unter Verwendung der Scherrer-Formel bestimmt. Die Resultate der einzelnen Messverfahren wiesen eine gute Übereinstimmung auf. Die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Verbindungen wurden durch Vergleich der Pulverdiffraktogramme aus XRD-Messungen mit Referenzen aus der ICDD-Datenbank und im Fall des CuMoO_4 zusätzlich durch eine EDX-Messung bestimmt.

Die optischen Eigenschaften der Nanoteilchen wurden mit dem Ergebnis untersucht, dass $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoMoO_4 und CuWO_4 aufgrund ihrer intensiven Farbe für eine Verwendung als transparenter Farbstoff geeignet sind. Nach der Dotierung des $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ mit 5 % Eu^{3+} -Ionen wies dieses direkt nach der Synthese unter UV-Anregung bei einer Wellenlänge von 366 nm eine ausgeprägte Lumineszenz auf, die durch Kristallisation bei 450 °C noch gesteigert werden konnte. Bei der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Nanomaterialien im Hinblick auf die selektive Oxidation von *o*-Xylol zu *o*-Tolylaldehyd im Rahmen einer Kooperation erwies sich das CuMoO_4 mit einem Umsatz von 15.8 % und 64.0 % Selektivität bei einer Reaktionstemperatur von 330 °C als besonders leistungsfähig. Der Umsatz konnte durch eine Erhöhung der Temperatur noch gesteigert werden, allerdings zu Lasten der Selektivität.

Im Rahmen von Untersuchungen zur fotokatalytischen Wasseraufbereitung wurden mit CuWO_4 und $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Eu}$ zwei Katalysatoren gefunden, die unter Anregung mit sichtbarem Licht den etablierten Standard-Fotokatalysator Anatas (Degussa P25) bezüglich des Abbaus von Methylenblau übertrafen. Die Halbwertszeiten des Abbaus waren im Fall des $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Eu}$ um den Faktor 7.4 und im Fall des CuWO_4 um den Faktor 4.2 kürzer verglichen mit der Anatas-Referenz.

Zusätzlich wurden zwei Einkristallstrukturen beschrieben, die das Polyol Pentaerythrit als Liganden und verzerrt-oktaedrisch koordinierte Ti-Zentralatome beinhalten.

Kapitel 5.

Ausblick

Da die CuMoO_4 -Nanopartikel bereits eine bemerkenswerte katalytische Leistung bei der selektiven Oxidation von Aromaten zeigen, erscheint es sinnvoll, an einer weiteren Steigerung von Umsatz und Selektivität zu arbeiten. Dafür sollte vorrangig eine Verringerung des Kohlenstoffanteils angestrebt werden, der in Form von DEG-Molekülen die für die katalytische Aktivität entscheidende Oberfläche der Nanopartikel funktionalisiert und so einer Verbesserung von Umsatz und Selektivität entgegenwirkt. Die zweite Achilles-Ferse der CuMoO_4 -Nanoteilchen ist deren Veränderung während der Katalyse zu mikroskaligen CuMoO_4 -Kristallen, was den besonderen Vorteil von Nanoteilchen in der Katalyse zumindest zum Teil aufhebt. Gelingt es, während der gesamten Dauer der Katalyse unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen die anfängliche spezifische Oberfläche aufrechtzuerhalten, so ist eine Verbesserung wahrscheinlich. Bei den fotokatalytischen Untersuchungen wies das $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Eu}$ überraschend die kürzeste Halbwertszeit beim Abbau von Methylenblau unter sichtbarem Licht auf. Überraschend daran war, dass die farblose Verbindung größtenteils nur im UV-Bereich Licht absorbiert und somit eine zu große Bandlücke für eine intensive Anregung durch sichtbares Licht besitzt. Deshalb bleibt zu vermuten, dass die herausragende fotokatalytische Effizienz auf strukturellen Eigenschaften beruht. Prinzipiell käme auch ein Einfluss der Dotierung in Frage. Zur Klärung dieser Frage kann eine Untersuchung der fotokatalytischen Aktivität von nanoskaligen Verbindungen beitragen, die dem gleichen Strukturtyp entsprechen, z. B. $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ oder $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Auf diese Weise ist auch die Möglichkeit zum Auffinden leistungsstärkerer Fotokatalysatoren gegeben.

Anhang A.

Literaturverzeichnis

- [1] *Nanotechnologie erobert Märkte, Deutsche Zukunftsoffensive für Nanotechnologie*, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Berlin, **2004**.
- [2] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402-1437.
- [3] G. Hodes, *Adv. Mater.* **2007**, *19(5)*, 639-655.
- [4] M. Antonietti, G. Ozin, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10(1)*, 28-41.
- [5] J. Z. Zhang, C. Noguez, *Plasmonics* **2008**, *3*, 127.
- [6] E. Roduner, *Nanosopic Materials: Size-Dependent Phenomena*, RCS Publishing, Cambridge, **2006**.
- [7] P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* 2007, *119*, 5576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5480.
- [8] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117(48)*, 8062-8083.
- [9] H. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2004**, *116(15)*, 1948-1950.
- [10] C. Brinkmeier, F. Opferkuch, U. Tuttlies, V. Schmeißer, J. Bernnat, G. Eigenberger, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 1333-1355.
- [11] A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688.
- [12] D. Glöß, P. Frach, C. Gottfried, S. Klinkenberg, J. S. Liebig, W. Hentsch, H. Liepack, M. Krug, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4487.
- [13] M. R. S. Castro, E. D. Sam, M. Veith, P. W. Oliveira, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 105704.
- [14] C. A. Grimes, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1451.
- [15] M. Xue, L. Huang, J. Q. Wang, Y. Wang, L. Gao, J. Zhu, Z. G. Zou, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 185604.
- [16] J. H. Bang, R. J. Helmich, K. S. Suslick, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2599.
- [17] I. S. Cho, D.W. Kim, S. Lee, C. H. Kwak, S. T. Bae, J. H. Noh, S. H. Yoon, H. S. Jung, D.W. Kim, K. S. Hong, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2154.

- [18] J. Yu, A. Kudo, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2163.
- [19] A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13547.
- [20] H. G. Kim, D. W. Hwang, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8912.
- [21] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [22] F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bull.* **1989**, *14*, 29.
- [23] C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 272.
- [24] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th ed., CRC Press, **2005**.
- [25] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- [26] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1879**, *22*, 289.
- [27] Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176.
- [28] D. Jézéquel, J. Guenot, N. Jouini, F. Fiévet, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 77.
- [29] C. Feldmann, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1301.
- [30] C. Feldmann, H-O. Jungk, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 372.
- [31] C. Feldmann, C. Metzmacher, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2603.
- [32] C. Feldmann, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 868.
- [33] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
- [34] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 1.
- [35] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213.
- [36] W. Kaufmann, *Phys. Zeitschr.* **1902**, *4*, 54.
- [37] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden **2002**.
- [38] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, Springer, Berlin Heidelberg **2008**.
- [39] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [40] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, Springer, Berlin Heidelberg **2002**.
- [41] *Zetasizer Nano User Manual*, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK **2007**.
- [42] J. D. Graybeal, *Molecular spectroscopy*, McGraw-Hill, New York **1988**.
- [43] H.-H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer **1986**.

- [44] W. Gottwald, K. H. Heinrich, *UV-VIS-Spektroskopie für Anwender*, Wiley-VCH **1998**.
- [45] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, WILEY-VCH **2004**.
- [46] S. Shionoya, W. M. Yen (Hrsg.), *Phosphor Handbook*, CRC Press Boca Raton **1999**.
- [47] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag Berlin **1994**.
- [48] G. Blasse, A. Brill, *Philips Tech. Rundschr.* **1970/71**, 31, 320.
- [49] G. Centi, S. Perathoner, S. Tonini, *Catalysis Today* **2000**, 61, 211-221.
- [50] S. Nikitenko, A. Beale, A. M. J. van der Eerden, S. Jacques, O. Leynaud, M. O'Brien, D. Detolenaere, R. Kaptein, B. Weckhuysen, W. Bras, *J. Synchrotron Rad.* **2008**, 15, 632-640.
- [51] A. Soares, M. Portela, *Catal. Rev.* **2005**, 47, 125-174.
- [52] G. Centi, S. Perathoner, *Topics in Catalysis* **2001**, 15, 145.
- [53] J. Dai, W. Song, S. Wang, S. Ye, K. Wang, J. Du, Y. Sun, J. Fang, J. Chen, B. Gao, *Materials Science and Engineering* **2001**, B 83, 217-222.
- [54] H. Jalili, N. Heinig, K. Leung, *Journal of Applied Physics* **2009**, 105(3), 034305/1-034305/6.
- [55] X. Shen, L. Yao, H. Yang, Q. Zhao, C. Jin, R. Yu, *Journal of Materials Research* **2010**, 25(2), 255-259.
- [56] A. Poddar, R. Bhowmik, I. Muthuselvam, N. Das, *Journal of Applied Physics* **2009**, 106(7), 073908/1-073908/8.
- [57] L. Yao, P. E, J. Zhang, W. Zhang, F. Li, C. Jin, R. Yu, *Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)* **2008**, 403(13-16), 2241-2245.
- [58] X. Li, Y. Sun, X. Zhu, A. Ran, W. Lu, W. Song, J. Dai, *Journal of Applied Physics* **2008**, 103(8), 083711/1-083711/5.
- [59] J. Raittila, T. Salminen, T. Suominen, K. Schlesier, P. Paturi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67(8), 1712-1718.
- [60] S. Jacobo, *Journal of Materials Science* **2005**, 40(2), 417-421.
- [61] W. Zhong, N. Tang, X. Wu, W. Liu, W. Chen, H. Jiang, Y. Du, *Journal of Magnetism and Materials* **2004**, 282, 151-155.
- [62] M. Bibes, K. Bouzehouane, A. Barthelémy, M. Besse, S. Fusil, M. Bowen, P. Seneor, J. Carrey, V. Cros, A. Vaures, J. Contour, A. Fert, *Applied Physics Letters* **2003**, 83(13), 2629.
- [63] R. Morales, D. Sichen, S. Seetharaman, *Metallurgical and Materials Transactions B* **2003**, 34B, 661.
- [64] C. Peng, L. Gao, S. Yang, J. Sun, *Chem. Commun.* **2008**, 5601-5603.

