

Fluorolytische Sol-Gel-Synthese von Magnesiumfluorid - Mechanismus und Eigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Humboldt-Universität zu Berlin

Dipl.-Chem. Matthias Karg

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät:
Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter:

1. Prof. Dr. Erhard Kemnitz
2. Prof. Dr. Thomas Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 1. April 2015

Abstract

The present Ph.D. thesis deals with mechanistic investigations of the fluorolytic sol-gel synthesis of *nano* magnesium fluoride. Furthermore, variations of the well known synthesis are introduced. The aim of these variations is to tailor the properties of the synthesized materials. The thesis covers three main chapters briefly introduced below:

- The course of the fluorolysis of magnesium methoxide with methanolic HF-solution will be monitored for six months using ^{19}F NMR spectroscopy. The existence of MgF_2 nanoparticles and agglomerates of disturbed MgF_2 particles will be proven. It is demonstrated that hydrogen fluoride does not react immediately after the addition of HF-solution. For the first time MAS-NMR experiments of sols will be conducted. Furthermore, stepwise fluorolysis of magnesium chloride will be followed by NMR spectroscopy and X-ray diffraction. In this case no intermediates will be detected.
- Three different synthetic approaches capable of tailoring the crystallite and particle sizes will be presented. Using a sequential synthesis leads to increased size of the agglomerates in the sols. It will be demonstrated that heating and refluxing of a sol increases the crystallite size slightly. Solvothermal synthesis will be the last method leading to significant increase in crystallite sizes. Several synthetic parameters will be varied to identify their influence on the received crystallites.
- The influence of nano MgF_2 on the crystallisation of amorphous TiO_2 is investigated. It will be shown, that the sol-gel synthesis of TiO_2 in the presence of a MgF_2 sol leads to the crystallisation of the rutile polymorph of TiO_2 . The temperature treatment for that is comparatively low and just 5 mol% MgF_2 are necessary. Furthermore, a different alternative synthesis will be introduced, that gives the anatase polymorph at the same conditions. Eventually a possible mechanism for the structural induction is proposed.

keywords sol-gel-synthesis, *nano*-magnesium fluoride, mechanism, ^{19}F -NMR- spectroscopy, crystallite size

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit mechanistischen Untersuchungen der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von *nano*-Magnesiumfluorid, sowie verschiedenen Abwandlungen der bekannten Synthese zur gezielten Veränderung der Eigenschaften der erhaltenen Materialien. Es werden die drei im folgenden beschriebenen Themenbereiche behandelt:

- Der Verlauf der Fluorolyse von Magnesiummethoxid mit methanolischer HFLösung wird mit der ^{19}F -NMR-Spektroskopie über sechs Monate untersucht. Es wird gezeigt, dass MgF_2 -Nanopartikel, Agglomerate von gestörten MgF_2 -Partikeln und nicht umgesetzte, adsorbierte HF-Spezies in den Solen nachweisbar sind. Erstmals werden MAS-NMR-Experimente an Solen beschrieben. Zusätzlich wird die schrittweise Fluorolyse von MgCl_2 mittels NMR-Spektroskopie und XRD untersucht.
- Es werden drei verschiedene Synthesewege vorgestellt, mit denen eine Veränderung von Partikel- oder Kristallitgrößen erreicht wird. Eine sequentielle Synthese ermöglicht die Vergrößerung der Agglomerate im Sol. Das Erhitzen eines Sols zum Sieden unter Rückflusskühlung führt zu einem geringfügigen Anwachsen der Kristallitgröße. Durch Solvothermal-Synthesen wird eine signifikante Vergrößerung der Kristallite erzielt. Der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter wird untersucht.
- Der Einfluss von MgF_2 auf die Kristallisation von amorphem TiO_2 wird untersucht. Es wird gezeigt, dass die Sol-Gel-Synthese von TiO_2 in Gegenwart eines MgF_2 -Sols (min. 5 mol%) zur Kristallisation von Rutil- TiO_2 bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen führt. Verschiedene alternative Synthesen werden vorgestellt, durch die bei vergleichbaren Bedingungen nur Anatas- TiO_2 erhalten werden kann. Ein möglicher Mechanismus der Strukturinduktion wird vorgeschlagen.