-
- [65] J. Polanams, A. Ray, R. Watt, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*(9), 3203.
- [66] L. Zhang, X. Cao, Y. Ma, X. Chen, Z. Xue, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 207-210.
- [67] A. P. Newbery, B. Q. Han, E. J. Lavernia, C. Suryanarayana, J. A. Christodoulou, *Mater. Process. Handb.* **2007**, *13*, 1.
- [68] Q. Zhang, J. Kano, F. Saito, *Handb. Powder Technol.* **2007**, *12*, 509.
- [69] A. Gutsch, H. Mühlenweg, M. Krämer, *Small* **2005**, *1*, 30.
- [70] D. Vollath, *Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [71] *The Chemistry of Nanomaterials* (Hrsg.: C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [72] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
- [73] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7174.
- [74] U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1907.
- [75] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630.
- [76] N. Pinna, M. Niederberger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5292.
- [77] T. F. Tadros, *Applied Surfactants*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [78] *Biofunctionalization of Nanomaterials* (Hrsg.: C. S. S. R. Kumar), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [79] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- [80] Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somerjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711.
- [81] P. R. Selvakannan, M. Sastry, *Chem. Commun.* **2005**, 1684.
- [82] Y. W. Jun, J. S. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3414.
- [83] S. E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Liu, X. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3177.
- [84] D. Kim, J. Park, K. An, N. K. Yang, J. G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5812.
- [85] X. Wang, H. Fu, A. Peng, T. Zhai, Y. Ma, F. Yuan, J. Yao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1636.
- [86] A. M. Klonkowski, B. Grobelna, S. Lis, S. But, *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, *380*(1-2), 205-210.
- [87] J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz, J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1347.
-

- [88] J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 770-781.
- [89] C. Livage, A. Hynaux, J. Marrot, M. Nogues, G. Ferey, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1423.
- [90] A. Sen, P. Pramanik, *Materials Letters* **2001**, *50*, 287-294.
- [91] A. Sen, P. Pramanik, *Materials Letters* **2002**, *52*, 140-146.
- [92] J. L. Brito, A. L. Barbosa, *J. Catal.* **1997**, *171*, 467.
- [93] C. H. Liang, W. P. Ma, Z. C. Feng, C. Li, *Carbon* **2003**, *41*, 1833.
- [94] K. Hada, M. Nagai, S. Omi, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4084.
- [95] J. M. Jaksic, M. V. Vojnovic, N. V. Krstajic, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4151.
- [96] J. Herrera, D. Resasco, *Journal of Catalysis* **2004**, *221(2)*, 354-364.
- [97] W. Xiao, J. Chen, C. Li, R. Xu, X. Lou, *Chemistry of Materials* **2010**, *22(3)*, 746-754.
- [98] K. Begam, M. Michael, S. Prabakaran, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 971-977.
- [99] D. Vie, E. Martinez, F. Sapina, J. Folgado, A. Beltran, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1697-1703.
- [100] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 1686.
- [101] J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz, J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1347-1355.
- [102] L. M. Madeira, M. F. Portela, C. Mazzocchia, *Catal. Rev.* **2004**, *46*, 53-110.
- [103] D. Abdel, H. M. Ayem, P. Ruiz, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *138*, 363.
- [104] C. Di Renzo, C. Mazzocchia, *Thermochim. Acta* **1985**, *85*, 139-142.
- [105] J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 770-781.
- [106] S. Yu, B. Liu, M. Mo, J. Huang, X. Liu, Y. Quian, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13(8)*, 639.
- [107] aus *Klissurski journal of alloys and compounds* 8.
- [108] aus *Klissurski journal of alloys and compounds* 1.
- [109] C. Koh, S. Tahir, A. Sen, A. Pathak, P. Pramanik, *British Ceramic Transactions* **2002**, *101(3)*, 114.
- [110] J. Ryu, J. Yoon, C. Lim, K. Shim, *Key Engineering Materials* **2006**, *317-318*, 223-226.
- [111] D. Klissurski, M. Mancheva, R. Iordanova, G. Tyuliev, B. Kunev, *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *422*, 53-57.
- [112] B. Moreno, E. Chinarro, M. Colomer, J. Jurado, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4251-4257.

- [113] Y. Mi, Z. Huang, F. Hu, J. Jiang, Y. Li, *Materials Letters* **2010**, *64*, 695-697.
- [114] M. Roming, C. Feldmann, Y. S. Avadhut, J. Schmedt auf der Guenne, *Chemistry of Materials* **2008**, *20(18)*, 5787-5795.
- [115] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, New York, **1981**.
- [116] G. M. Clark, W. P. Doyle, *Spectrochimica Acta* **1966**, *22(8)*, 1441-1447.
- [117] W. P. Doyle, G. McGuire, G. M. Clark, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1966**, *28(5)*, 1185-1190.
- [118] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, P. B. Jamieson, *Journal of Chemical Physics* **1968**, *48(6)*, 2619-2629.
- [119] C. Li, Z. Fu, *Electrochimica Acta* **2008**, *53(12)*, 4293-4301.
- [120] L. M. Kletsova, *Inorg. Mater.* **1968**, *4*, 133.
- [121] L. M. Plyasova, R. F. Kletsova, S. V. Borisov, L. M. Kefeli, *Kristallografiya* **1967**, *13*, 38.
- [122] N. Imanaka, S. Tamura, Y. Kobayashi, Y. Okazaki, M. Hiraiwa, T. Ueda, G. Adachi, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, *303-304*, 303-306.
- [123] R. L. Frost, K. L. Erickson, M. L. Weier, A. R. McKinnon, P. A. Williams, P. Leverett, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 961-966.
- [124] O. v. Knorring, *Contr. Mineral. and Petrol.* **1973**, *41*, 325-331.
- [125] M. Qurashi, W. Barnes, *Am. Mineral.* **1952**, *37*, 423-426.
- [126] W. De Jong, J. De Lange, *Am. Mineral.* **1936**, *21*, 809.
- [127] Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, B. Probst, R. Kontic, G. Patzke, *Applied Catalysis A* **2010**, *375*, 140-148.
- [128] W. Partenheimer, *Catal. Today* **1995**, *23*, 69-157.
- [129] K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Org. Letters* **2000**, *2*, 3647-3650.
- [130] K. Auty, B. C. Gilbert, C.B. Thomas, S. W. Brown, C. W. Jones, W. R. Sanderson, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 279-287.
- [131] J. Skarzewski, J. Mlochowski, *J. Prakt. Chem.* **1985**, *327(6)*, 963-967.
- [132] J. Dakka, A. Zoran, Y. Sasson, *Eur. Pat. Appl.* **1989**, EP 300922 A1 19890125.
- [133] F. Celeste, G. Ranghino, *Eur. Pat. Appl.* **1988**, EP 256352 A1 19880224.
- [134] B. Roessler, A. Brodhagen, F. Rosowski, T. Ruehl, H. Wolf, *PCT Int. Appl.* **2003**, WO 2003078377 A1 20030925.
- [135] *Ger. Offen.* **2004**, DE 10236698 A1 20040219.

- [136] R. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2228-2248.
- [137] M. Haruta, *Gold Bulletin* **2004**, *37(1-2)*, 27-36.
- [138] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surface Science Reports*, *63*, 515-582.
- [139] L.S. Zhang, W.Z. Wang, L. Zhou, H.L. Xu, *Small* **2007**, *3*, 1618-1625.
- [140] N. C. Castillo, A. Heel, T. Graule, C. Pulgarin, *Applied Catalysis B* **2010**, *95*, 335-347.
- [141] C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Topics in Catal.* **2000**, *13*, 231-236.
- [142] N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 1848-1852.
- [143] F. Biechel, J. Dubuc, M. Henry, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 764-769.
- [144] B. Hasenknopf, R. Delmont, P. Herson, P. Gouzerh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1081-1087.