Schlagerworte Sol-Gel-Synthese, *nano*-Magnesiumfluorid, Mechanismus, ^{19}F -NMR-Spektroskopie, Kristallitgröße

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	xi
1 Motivation und Aufgabenstellung	1
2 Allgemeiner Teil	5
2.1 Synthesen von Nanopartikeln mittels Sol-Gel-Synthese	5
2.1.1 Sol-Gel-Synthese von Oxiden	5
2.1.2 Sol-Gel-Synthese von Fluoriden	7
2.1.3 Sol-Gel-Synthese von Magnesiumfluorid	8
2.1.4 Sol-Gel-Synthese von Titandioxid	11
2.1.5 Nukleation und Wachstum von Nanopartikeln aus flüssiger Phase	14
2.2 Grundlagen der verwendeten analytischen Methoden	17
2.2.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS) ^[1]	17
2.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) ^[2]	18
2.2.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) ^[3]	19
3 Mechanistische Untersuchungen der Fluorolyse von Sol-Gel-MgF₂	23
3.1 Fluorolyse von Magnesiummethoxid in Methanol	23
3.1.1 Voruntersuchungen mittels Flüssig-NMR-Spektroskopie	24
3.1.2 Untersuchungen mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie	27
3.2 Untersuchungen zur Fluorolyse von Magnesiumchlorid	40
3.2.1 Flüssig-NMR-spektroskopische Untersuchungen	40
3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	44
3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	45

4	Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid	47
4.1	Sequentielle Synthese	47
4.1.1	Untersuchung mittels Dynamischer Lichtstreuung	48
4.1.2	Weitergehende Charakterisierung	56
4.1.3	Fazit	59
4.2	Einfluss von Lösungsmitteln auf die Kristallitgröße	59
4.2.1	Fazit	63
4.3	Synthesen bei erhöhten Temperaturen	64
4.3.1	Refluxieren	64
4.3.2	Solvothermal-Synthesen	66
4.3.3	Fazit	78
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	79
5	MgF₂-Einfluss auf die Kristallisation von Verbindungen mit Rutil-Struktur	85
5.1	Titandioxid	85
5.1.1	Alternative Synthesestrategien	89
5.1.2	¹⁹ F-MAS-NMR-Spektroskopie	93
5.1.3	Elektrochemische Eigenschaften	97
5.1.4	Fazit	101
5.2	Andere Verbindungen mit Rutil-Struktur	101
5.3	Mechanismus der Strukturinduktion	103
5.4	Zusammenfassung	106
6	Zusammenfassung und Ausblick	109
7	Experimenteller Teil	115
7.1	Synthesevorschriften	115
7.1.1	Allgemeines	115
7.1.2	Herstellung von alkoholischen Fluorwasserstoff-Lösungen	115
7.1.3	Trocknung von Methanol	116
7.1.4	Magnesiummethoxid	116

7.1.5	Magnesiumfluorid-Sole aus $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$	116
7.1.6	Magnesiumfluorid-Sole aus MgCl_2	117
7.1.7	Solvothermal-Synthesen	117
7.1.8	$\text{TiO}_2\text{:MgF}_2$ -Systeme	118
7.1.9	TiO_2	119
7.1.10	$\text{TiO}_2\text{:ZnF}_2$ -Systeme	119
7.1.11	$\text{SiO}_2\text{:MgF}_2$ -Sol/Xerogel	119
7.1.12	Darstellung der Xerogele	120
7.1.13	Mikrowellensynthesen	120
7.1.14	Mechanochemische Experimente	120
7.1.15	Calcinierung	121
7.2	Analytische Methoden	121
7.2.1	Flüssig-NMR-Spektroskopie	121
7.2.2	Festkörper-NMR-Spektroskopie	121
7.2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	122
7.2.4	Verfeinerung der Kristallstrukturen	122
7.2.5	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	123
7.2.6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	124
7.2.7	Elektrochemische Experimente	124
7.3	Verwendete Chemikalien	125
	Zusätzliche Abbildungen	127
	Simulationen ausgewählter NMR-Spektren	131
	Parameterübersicht der Rietveld-Verfeinerungen	133
	Danksagung	163
	Selbstständigkeitserklärung	165