Anhang B.

Tabellen

Ti1-O2	2.134(0.004)	Cl6-Ti2	2.197(0.002)	Cl6-Ti2	2.197(0.002)
Ti1-Cl5	2.180(0.002)	Cl7-Ti2	2.214(0.002)	Cl7-Ti2	2.214(0.002)
Ti1-Cl3	2.204(0.002)	Cl8-Ti2	2.186(0.002)	Cl8-Ti2	2.186(0.002)
Ti1-Cl4	2.204(0.002)	Cl9-C5	1.780(0.007)	Cl9-C5	1.780(0.007)
Ti1-Cl1	2.434(0.002)	Cl10-C3	1.800(0.007)	Cl10-C3	1.800(0.007)
Ti1-Cl2	2.535(0.002)	Cl11-C6	1.798(0.007)	Cl11-C6	1.798(0.007)
Ti2-O1	2.128(0.004)	Cl12-C8	1.786(0.007)	Cl12-C8	1.786(0.007)
Ti2-Cl8	2.186(0.002)	Cl13-C9	1.792(0.007)	Cl13-C9	1.792(0.007)
Ti2-Cl6	2.197(0.002)	Cl14-C10	1.795(0.008)	Cl14-C10	1.795(0.008)
Ti2-Cl7	2.214(0.002)	O1-C2	1.464(0.007)	O1-C2	1.464(0.007)
Ti2-Cl2	2.425(0.002)	O1-Ti2	2.128(0.004)	O1-Ti2	2.128(0.004)
Ti2-Cl1	2.518(0.002)	O2-C1	1.435(0.008)	O2-C1	1.435(0.008)
Cl1-Ti1	2.434(0.002)	O2-Ti1	2.134(0.004)	O2-Ti1	2.134(0.004)
Cl1-Ti2	2.518(0.002)	C1-O2	1.435(0.008)	C1-O2	1.435(0.008)
Cl2-Ti2	2.425(0.002)	C1-C7	1.547(0.009)	C1-C7	1.547(0.009)
Cl2-Ti1	2.535(0.002)	C2-O1	1.464(0.007)	C2-O1	1.464(0.007)
Cl3-Ti1	2.204(0.002)	C2-C4	1.507(0.009)	C2-C4	1.507(0.009)
Cl4-Ti1	2.204(0.002)	C3-C7	1.525(0.009)	C3-C7	1.525(0.009)
Cl5-Ti1	2.180(0.002)	C3-Cl10	1.800(0.007)	C3-Cl10	1.800(0.007)

Tabelle B.1.: Bindungslängen von $\text{Ti}_2(\mu_2 - \text{Cl})_2([\text{HOCH}_2]\text{C}[\text{CH}_2\text{Cl}]_3)_2$ in Å

Cl5-Ti1-O2	90.30 (0.13)	Cl2-Ti2-O1	78.03 (0.14)	Cl10-C3-C7	111.93 (0.47)
Cl3-Ti1-O2	87.37 (0.15)	Cl1-Ti2-O1	82.72 (0.14)	Cl10-C4-C2	107.80 (0.52)
Cl4-Ti1-O2	168.74 (0.15)	Cl6-Ti2-Cl8	98.00 (0.08)	C8-C4-C2	112.74 (0.56)
Cl1-Ti1-O2	79.69 (0.14)	Cl7-Ti2-Cl8	99.17 (0.09)	C9-C4-C2	109.13 (0.50)
Cl2-Ti1-O2	81.89 (0.13)	Cl2-Ti2-Cl8	92.67 (0.07)	C8-C4-C10	107.91 (0.53)
Cl3-Ti1-Cl5	100.42 (0.08)	Cl1-Ti2-Cl8	169.75 (0.08)	C9-C4-C10	112.13 (0.58)
Cl4-Ti1-Cl5	97.70 (0.07)	Cl7-Ti2-Cl6	100.07 (0.08)	C9-C4-C8	107.19 (0.50)
Cl1-Ti1-Cl5	91.17 (0.07)	Cl2-Ti2-Cl6	92.47 (0.07)	Cl9-C5-C7	112.24 (0.47)
Cl2-Ti1-Cl5	168.36 (0.08)	Cl1-Ti2-Cl6	89.01 (0.07)	Cl11-C6-C7	110.87 (0.44)
Cl4-Ti1-Cl3	98.89 (0.07)	Cl2-Ti2-Cl7	161.32 (0.08)	C3-C7-C6	113.61 (0.49)
Cl1-Ti1-Cl3	162.68 (0.07)	Cl1-Ti2-Cl7	86.88 (0.07)	C5-C7-C6	107.13 (0.49)
Cl2-Ti1-Cl3	87.89 (0.07)	Cl1-Ti2-Cl2	79.50 (0.06)	C1-C7-C6	111.86 (0.54)
Cl1-Ti1-Cl4	92.18 (0.07)	Ti2-Cl1-Ti1	100.87 (0.06)	C5-C7-C3	107.74 (0.54)
Cl2-Ti1-Cl4	88.95 (0.06)	Ti1-Cl2-Ti2	100.63 (0.06)	C1-C7-C3	108.26 (0.50)
Cl2-Ti1-Cl1	78.99 (0.06)	Ti2-O1-C2	135.46 (0.36)	C1-C7-C5	108.03 (0.48)
Cl8-Ti2-O1	89.22 (0.14)	Ti1-O2-C1	133.19 (0.38)	Cl12-C8-C4	112.67 (0.45)
Cl6-Ti2-O1	168.36 (0.16)	C7-C1-O2	112.45 (0.49)	Cl13-C9-C4	112.13 (0.45)
Cl7-Ti2-O1	87.68 (0.14)	C4-C2-O1	110.72 (0.46)	Cl14-C10-C4	113.00 (0.47)

Tabelle B.2.: Bindungswinkel (in °) von $\text{Ti}_2(\mu_2 - \text{Cl})_2([\text{HOCH}_2]\text{C}[\text{CH}_2\text{Cl}]_3)_2$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	U _{eq}
Ti1	21.70(0.45)	20.50(0.41)	29.73(0.56)	-0.30(0.40)	-0.29(0.37)	0.80(0.33)	23.98(0.22)
Ti2	22.84(0.44)	21.94(0.44)	31.39(0.59)	-0.27(0.40)	-0.31(0.40)	1.69(0.35)	25.39(0.23)
Cl1	26.57(0.58)	22.27(0.55)	32.17(0.75)	1.64(0.53)	-0.63(0.51)	-1.33(0.47)	27.00(0.28)
Cl2	27.87(0.60)	20.82(0.54)	32.69(0.76)	0.70(0.52)	1.22(0.52)	-1.06(0.46)	27.12(0.29)
Cl3	33.70(0.67)	30.59(0.67)	30.48(0.78)	3.94(0.57)	-0.71(0.59)	1.51(0.56)	31.59(0.31)
Cl4	-24.45(0.61)	33.23(0.70)	36.02(0.84)	-2.34(0.61)	1.04(0.55)	4.86(0.51)	31.23(0.32)
Cl5	29.60(0.65)	25.05(0.63)	42.67(0.91)	-3.87(0.61)	-3.43(0.59)	-3.19(0.51)	32.44(0.33)
Cl6	22.57(0.62)	37.44(0.75)	41.58(0.94)	-0.36(0.65)	1.01(0.57)	5.50(0.53)	33.86(0.35)
Cl7	37.15(0.74)	33.56(0.71)	31.26(0.83)	3.59(0.62)	-0.03(0.61)	4.73(0.58)	33.99(0.33)
Cl8	35.28(0.72)	28.30(0.65)	47.85(0.02)	-7.60(0.67)	-5.88(0.68)	-3.08(0.58)	37.14(0.36)
Cl9	30.09(0.66)	30.26(0.67)	42.33(0.95)	5.29(0.63)	0.218(0.63)	-3.06(0.54)	34.23(0.34)
Cl10	41.03(0.80)	30.80(0.68)	37.18(0.92)	-9.52(0.63)	-7.83(0.66)	5.81(0.61)	36.34(0.36)
Cl11	33.69(0.74)	31.03(0.68)	39.61(0.90)	9.07(0.65)	1.21(0.63)	0.78(0.55)	34.78(0.34)
Cl12	-34.64(0.73)	33.10(0.72)	39.16(0.89)	7.66(0.63)	-0.31(0.63)	0.78(0.57)	35.63(0.35)
Cl13	-37.20(0.77)	33.37(0.75)	46.49(1.00)	8.53(0.71)	11.00(0.72)	3.13(0.64)	39.02(0.38)
Cl14	-45.36(0.94)	49.43(1.00)	38.95(1.02)	-17.83(0.80)	-6.79(0.75)	8.90(0.77)	44.58(0.45)
O1	18.02(1.63)	27.52(1.98)	34.76(2.40)	2.45(1.77)	5.60(1.62)	5.88(1.47)	26.77(0.86)
O2	17.54(1.65)	26.29(1.94)	37.46(2.54)	1.14(1.72)	1.76(1.56)	2.78(1.47)	27.10(0.88)
C1	27.06(2.58)	25.71(2.50)	34.11(3.42)	-2.68(2.36)	4.10(2.41)	-1.18(2.11)	28.96(1.21)
C2	-25.40(2.53)	19.46(2.28)	39.70(3.60)	1.73(2.37)	5.47(2.32)	-3.57(1.97)	28.19(1.21)
C3	37.74(3.11)	26.10(2.63)	33.93(3.49)	-1.94(2.44)	-1.44(2.69)	4.41(2.38)	32.59(1.30)
C4	-26.05(2.47)	20.71(2.28)	33.43(3.17)	0.87(2.32)	1.27(2.24)	-0.08(1.97)	26.73(1.11)
C5	29.24(2.69)	24.78(2.60)	35.26(3.42)	0.28(2.44)	4.61(2.40)	4.88(2.17)	29.76(1.22)
C6	29.38(2.68)	22.06(2.44)	31.95(3.38)	-1.07(2.22)	1.30(2.24)	-3.29(2.09)	27.80(1.21)
C7	24.70(2.38)	22.51(2.39)	30.27(3.21)	-0.97(2.19)	-0.72(2.11)	0.05(2.00)	25.83(1.13)
C8	-32.80(2.96)	26.11(2.69)	33.05(3.42)	-3.76(2.40)	2.28(2.42)	2.08(2.30)	30.65(1.26)
C9	-34.42(3.08)	28.21(2.73)	31.20(3.40)	0.36(2.39)	3.45(2.45)	1.76(2.37)	31.28(1.28)
C10	40.77(3.40)	38.18(3.40)	34.95(3.82)	-4.81(2.93)	1.76(2.80)	8.39(2.90)	37.97(1.48)

Tabelle B.3.: Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Ti}_2(\mu_2 - \text{Cl})_2([\text{HOCH}_2]\text{C}[\text{CH}_2\text{Cl}]_3)_2$ in $\times 10^{-3}$

Ti1-O4	1.872 (0.004)	Ti7-Ti3	3.192 (0.002)	C25A-C25B	1.492 (0.009)
Ti1-O1	1.886 (0.004)	Ti7-Ti4	3.195 (0.002)	C25A-C25B_1	1.492 (0.009)
Ti1-O7	1.933 (0.004)	O1-Ti1	1.886 (0.004)	C25A-C25C_1	1.555 (0.015)
Ti1-O5	1.938 (0.004)	O1-Ti3	1.988 (0.004)	C25A-C25C	1.555 (0.0145)
Ti1-O2	2.009 (0.004)	O1-Ti2	2.009 (0.004)	C25B-O7	1.376 (0.007)
Ti1-O3	2.012 (0.004)	O2-Ti1	2.009 (0.004)	C25B-C25A	1.492 (0.009)
Ti1-Ti4	3.048 (0.002)	O2-Ti7	2.048 (0.004)	C25C-O5	1.369 (0.013)
Ti1-Ti6	3.051 (0.002)	O2-Ti4	2.070 (0.004)	C25C-C25A	1.555 (0.015)
Ti1-Ti2	3.060 (0.001)	O2-Ti3	2.110 (0.004)	C6A-O6	1.405 (0.007)
Ti1-Ti3	3.074 (0.002)	O3-Ti1	2.012 (0.004)	C6A-C6B	1.505 (0.010)
Ti1-Ti7	3.154 (0.002)	O3-Ti5	2.036 (0.004)	C6B-C6A	1.505 (0.010)
Ti1-Ti5	3.157 (0.002)	O3-Ti2	2.080 (0.004)	C8A-O8	1.413 (0.008)
Ti2-O11	1.771 (0.005)	O3-Ti6	2.110 (0.004)	C8A-C8B	1.500 (0.011)
Ti2-O17	1.813 (0.005)	O4-Ti1	1.872 (0.004)	C8B-C8A	1.500 (0.011)
Ti2-O6	2.008 (0.005)	O4-Ti6	1.978 (0.004)	C9A-O9	1.417 (0.009)
Ti2-O1	2.009 (0.004)	O4-Ti4	2.021 (0.004)	C9A-C9B	1.461 (0.017)
Ti2-O9	2.039 (0.005)	O5-C25C	1.369 (0.014)	C9B-C9A	1.461 (0.017)
Ti2-O3	2.080 (0.004)	O5-Ti1	1.938 (0.004)	C10A-O10	1.417 (0.012)
Ti2-Ti1	3.060 (0.001)	O5-Ti7	2.145 (0.004)	C10A-C10B	1.504 (0.028)
Ti2-Ti3	3.150 (0.002)	O6-C6A	1.405 (0.007)	C10B-C10A	1.504 (0.028)
Ti2-Ti5	3.196 (0.002)	O6-Ti3	2.003 (0.004)	C11A-O11	1.314 (0.012)
Ti3-O12	1.782 (0.005)	O6-Ti2	2.008 (0.005)	C11A-C11B	1.403 (0.018)
Ti3-O19	1.799 (0.005)	O7-C25B	1.376 (0.007)	C11B-C11A	1.403 (0.018)
Ti3-O1	1.988 (0.004)	O7-Ti1	1.933 (0.004)	C12A-O12	1.326 (0.010)
Ti3-O6	2.003 (0.004)	O7-Ti5	2.145 (0.004)	C12A-C12B	1.496 (0.016)
Ti3-O13	2.036 (0.004)	O8-C8A	1.413 (0.008)	C12B-C12A	1.496 (0.016)
Ti3-O2	2.110 (0.004)	O8-Ti6	2.000 (0.005)	C13A-C13B	1.208 (0.028)
Ti3-Ti1	3.074 (0.002)	O8-Ti4	2.017 (0.005)	C13A-O13	1.357 (0.013)
Ti3-Ti2	3.150 (0.002)	O9-C9A	1.417 (0.009)	C13B-C13A	1.208 (0.028)
Ti3-Ti7	3.192 (0.002)	O9-Ti5	1.982 (0.005)	C14A-C14B	1.308 (0.017)
Ti4-O22	1.781 (0.006)	O9-Ti2	2.039 (0.005)	C14A-O14	1.397 (0.013)
Ti4-O14	1.802 (0.006)	O10-C10A	1.417 (0.012)	C14B-C14A	1.308 (0.017)
Ti4-O8	2.017 (0.005)	O10-Ti5	1.954 (0.005)	C15A-O15	1.317 (0.011)
Ti4-O4	2.021 (0.004)	O10-Ti6	2.039 (0.005)	C15A-C15B	1.472 (0.014)
Ti4-O18	2.031 (0.005)	O11-C11A	1.314 (0.012)	C15B-C15A	1.472 (0.014)

Ti4-O2	2.070 (0.004)	O11-Ti2	1.771 (0.005)	C16A-O16	1.352 (0.010)
Ti4-Ti1	3.048 (0.002)	O12-C12A	1.326 (0.010)	C16A-C16B	1.415 (0.016)
Ti4-Ti6	3.168 (0.002)	O12-Ti3	1.782 (0.005)	C16B-C16A	1.415 (0.016)
Ti4-Ti7	3.195 (0.002)	O13-C13A	1.357 (0.013)	C17A-C17B	1.069 (0.019)
Ti5-O20	1.776 (0.005)	O13-Ti7	1.954 (0.005)	C17A-O17	1.321 (0.016)
Ti5-O21	1.813 (0.005)	O13-Ti3	2.036 (0.004)	C17B-C17A	1.069 (0.019)
Ti5-O10	1.954 (0.005)	O14-C14A	1.397 (0.013)	C18A-C18B	1.352 (0.019)
Ti5-O9	1.982 (0.005)	O14-Ti4	1.802 (0.006)	C18A-O18	1.450 (0.012)
Ti5-O3	2.036 (0.004)	O15-C15A	1.317 (0.011)	C18B-C18A	1.352 (0.019)
Ti5-O7	2.145 (0.004)	O15-Ti6	1.776 (0.005)	C19A-O19	1.412 (0.013)
Ti5-Ti1	3.157 (0.002)	O16-C16A	1.352 (0.010)	C19A-C19B	1.429 (0.015)
Ti5-Ti2	3.196 (0.002)	O16-Ti6	1.799 (0.005)	C19B-C19A	1.429 (0.015)
Ti5-Ti6	3.212 (0.002)	O17-C17A	1.321 (0.016)	C20A-O20	1.182 (0.013)
Ti6-O15	1.776 (0.005)	O17-Ti2	1.813 (0.005)	C20A-C20B	1.203 (0.019)
Ti6-O16	1.799 (0.005)	O18-C18A	1.450 (0.012)	C20B-C20A	1.203 (0.019)
Ti6-O4	1.978 (0.004)	O18-Ti7	1.958 (0.006)	C21A-C21B	1.191 (0.023)
Ti6-O8	2.000 (0.005)	O18-Ti4	2.031 (0.005)	C21A-O21	1.411 (0.014)
Ti6-O10	2.039 (0.005)	O19-C19A	1.412 (0.013)	C21B-C21A	1.191 (0.023)
Ti6-O3	2.110 (0.004)	O19-Ti3	1.799 (0.005)	C22A-O22	1.358 (0.013)
Ti6-Ti1	3.051 (0.002)	O20-C20A	1.182 (0.013)	C22A-C22B	1.430 (0.016)
Ti6-Ti4	3.168 (0.002)	O20-Ti5	1.776 (0.005)	C22B-C22A	1.430 (0.016)
Ti6-Ti5	3.212 (0.002)	O21-C21A	1.411 (0.014)	C23A-O23	1.360 (0.013)
Ti7-O24	1.782 (0.006)	O21-Ti5	1.813 (0.005)	C23A-C23B	1.413 (0.018)
Ti7-O23	1.803 (0.005)	O22-C22A	1.358 (0.013)	C23B-C23A	1.413 (0.018)
Ti7-O13	1.954 (0.005)	O22-Ti4	1.781 (0.006)	C24A-O24	1.076 (0.016)
Ti7-O18	1.958 (0.006)	O23-C23A	1.360 (0.013)	C24A-C24B	1.370 (0.020)
Ti7-O2	2.048 (0.004)	O23-Ti7	1.803 (0.005)	C24B-C24A	1.370 (0.020)
Ti7-O5	2.145 (0.004)	O24-C24A	1.076 (0.016)		
Ti7-Ti1	3.154 (0.002)	O24-Ti7	1.782 (0.006)		