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
Äq.	Äquivalente
a.u.	<i>engl.</i> : arbitrary units; frei gewählte Einheiten
BuOH	Butanol
DCM	Dichlormethan
DMC	Dimethylcarbonat
DLS	<i>engl.</i> : dynamic light scattering; Dynamische Lichtstreuung
EDX	<i>engl.</i> : energy dispersive x-ray spectroscopy; energiedispersive Röntgenspektroskopie
EtOH	Ethanol
HF	Fluorwasserstoff
HF/MeOH	in Methanol gelöster Fluorwasserstoff
ICP	<i>engl.</i> : inductively coupled plasma; induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit ICP-Fackel als Ionisierungstechnik
MAS	<i>engl.</i> : magic angle spinning; Rotation um den magischen Winkel
MEK	Methylethylketon
MeOH	Methanol
MiP	Methoxy- <i>iso</i> -propanol
NMR	<i>engl.</i> : nuclear magnetic resonance; Kernmagnetische Resonanz
L-NMR	Flüssig-NMR-Spektroskopie
FK-NMR	Festkörper-NMR-Spektroskopie
OcOH	1-Octanol
PP	Polypropylen
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
PVC	Polyvinylchlorid
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TTIP	Titantetra- <i>iso</i> -propoxid
XRD	<i>engl.</i> : x-ray diffraction; Röntgendiffraktometrie

1 Motivation und Aufgabenstellung

Die von Kemnitz *et al.*^[4] entwickelte fluorolytische Sol-Gel-Synthese stellt eine etablierte Methode zur Darstellung von *nano*-Metallfluoriden dar. Die darüber erhaltenen Materialien zeichnen sich durch große bis sehr große spezifische Oberflächen, moderate bis starke *Lewis*-Aziditäten sowie niedrige Brechungsindices aus. Deshalb wurden diese bereits erfolgreich bei Beschichtungen mit anti-reflektiven Eigenschaften und in der heterogenen Katalyse eingesetzt. Die Verwendbarkeit als anorganischer Bestandteil von anorganisch-organischen Kompositmaterialien konnte durch Modifizierung der *nano*-Metallfluoride erreicht werden. Die Mechanismen der Synthese von Aluminium- und Magnesiumfluorid konnten bereits anteilig aufgeklärt werden. Die Synthese von Aluminiumfluorid wurde dabei überwiegend mittels NMR-Spektroskopie untersucht, da keine kristallinen Intermediate während der Synthese auftreten. Die Untersuchungen zur Synthese von Magnesiumfluorid erfolgten hingegen vor allem durch Röntgenbeugungstechniken und Experimente der dynamischen Lichtstreuung, durch die bislang keine Erkenntnisse zu auftretenden lokalen Strukturen erhalten werden konnten.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen an Sol-Gel-Magnesiumfluorid ist in diesem System bislang keine Synthesestrategie zur kontrollierten Einstellung von definierten Partikel- oder Kristallitgrößen bekannt. Die einzige Möglichkeit diese Parameter zu beeinflussen, besteht im Zusatz von Phosphon-, Trifluoressig- oder starken Mineralsäuren, wodurch ein Aufbrechen der während der Synthese entstehenden Agglomerate in kleinere Agglomerate möglich ist. Die gezielte Vergrößerung der Solpartikel oder Kristallite ist bisher nicht gelungen. Dabei könnten sich insbesondere für die Beschichtung von Substraten einige Vorteile mit größeren Partikeln ergeben. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln mit einheitlicher Größe, kann eine MgF_2 -Schicht auf einem Substrat idealisiert als dichteste Kugelpackung angenom-

1 Motivation und Aufgabenstellung

men werden. Die Raumerfüllung von dichten Kugelpackungen beträgt 74%. Eine gezielte Einstellung von verschiedenen Partikelgrößen würde die Möglichkeit eröffnen, die Hohlräume zwischen den einzelnen Partikeln mit kleineren Partikeln aufzufüllen. Damit würde eine größere Raumerfüllung und somit insgesamt ein höherer Feststoffanteil in der Schicht erreicht werden. Durch den größeren Feststoffgehalt könnte eine höhere mechanische Festigkeit erzielt werden. Weiterhin ließen sich Schichten bestehend aus zwei Komponenten realisieren, in denen die zweite Komponente die Hohlräume der Schicht des ersten Materials ausfüllt.