Tabelle B.4.: Bindungslängen von $\text{Ti}_{14}\text{O}_8(\text{OEt})_{36}[\mu_4 - (\text{OCH}_2)_4\text{C}]$ in Å

O1-Ti1-O4	152.18 (0.17)	Ti2-Ti3-O6	38.29 (0.13)	Ti5-Ti6-Ti1	60.49 (0.03)
O7-Ti1-O4	100.30 (0.18)	Ti7-Ti3-O6	131.59 (0.13)	O23-Ti7-O24	97.23 (0.26)
O5-Ti1-O4	101.96 (0.17)	O2-Ti3-O13	74.46 (0.17)	O13-Ti7-O24	91.05 (0.28)
O2-Ti1-O4	82.67 (0.17)	Ti1-Ti3-O13	81.43 (0.14)	O18-Ti7-O24	94.40 (0.29)
O3-Ti1-O4	82.26 (0.16)	Ti2-Ti3-O13	127.28 (0.15)	O2-Ti7-O24	102.23 (0.22)
Ti4-Ti1-O4	40.24 (0.13)	Ti7-Ti3-O13	35.98 (0.14)	O5-Ti7-O24	177.40 (0.22)
Ti6-Ti1-O4	38.81 (0.12)	Ti1-Ti3-O2	40.49 (0.11)	Ti1-Ti7-O24	140.74 (0.19)
Ti2-Ti1-O4	120.60 (0.13)	Ti2-Ti3-O2	91.94 (0.11)	Ti3-Ti7-O24	92.66 (0.19)
Ti3-Ti1-O4	121.24 (0.14)	Ti7-Ti3-O2	39.14 (0.10)	Ti4-Ti7-O24	94.35 (0.23)
Ti7-Ti1-O4	92.62 (0.13)	Ti2-Ti3-Ti1	58.88 (0.04)	O13-Ti7-O23	103.30 (0.26)
Ti5-Ti1-O4	90.63 (0.13)	Ti7-Ti3-Ti1	60.41 (0.04)	O18-Ti7-O23	101.49 (0.27)
O7-Ti1-O1	99.72 (0.17)	O14-Ti4-O22	96.79 (0.25)	O2-Ti7-O23	160.51 (0.22)
O5-Ti1-O1	98.21 (0.17)	O8-Ti4-O22	99.64 (0.26)	O5-Ti7-O23	84.96 (0.20)
O2-Ti1-O1	81.65 (0.17)	O4-Ti4-O22	95.02 (0.23)	Ti1-Ti7-O23	122.03 (0.18)
O3-Ti1-O1	82.10 (0.15)	O18-Ti4-O22	90.87 (0.26)	Ti3-Ti7-O23	140.12 (0.23)
Ti4-Ti1-O1	120.36 (0.13)	O2-Ti4-O22	163.01 (0.23)	Ti4-Ti7-O23	138.31 (0.23)
Ti6-Ti1-O1	121.05 (0.11)	Ti1-Ti4-O22	130.21 (0.20)	O18-Ti7-O13	153.71 (0.19)
Ti2-Ti1-O1	39.68 (0.11)	Ti6-Ti4-O22	91.46 (0.23)	O2-Ti7-O13	77.62 (0.17)
Ti3-Ti1-O1	38.68 (0.12)	Ti7-Ti4-O22	126.83 (0.22)	O5-Ti7-O13	87.06 (0.19)
Ti7-Ti1-O1	89.71 (0.12)	O8-Ti4-O14	93.36 (0.24)	Ti1-Ti7-O13	80.48 (0.14)
Ti5-Ti1-O1	91.55 (0.13)	O4-Ti4-O14	163.64 (0.21)	Ti3-Ti7-O13	37.75 (0.12)
O5-Ti1-O7	86.95 (0.16)	O18-Ti4-O14	100.63 (0.25)	Ti4-Ti7-O13	116.41 (0.13)
O2-Ti1-O7	168.24 (0.15)	O2-Ti4-O14	93.73 (0.21)	O2-Ti7-O18	76.09 (0.18)
O3-Ti1-O7	80.76 (0.15)	Ti1-Ti4-O14	133.00 (0.18)	O5-Ti7-O18	86.53 (0.19)
Ti4-Ti1-O7	139.47 (0.13)	Ti6-Ti4-O14	131.04 (0.20)	Ti1-Ti7-O18	79.07 (0.15)
Ti6-Ti1-O7	92.92 (0.12)	Ti7-Ti4-O14	93.25 (0.20)	Ti3-Ti7-O18	116.19 (0.15)
Ti2-Ti1-O7	91.60 (0.11)	O4-Ti4-O8	73.49 (0.18)	Ti4-Ti7-O18	37.56 (0.14)
Ti3-Ti1-O7	137.69 (0.12)	O18-Ti4-O8	161.40 (0.19)	O5-Ti7-O2	75.61 (0.15)
Ti7-Ti1-O7	128.82 (0.11)	O2-Ti4-O8	93.00 (0.16)	Ti1-Ti7-O2	38.52 (0.11)
Ti5-Ti1-O7	41.77 (0.10)	Ti1-Ti4-O8	80.68 (0.12)	Ti3-Ti7-O2	40.57 (0.11)
O2-Ti1-O5	81.29 (0.16)	Ti6-Ti4-O8	37.74 (0.14)	Ti4-Ti7-O2	39.37 (0.11)
O3-Ti1-O5	167.56 (0.16)	Ti7-Ti4-O8	131.74 (0.12)	Ti1-Ti7-O5	37.09 (0.10)
Ti4-Ti1-O5	92.65 (0.12)	O18-Ti4-O4	90.44 (0.18)	Ti3-Ti7-O5	84.75 (0.11)