Die fluoro-lytische Sol-Gel-Synthese kann aber auch in Kombination mit anderen Synthesestrategien, wie zum Beispiel der oxidischen Sol-Gel-Synthese durchgeführt werden. So können dann einerseits Metall(hydr)oxidfluoride erhalten werden oder gemischte Systeme von Oxiden und Fluoriden. In Voruntersuchungen von Systemen bestehend aus Magnesiumfluorid und Titandioxid deutete sich an, dass das Vorhandensein von MgF_2 die Kristallisation von TiO_2 entscheidend beeinflussen kann. Es wurde beobachtet, dass die Dotierung von amorphem TiO_2 mit MgF_2 zur Ausbildung der Rutil-Modifikation von TiO_2 führte. Dies ist für *nano-TiO₂* eine ungewöhnliche Beobachtung. Üblicherweise wird die Anatas-Modifikation für Nanomaterialien erhalten. In Anbetracht der Tatsache, dass neueste Studien für ausgewählte Anwendungen die Überlegenheit von Rutil-basierten Materialien gegenüber Anatas-basierten Materialien zeigten, stellt diese Synthesestrategie möglicherweise einen interessanten Zugang zu Rutil- TiO_2 bei moderaten Bedingungen dar.

Anhand der zuvor dargelegten Vorüberlegungen ergaben sich folgende Aufgabenstellungen für die vorliegende Arbeit:

- Ergänzend zu den bereits bestehenden Erkenntnissen über den Mechanismus der fluoro-lytischen Sol-Gel-Synthese von Magnesiumfluorid werden weitere mechanistische Untersuchungen vorgenommen. Dazu wird die ^{19}F -NMR-Spektroskopie als Methode, die lokale Strukturen untersuchen kann, an Solen und Xerogelen angewandt. Dadurch können die bestehenden Erkenntnisse, die überwiegend auf Röntgenbeugungstechniken basieren, um Informationen erweitert werden, die nicht an eine Kristallinität der untersuchten Systeme gebunden sind.
- Es werden Syntheserouten entwickelt, die eine Einstellung von definierten Partikel- oder

Kristallitgrößen ermöglichen. Die so erhaltenen Sole und Xerogele werden eingehend charakterisiert und miteinander verglichen.

- Der Einfluss von Magnesiumfluorid auf die Kristallisation von Titandioxid wird untersucht. Insbesondere steht das Auftreten der verschiedenen kristallinen Titandioxid-Modifikationen im Vordergrund. Dazu werden auf verschiedenen Synthesewegen gemischte Titandioxid-Magnesiumfluorid-Proben hergestellt und diese umfassend charakterisiert.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Synthesen von Nanopartikeln mittels Sol-Gel-Synthese

2.1.1 Sol-Gel-Synthese von Oxiden

Unter den Methoden zur Synthese von Nanopartikeln stellt die Sol-Gel-Synthese einen technisch relevanten Weg zum Erhalt von Nanomaterialien dar. Dabei können sowohl anorganische als auch organische Nanomaterialien erhalten werden. Erste Arbeiten auf dem Gebiet der Sol-Gel-Chemie finden sich im Jahr 1846 von Ebelman^[5], der durch die Reaktion von SiCl_4 mit der Feuchtigkeit der Luft hochporöses Kieselgel erhielt. Seitdem wurden umfangreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet durchgeführt um die zugrundeliegenden Reaktionen und deren Mechanismen aufzuklären^[6-8]. Die „klassische“ oder hydrolytische Sol-Gel-Synthese führt dabei zu (Halb-)Metalloxiden durch Reaktion von Metallpräkursor und Sauerstoffquelle. Mechanistisch finden während der Synthese zwei Teilreaktionen statt, zum Einen die Hydrolyse und zum Anderen die Kondensation (s. Abb. 2.1). In der Hydrolysereaktion (Abb. 2.1 A) reagieren die Metallpräkursoren (häufig Metallalkoxide; in der Abbildung als $[\text{M-OR}]$) mit der Sauerstoffquelle Wasser unter Ausbildung einer Hydroxy-Gruppe am Metallzentrum. Die gebildeten Metall-Hydroxy-Einheiten können dann im zweiten Reaktionsschritt in einer Kondensationsreaktion (vgl. 2.1 B) unter Abspaltung von Wasser oder Alkoholen zu $[\text{M-O-M}]$ -Einheiten reagieren. Im Verlauf der Reaktion bilden sich dann Oligomere, Cluster und schließlich Partikel aus. Diese Partikel können bei richtiger Wahl der Reaktionsbedingungen zur Bildung von stabilen Dispersionen der Partikel im Lösungsmittel führen. Um diese kolloidalen Dispersionen, sogenannte Sole, zu erhalten muss die auf die Solpartikel wirkende Gravitationskraft durch die *Brown'sche* Molekularbewegung der Partikel kompensiert werden. Dies ist der Fall, wenn die Größe der Solpartikel 1000 nm nicht

2 Allgemeiner Teil

übersteigt. In Solen wird keine Sedimentation der Partikel beobachtet. Eine Agglomeration der einzelnen Partikel wird durch van-der-Waals oder elektrostatische Wechselwirkungen der Partikel untereinander unterdrückt.

In Abhängigkeit von den Reaktionsparametern können diese Sole auch in Gele überführt werden. Dabei werden die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln überwunden und die Solpartikel destabilisiert. Dies kann z.B. durch Veränderung des pH-Wertes, Veränderungen der Elektrolyt-Zusammensetzung oder durch Erhöhung des Feststoffanteils erreicht werden. Infolgedessen steigt die Viskosität des Sols an und Agglomeration bzw. Vernetzung der Partikel tritt auf. Die so erhaltenen Gele weisen eine drei-dimensionale Netzwerkstruktur der Feststoff-Partikel mit Hohlräumen auf. Je nach verwendetem Lösungsmittel, welches sich in den Hohlräumen befindet, werden die so zusammengesetzten Gele z.B. Hydro-(Lösungsmittel Wasser) oder Alkogeale (Alkohole als Lösungsmittel) genannt. Weiterhin können durch Entfernen des Lösungsmittels Xerogeale unter Verlust der makroskopischen Form bzw. Netzwerkstruktur des Gels oder auch Aerogeale unter Beibehaltung der Form bzw. Netzwerkstruktur des Gels erhalten werden. Ausgehend von dieser klassischen Synthese wurde die nicht-hydrolytische Sol-Gel-Synthese^[9,10] entwickelt, bei der der Sauerstoff durch das nicht-wässrige Lösungsmittel bereitgestellt wird.

Die praktischen Anwendungsmöglichkeiten sind insbesondere für die anorganischen Materialien vielfältig und weitverbreitet. So können über den Sol-Gel-Weg erhaltene Pulver von Nanopartikeln beispielsweise aufgrund ihrer großen bis sehr großen spezifischen Oberflächen und der steuerbaren Porosität als heterogene Katalysatoren eingesetzt werden^[8,11,12]. Zudem sind Beschichtungen verschiedener Substrate mit nanopartikulären oder -strukturierten Schichten durch einfache Beschichtungstechniken wie Tauchbeschichtungen zugänglich^[8,13]. Unter anderem eignen sich die so erhaltenen Schichten für den Einsatz als reflexionsmindernde oder selbstreinigende Beschichtungen. Diese finden bereits seit einiger Zeit vielfältige Anwendungen bei Photovoltaik-Modulen, Brillengläsern oder optischen Linsen z.B. in der Fotografie. Auch für die Anwendung als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind Sol-Gel-Materialien interessant und werden derzeit umfassend untersucht^[14]. In Grätzel-Zellen^[15] (auch Farbstoffsolarzelle genannt, engl.: *dye-sensitized solar cell*; DSSC) können ebenfalls Sol-Gel-Materialien eingesetzt werden^[16,17]. Eine entscheidende Rolle für