Ti6-Ti1-O5	140.06 (0.13)	O2-Ti4-O4	77.65 (0.16)	Ti4-Ti7-O5	84.90 (0.11)
Ti2-Ti1-O5	136.89 (0.13)	Ti1-Ti4-O4	36.77 (0.11)	Ti3-Ti7-Ti1	57.93 (0.04)
Ti3-Ti1-O5	91.62 (0.13)	Ti6-Ti4-O4	37.12 (0.11)	Ti4-Ti7-Ti1	57.37 (0.04)
Ti7-Ti1-O5	41.87 (0.12)	Ti7-Ti4-O4	88.67 (0.12)	Ti3-O1-Ti1	104.96 (0.18)
Ti5-Ti1-O5	128.71 (0.12)	O2-Ti4-O18	74.05 (0.18)	Ti2-O1-Ti1	103.49 (0.17)
O3-Ti1-O2	110.98 (0.16)	Ti1-Ti4-O18	80.82 (0.14)	Ti2-O1-Ti3	104.01 (0.17)
Ti4-Ti1-O2	42.43 (0.11)	Ti6-Ti4-O18	127.49 (0.15)	Ti7-O1-Ti1	102.05 (0.16)
Ti6-Ti1-O2	96.36 (0.11)	Ti7-Ti4-O18	35.99 (0.15)	Ti4-O1-Ti1	96.68 (0.18)
Ti2-Ti1-O2	96.68 (0.11)	Ti1-Ti4-O2	40.89 (0.11)	Ti3-O1-Ti1	96.50 (0.16)
Ti3-Ti1-O2	43.01 (0.11)	Ti6-Ti4-O2	91.65 (0.12)	Ti4-O1-Ti7	101.76 (0.17)
Ti7-Ti1-O2	39.43 (0.11)	Ti7-Ti4-O2	38.87 (0.10)	Ti3-O1-Ti7	100.29 (0.17)
Ti5-Ti1-O2	149.98 (0.11)	Ti6-Ti4-Ti1	58.75 (0.04)	Ti3-O1-Ti4	151.26 (0.19)
Ti4-Ti1-O3	97.92 (0.11)	Ti7-Ti4-Ti1	60.63 (0.04)	Ti5-O3-Ti1	102.55 (0.16)
Ti6-Ti1-O3	43.51 (0.10)	O21-Ti5-O20	96.63 (0.25)	Ti2-O3-Ti1	96.80 (0.15)
Ti2-Ti1-O3	42.44 (0.11)	O10-Ti5-O20	93.41 (0.25)	Ti6-O3-Ti1	95.47 (0.15)
Ti3-Ti1-O3	96.17 (0.12)	O9-Ti5-O20	92.12 (0.25)	Ti2-O3-Ti5	101.89 (0.16)
Ti7-Ti1-O3	150.36 (0.12)	O3-Ti5-O20	103.76 (0.22)	Ti6-O3-Ti5	101.53 (0.17)
Ti5-Ti1-O3	39.00 (0.11)	O7-Ti5-O20	178.61 (0.25)	Ti6-O3-Ti2	150.43 (0.20)
Ti6-Ti1-Ti4	62.59 (0.04)	Ti1-Ti5-O20	142.21 (0.20)	Ti6-O4-Ti1	104.81 (0.18)
Ti2-Ti1-Ti4	114.74 (0.05)	Ti2-Ti5-O20	94.43 (0.21)	Ti4-O4-Ti1	102.99 (0.20)
Ti3-Ti1-Ti4	82.84 (0.04)	Ti6-Ti5-O20	95.26 (0.20)	Ti4-O4-Ti6	104.81 (0.18)
Ti7-Ti1-Ti4	62.00 (0.04)	O10-Ti5-O21	101.84 (0.26)	Ti1-O4-C25C	126.02 (0.65)
Ti5-Ti1-Ti4	124.71 (0.05)	O9-Ti5-O21	103.10 (0.26)	Ti7-O4-C25C	122.54 (0.65)
O17-Ti2-O11	96.21 (0.23)	O3-Ti5-O21	159.61 (0.19)	Ti7-O4-Ti1	101.04 (0.16)
O6-Ti2-O11	99.31 (0.25)	O7-Ti5-O21	84.29 (0.19)	Ti3-O6-C6A	127.64 (0.43)
O1-Ti2-O11	95.77 (0.20)	Ti1-Ti5-O21	121.16 (0.16)	Ti2-O6-C6A	127.82 (0.41)
O9-Ti2-O11	91.07 (0.25)	Ti2-Ti5-O21	139.95 (0.22)	Ti2-O6-Ti3	103.51 (0.17)
O3-Ti2-O11	163.97 (0.22)	Ti6-Ti5-O21	138.15 (0.22)	Ti1-O7-C25B	124.93 (0.43)
Ti1-Ti2-O11	131.38 (0.17)	O9-Ti5-O10	153.62 (0.20)	Ti5-O7-C25B	124.77 (0.37)
Ti3-Ti2-O11	90.79 (0.20)	O3-Ti5-O10	76.78 (0.18)	Ti5-O7-Ti1	101.34 (0.16)
Ti5-Ti2-O11	127.79 (0.21)	O7-Ti5-O10	87.41 (0.17)	Ti6-O8-C8A	128.28 (0.51)
O6-Ti2-O17	92.83 (0.21)	Ti1-Ti5-O10	79.52 (0.14)	Ti4-O8-C8A	124.91 (0.50)
O1-Ti2-O17	163.64 (0.20)	Ti2-Ti5-O10	115.78 (0.15)	Ti4-O8-Ti6	104.13 (0.20)

O9-Ti2-O17	100.04 (0.22)	Ti6-Ti5-O10	37.38 (0.14)	Ti5-O9-C9A	125.18 (0.61)
O3-Ti2-O17	93.45 (0.19)	O3-Ti5-O9	76.85 (0.17)	Ti2-O9-C9A	125.69 (0.56)
Ti1-Ti2-O17	132.41 (0.16)	O7-Ti5-O9	86.65 (0.17)	Ti2-O9-Ti5	105.27 (0.20)
Ti3-Ti2-O17	130.92 (0.18)	Ti1-Ti5-O9	80.35 (0.13)	Ti5-O10-C10A	125.73 (0.63)
Ti5-Ti2-O17	93.19 (0.18)	Ti2-Ti5-O9	37.99 (0.14)	Ti6-O10-C10A	127.17 (0.64)
O1-Ti2-O6	74.25 (0.16)	Ti6-Ti5-O9	116.39 (0.14)	Ti6-O10-Ti5	107.06 (0.22)
O9-Ti2-O6	162.51 (0.17)	O7-Ti5-O3	75.34 (0.14)	Ti2-O11-C11A	158.52 (0.94)
O3-Ti2-O6	92.94 (0.16)	Ti1-Ti5-O3	38.45 (0.10)	Ti3-O12-C12A	160.28 (0.64)
Ti1-Ti2-O6	80.51 (0.11)	Ti2-Ti5-O3	39.55 (0.11)	Ti7-O13-C13A	124.98 (0.83)
Ti3-Ti2-O6	38.20 (0.11)	Ti6-Ti5-O3	40.08 (0.10)	Ti3-O13-C13A	127.16 (0.72)
Ti5-Ti2-O6	131.39 (0.12)	Ti1-Ti5-O7	36.90 (0.10)	Ti3-O13-Ti7	106.28 (0.20)
O9-Ti2-O1	90.83 (0.17)	Ti2-Ti5-O7	84.20 (0.12)	Ti4-O14-C14A	136.33 (0.84)
O3-Ti2-O1	77.57 (0.14)	Ti6-Ti5-O7	84.72 (0.11)	Ti6-O15-C15A	162.16 (0.68)
Ti1-Ti2-O1	36.83 (0.11)	Ti2-Ti5-Ti1	57.58 (0.04)	Ti6-O16-C16A	140.63 (0.76)
Ti3-Ti2-O1	37.76 (0.12)	Ti6-Ti5-Ti1	57.24 (0.04)	Ti2-O17-C17A	142.66 (1.19)
Ti5-Ti2-O1	88.22 (0.12)	O16-Ti6-O15	96.74 (0.25)	Ti7-O18-C18A	124.27 (0.69)
O3-Ti2-O9	74.63 (0.17)	O4-Ti6-O15	163.51 (0.22)	Ti4-O18-C18A	126.01 (0.78)
Ti1-Ti2-O9	82.07 (0.13)	O8-Ti6-O15	93.34 (0.23)	Ti4-O18-Ti7	106.44 (0.21)
Ti3-Ti2-O9	128.42 (0.13)	O10-Ti6-O15	100.05 (0.22)	Ti3-O19-C19A	137.73 (0.70)
Ti5-Ti2-O9	36.74 (0.14)	O3-Ti6-O15	92.42 (0.20)	Ti5-O20-C20A	170.67 (1.87)
Ti1-Ti2-O3	40.75 (0.10)	Ti1-Ti6-O15	131.60 (0.17)	Ti5-O21-C21A	138.37 (0.63)
Ti3-Ti2-O3	40.75 (0.10)	Ti4-Ti6-O15	131.45 (0.19)	Ti4-O22-C22A	155.11 (0.78)
Ti5-Ti2-O3	40.75 (0.10)	Ti5-Ti6-O15	92.75 (0.18)	Ti7-O23-C23A	142.73 (1.01)
Ti3-Ti2-Ti1	59.31 (0.04)	O4-Ti6-O16	96.53 (0.22)	Ti7-O24-C24A	158.77 (1.30)
Ti5-Ti2-Ti1	60.58 (0.03)	O8-Ti6-O16	99.70 (0.24)	C25B1-C25A-C25B	106.46 (0.75)
O19-Ti3-O12	96.16 (0.24)	O10-Ti6-O16	90.91 (0.24)	C25C1-C25A-C25B	97.21 (0.66)
O1-Ti3-O12	163.72 (0.19)	O3-Ti6-O16	162.97 (0.22)	C25C-C25A-C25B	103.76 (0.66)
O6-Ti3-O12	94.08 (0.20)	Ti1-Ti6-O16	131.65 (0.19)	C25C1-C25A-C25B1	103.76 (0.66)
O13-Ti3-O12	99.45 (0.21)	Ti4-Ti6-O16	92.35 (0.21)	C25C-C25A-C25B1	97.21 (0.66)
O2-Ti3-O12	92.17 (0.19)	Ti5-Ti6-O16	126.43 (0.20)	C25C-C25A-C25C1	144.67 (1.23)
Ti1-Ti3-O12	131.13 (0.16)	O8-Ti6-O4	74.79 (0.18)	C25A-C25B-O7	117.13 (0.58)
Ti2-Ti3-O12	132.33 (0.15)	O10-Ti6-O4	89.48 (0.17)	C25A-C25C-O5	113.07 (0.98)
Ti7-Ti3-O12	92.11 (0.15)	O3-Ti6-O4	77.36 (0.15)	C6B-C6A-O6	110.95 (0.58)
O1-Ti3-O19	97.36 (0.21)	Ti1-Ti6-O4	36.39 (0.11)	C8B-C8A-O8	111.92 (0.66)

O6-Ti3-O19	99.50 (0.21)	Ti4-Ti6-O4	38.07 (0.12)	C9B-C9A-O9	110.48 (0.96)
O13-Ti3-O19	91.52 (0.22)	Ti5-Ti6-O4	87.20 (0.12)	C10B-C10A-O10	106.63 (1.49)
O2-Ti3-O19	164.73 (0.20)	O10-Ti6-O8	161.85 (0.17)	C11B-C11A-O11	118.81 (1.46)
Ti1-Ti3-O19	132.71 (0.19)	O3-Ti6-O8	94.05 (0.16)	C12B-C12A-O12	112.61 (1.00)
Ti2-Ti3-O19	91.88 (0.19)	Ti1-Ti6-O8	80.85 (0.12)	O13-C13A-C13B	132.49 (2.79)
Ti7-Ti3-O19	127.44 (0.18)	Ti4-Ti6-O8	38.13 (0.13)	O14-C14A-C14B	121.04 (1.53)
O6-Ti3-O1	74.78 (0.16)	Ti5-Ti6-O8	132.27 (0.13)	C15B-C15A-O15	115.63 (1.12)
O13-Ti3-O1	89.22 (0.18)	O3-Ti6-O10	73.32 (0.17)	C16B-C16A-O16	117.79 (1.10)
O2-Ti3-O1	76.81 (0.15)	Ti1-Ti6-O10	81.10 (0.13)	O17-C17A-C17B	145.71 (2.88)
Ti1-Ti3-O1	36.36 (0.11)	Ti4-Ti6-O10	127.46 (0.13)	O18-C18A-C18B	114.68 (1.53)
Ti2-Ti3-O1	38.23 (0.10)	Ti5-Ti6-O10	35.56 (0.14)	C19B-O19-C19A	112.02 (1.15)
Ti7-Ti3-O1	86.84 (0.11)	Ti1-Ti6-O3	41.02 (0.10)	C20B-C20A-O20	161.98 (4.62)
O13-Ti3-O6	161.54 (0.19)	Ti4-Ti6-O3	92.30 (0.11)	O21-C21A-C21B	121.30 (1.96)
O2-Ti3-O6	92.62 (0.16)	Ti5-Ti6-O3	38.40 (0.11)	C22B-C22A-O22	114.06 (1.38)
Ti1-Ti3-O6	80.21 (0.13)	Ti4-Ti6-Ti1	58.65 (0.04)	C23B-C23A-O23	117.78 (1.44)
C24B-C24A-O24	156.31 (2.06)				

Tabelle B.5.: Bindungswinkel (in °) von Verbindung $\text{Ti}_{14}\text{O}_8(\text{OEt})_{36}[\mu_4 - (\text{OCH}_2)_4\text{C}]$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	U _{eq}
Ti1	43.27(0.44)	46.78(0.46)	42.93(0.47)	0.09(0.35)	4.30(0.38)	-0.48(0.35)	44.52(0.23)
Ti2	63.22(0.61)	48.15(0.51)	55.61(0.59)	8.68(0.41)	-0.89(0.50)	-1.49(0.43)	56.61(0.29)
Ti3	49.12(0.52)	71.36(0.66)	46.45(0.54)	3.00(0.44)	7.57(0.45)	-6.04(0.45)	55.58(0.28)
Ti4	83.68(0.80)	47.13(0.53)	56.38(0.62)	-2.95(0.43)	13.03(0.59)	-6.65(0.49)	62.12(0.32)
Ti5	52.43(0.55)	68.70(0.66)	55.45(0.62)	-4.39(0.48)	1.89(0.49)	14.19(0.47)	59.45(0.31)
Ti6	48.83(0.53)	74.80(0.70)	55.82(0.63)	-0.15(0.49)	5.37(0.48)	-15.11(0.48)	60.04(0.31)
Ti7	61.41(0.63)	77.10(0.72)	46.59(0.56)	2.88(0.48)	5.81(0.50)	20.41(0.53)	61.91(0.32)
O1	44.81(1.78)	51.22(1.88)	46.47(1.91)	2.42(1.48)	2.18(1.60)	-5.89(1.44)	47.95(0.81)
O2	51.94(1.94)	51.13(1.92)	41.97(1.81)	0.50(1.43)	6.51(1.63)	1.48(1.51)	48.38(0.81)
O3	40.88(1.66)	48.59(1.81)	48.23(1.94)	0.29(1.44)	1.70(1.54)	-2.56(1.38)	46.38(0.79)
O4	54.16(2.03)	49.68(1.93)	51.43(2.10)	3.70(1.54)	8.03(1.78)	-3.35(1.57)	51.72(0.87)
O5	50.27(1.94)	55.21(1.99)	43.96(1.88)	-4.64(1.52)	-0.98(1.65)	7.01(1.58)	50.59(0.86)
O6	54.48(2.07)	59.63(2.16)	45.62(2.00)	6.48(1.60)	-1.14(1.74)	-5.53(1.69)	54.08(0.92)
O7	46.02(1.79)	51.20(1.89)	44.49(1.89)	-1.48(1.44)	1.48(1.57)	5.18(1.45)	47.75(0.81)
O8	67.04(2.53)	65.15(2.42)	53.62(2.29)	-4.20(1.84)	5.99(2.07)	-21.93(1.99)	62.22(1.08)
O9	74.30(2.77)	48.97(2.07)	68.68(2.71)	-1.69(1.85)	-1.27(2.30)	8.04(1.90)	65.14(1.14)
O10	48.93(2.07)	88.91(3.04)	53.75(2.38)	-0.36(2.08)	10.69(1.95)	-4.40(2.02)	63.54(1.08)
O11	90.14(3.49)	53.79(2.39)	87.97(3.49)	16.92(2.28)	-5.46(2.87)	-11.99(2.31)	79.13(1.48)
O12	61.42(2.47)	79.79(2.86)	50.69(2.28)	2.44(2.01)	12.01(2.07)	-0.88(2.09)	63.59(1.07)
O13	44.30(1.99)	109.(3.68)	49.67(2.30)	1.29(2.26)	5.87(1.87)	-2.64(2.18)	67.75(1.20)
O14	109.38(4.10)	56.66(2.51)	71.02(3.04)	-13.40(2.14)	13.05(2.97)	-7.43(2.53)	79.03(1.45)
O15	52.28(2.26)	104.85(3.69)	59.48(2.65)	-5.75(2.41)	1.35(2.11)	-16.64(2.35)	72.88(1.30)
O16	65.17(2.80)	102.92(3.88)	82.03(3.61)	-6.70(2.87)	12.46(2.69)	-34.92(2.72)	83.20(1.56)
O17	76.93(2.91)	66.27(2.60)	62.78(2.65)	17.43(2.06)	-0.72(2.37)	6.24(2.20)	69.74(1.23)
O18	99.58(3.64)	56.95(2.36)	61.28(2.65)	9.52(1.95)	10.13(2.63)	15.07(2.33)	72.76(1.32)
O19	66.78(2.73)	96.39(3.56)	64.29(2.84)	0.73(2.48)	19.29(2.46)	-20.00(2.53)	74.85(1.32)
O20	71.59(2.96)	92.71(3.55)	80.77(3.47)	4.52(2.72)	4.42(2.72)	29.13(2.67)	82.36(1.50)
O21	77.21(3.15)	99.58(3.73)	72.16(3.12)	-23.30(2.75)	1.05(2.67)	36.92(2.83)	83.96(1.64)
O22	135.35(5.15)	59.07(2.71)	74.33(3.27)	-5.70(2.30)	24.60(3.50)	-19.03(2.96)	88.66(1.72)
O23	74.50(3.14)	126.45(4.68)	62.14(2.97)	3.20(2.86)	0.88(2.61)	43.65(3.17)	88.60(1.76)
O24	95.59(3.92)	114.23(4.36)	72.98(3.37)	4.09(3.00)	23.29(3.17)	53.47(3.47)	93.17(1.85)
C25A	56.11(4.14)	60.09(4.26)	37.08(3.44)	0.00(0.00)	5.45(3.35)	0.00(0.00)	51.23(1.70)
C25B	70.05(4.10)	78.93(4.42)	91.49(5.37)	-34.12(3.93)	-23.90(3.98)	17.07(3.49)	83.70(2.52)
C25C	132.38(4.60)	135.13(4.57)	133.41(4.61)	-2.70(1.98)	18.40(2.04)	2.29(1.98)	133.74(4.29)

C6A	69.82(3.80)	70.98(3.77)	49.03(3.15)	4.60(2.63)	-4.32(2.98)	-1.26(2.99)	64.56(1.61)
C6B	116.40(6.96)	104.71(6.04)	50.64(3.66)	16.82(3.74)	5.03(4.37)	9.14(5.19)	91.30(2.62)
C8A	91.68(5.17)	80.92(4.59)	57.07(3.79)	-8.29(3.21)	4.50(3.80)	-22.24(3.89)	77.19(2.06)
C8B	96.31(5.81)	109.20(6.40)	76.38(5.07)	-27.37(4.52)	-5.86(4.56)	-39.38(5.05)	95.80(2.81)
C9A	178.10(11.16)	59.40(4.37)	97.01(6.67)	-9.43(4.19)	29.12(7.31)	-2.08(5.47)	110.61(3.60)
C9B	349.55(26.53)	84.85(7.26)	142.12(11.58)	1.30(7.23)	-79.47(14.47)	-75.16(11.37)	203.64(10.19)
C10A	186.01(14.08)	160.59(11.55)	93.30(7.33)	-20.26(7.41)	63.37(9.17)	-73.83(10.54)	142.36(5.52)
C10B	207.78(19.36)	190.10(17.59)	541.40(51.24)	-121.58(23.13)	270.89(28.07)	-81.52(14.94)	291.60(18.55)
C11A	106.86(8.63)	85.21(7.25)	368.98(28.05)	35.14(11.27)	44.94(12.59)	-25.70(6.53)	186.00(8.79)
C11B	136.85(9.52)	113.17(7.92)	132.39(9.52)	28.09(6.96)	44.82(8.16)	-42.69(7.08)	124.97(4.17)
C12A	96.39(6.21)	122.81(7.39)	73.95(5.27)	-21.17(5.02)	-1.44(5.04)	7.39(5.53)	99.09(2.89)
C12B	219.57(15.99)	135.98(10.04)	108.70(8.76)	-6.26(7.33)	97.19(11.19)	17.22(10.06)	147.47(5.55)
C13A	121.61(10.87)	445.70(36.15)	279.61(23.48)	244.18(26.12)	-120.61(14.17)	-141.74(17.27)	297.21(18.34)
C13B	168.83(16.09)	634.34(56.46)	156.18(16.39)	-110.97(24.95)	9.68(13.27)	-227.91(26.59)	321.18(20.41)
C14A	231.14(18.41)	140.45(11.46)	157.70(13.08)	-66.16(10.22)	73.84(13.52)	15.90(11.63)	171.91(6.91)
C14B	244.70(17.90)	99.77(7.59)	116.83(9.30)	-48.61(6.91)	42.01(10.85)	-14.56(9.32)	152.21(5.89)
C15A	105.56(7.39)	135.13(8.89)	102.44(7.54)	9.32(6.40)	-26.06(6.23)	24.49(6.53)	118.48(3.85)
C15B	68.02(5.42)	162.18(11.28)	183.01(13.34)	6.04(9.70)	-29.90(7.05)	-2.72(6.48)	142.53(5.17)
C16A	80.33(5.86)	164.29(10.73)	133.36(9.80)	-11.98(7.94)	26.10(6.36)	-58.20(6.63)	124.95(4.23)
C16B	94.51(7.07)	137.73(9.41)	165.97(12.29)	20.53(8.50)	37.34(7.81)	-43.06(6.77)	130.91(4.53)
C17A	168.91(15.54)	410.52(34.18)	148.96(14.41)	59.84(17.82)	-23.49(12.26)	162.41(20.17)	247.43(13.17)
C17B	151.60(15.34)	383.59(34.60)	380.95(37.39)	285.80(32.54)	-0.87(18.98)	83.22(18.94)	309.33(19.54)
C18A	210.30(15.60)	101.46(7.86)	148.49(11.44)	63.27(8.00)	-27.93(10.90)	-28.04(9.04)	158.80(6.50)
C18B	169.07(13.44)	108.43(8.86)	265.53(20.78)	100.88(11.53)	-23.08(13.60)	0.64(8.85)	186.45(8.34)
C19A	115.56(8.45)	130.50(9.18)	146.88(11.08)	39.70(8.07)	40.11(8.24)	-24.70(7.14)	128.90(4.37)
C19B	81.78(5.50)	137.54(8.44)	107.03(7.44)	40.58(6.39)	5.22(5.42)	-34.13(5.71)	109.63(3.59)
C20A	358.10(33.23)	640.37(56.49)	241.40(24.02)	-166.34(30.47)	-150.55(23.91)	434.25(41.14)	432.60(30.35)
C20B	95.05(7.72)	136.69(10.18)	229.28(17.49)	15.83(10.38)	-33.46(9.32)	46.91(7.38)	159.35(6.42)

C21A	220.75(17.09)	248.66(18.45)	116.86(9.90)	-81.02(11.57)	-49.86(10.79)	155.41(15.61)	202.82(10.21)
C21B	496.81(47.61)	256.95(23.80)	154.46(15.92)	-92.05(16.61)	17.54(22.46)	212.83(29.29)	305.72(19.06)
C22A	93.34(6.86)	97.65(7.19)	226.95(15.86)	58.12(8.70)	24.69(8.56)	-9.11(5.72)	139.18(5.37)
C22B	130.39(9.53)	107.86(8.06)	175.75(12.90)	9.41(8.01)	8.23(9.08)	-55.69(7.27)	139.40(4.96)
C23A	113.60(9.57)	222.99(16.64)	208.94(17.07)	105.23(14.24)	-43.16(10.51)	31.73(10.55)	188.47(8.18)
C23B	151.92(11.80)	157.12(11.78)	161.50(12.73)	42.33(9.98)	-51.35(10.25)	48.93(9.80)	164.22(6.45)
C24A	494.23(51.16)	1493.54(148.81)	195.31(21.69)	-374.85(50.47)	-166.12(28.45)	782.79(83.55)	749.20(67.63)
C24B	263.96(21.03)	321.29(24.12)	94.13(8.68)	-10.91(11.84)	39.62(11.80)	206.30(20.03)	225.12(11.77)

Tabelle B.6.: Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Ti}_{14}\text{O}_8(\text{OEt})_{36}[\mu_4 - (\text{OCH}_2)_4\text{C}]$ in $\times 10^{-3}$

Anhang C.

Abkürzungsverzeichnis

DEG Diethylenglykol

DLS Dynamische Lichtstreuung

EG Ethylenglykol

QA Quantenausbeute

PE Primärelektronen

PET Polyethylenterephthalat

REM Rasterelektronenmikroskopie

SE Sekundärelektronen

SOF Besetzungszahl

XRD Röntgenbeugung

Anhang D.

Publikationsliste

P. Schmitt, N. Brem, S. Schunk, C. Feldmann, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21(16)*, 3037-3046.

Anhang E.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Peter Schmitt

Geburtsort: Fulda

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schul- und Hochschulausbildung:

- seit 06/2006 Promotion am Institut für Anorganische Chemie der
Universität Karlsruhe (TH), Arbeitskreis Prof. Dr. C. Feldmann
- 2002 Diplomarbeit an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt,
Arbeitskreis Prof. Dr. H. Rüterjans
- 1997-2002 Chemiestudium an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt,
Abschluss: Diplom
- 1992-1993 Wehrdienst
- 1990-1993 Ferdinand-Braun-Schule (Gymnasium), Fulda,
Abschluss: Abitur
- 1984-1990 Rabanus-Maurus-Schule (Gymnasium), Fulda

Berufliche Laufbahn:

- seit 06/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Anorganische Chemie
der Universität Karlsruhe (TH), Arbeitskreis Prof. Dr. C. Feldmann

Anhang F.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

- Prof. Dr. Claus Feldmann, meinen Doktorvater, für die interessante Themenstellung und seine Hilfsbereitschaft während meiner Arbeit am Institut.
- Den Kooperationspartnern Herrn Dr. Stephan Schunk und Frau Dr. Nadine Brem für die Durchführung der Messungen zur selektiven Oxidation von Aromaten.
- Helmut Goesmann und Walter Bensmann für Organisation und Logistik innerhalb der Wertschöpfungskette.
- Sabine Stolz, Christian Kind und Peter Leidinger für die kompetente Mitarbeit im Labor.
- Den Mitarbeitern der Werkstatt, der Elektrowerkstatt, der Glasbläserei und der Chemikalienausgabe für die tatkräftige Unterstützung.
- Angie Pendl und Anette Baust für die Unterstützung.
- Dem gesamten Arbeitskreis Feldmann.
- Meinen Eltern und Geschwistern für die Unterstützung.
- Allen, die ich gerade vergessen habe.