die Eigenschaften der erhaltenen Materialien spielt dabei die Partikelgröße. Erste erfolgreiche Versuche zur kontrollierten Einstellung der Partikelgröße von Silica-Partikeln gelangen dabei Stöber *et al.*^[18]. Dabei wurde das Wachstum der Partikel durch die Einstellung definierter Verhältnisse der Reaktanden Tetraethylorthosilicat (TEOS) und Wasser mit Ammoniak-Lösung als Katalysator in verschiedenen Alkoholen als Lösungsmittel kontrolliert. Seitdem wurden verschiedene andere Strategien entwickelt um Materialien mit definierter Partikelgröße zu erhalten^[19–21].

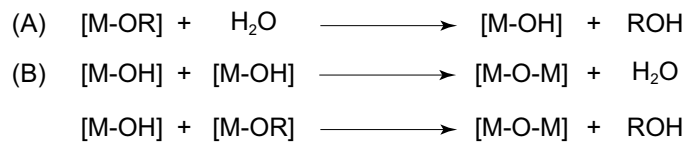


Abbildung 2.1: Allgemeines Reaktionsschema, der bei der hydrolytischen Sol-Gel-Synthese ablaufenden Teilreaktionen (A) Hydrolyse und (B) Kondensation.

2.1.2 Sol-Gel-Synthese von Fluoriden

Die fluorolytische Sol-Gel-Synthese^[4,22,23] stellt eine Abwandlung der hydrolytischen Sol-Gel-Synthese dar, bei der Metallfluorid-Sole oder -Gele dargestellt werden können. Der wesentliche Unterschied besteht dabei in der Verwendung von in einem wasserfreien Lösungsmittel gelöstem Fluorwasserstoff als Reagenz anstelle von Wasser. Der Reaktionsmechanismus der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese ist dabei vergleichbar mit dem Mechanismus des oxidischen Pendants (s. Abb. 2.2). Im ersten Schritt der Reaktion, der Fluorolyse, wird in einer Substitutionsreaktion eine Metall-Fluor-Bindung ausgebildet. Wie im Aluminiumfluorid-System durch NMR-Experimente und DFT-Berechnungen gezeigt wurde, kann bei Verwendung von Metallalkoxiden als Präkursor der Substitution vorgelagert eine Protonierung des Alkoxid-Sauerstoffs angenommen werden^[24]. Nach der Ausbildung der Metall-Fluor-Bindung kommt es in der darauffolgenden Verbrückungsreaktion zur Bildung von Metall-Fluor-Metall-Brücken. Durch das fortwährende Ablaufen dieser Teilreaktionen kommt es schließlich zur Ausbildung von Metallfluorid-Solen und -Gelen analog zur klassischen Sol-Gel-Synthese von Metalloxiden. Die fluorolytische Sol-Gel-Synthese ermöglicht die Synthese verschiedener Metallfluoride wie AlF_3 ^[22,25], MgF_2 ^[26,27], ZnF_2 ^[28], CaF_2 ^[29,30], SrF_2 ^[31], FeF_3 ^[32,33], YbF_3 ^[34],

2 Allgemeiner Teil

sowie diverser Fluorometallate^[35–38]. Weiterhin können auch Metallhydroxidfluoride erhalten werden^[39,40].

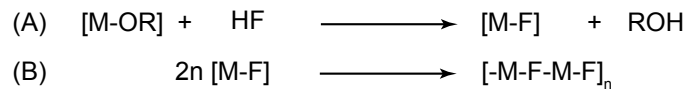


Abbildung 2.2: Allgemeines Reaktionsschema, der bei der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese ablaufenden Teilreaktionen (A) Fluorolyse und (B) Verbrückungsreaktion.

2.1.3 Sol-Gel-Synthese von Magnesiumfluorid

Die fluorolytische Sol-Gel-Synthese von Magnesiumfluorid wurde erstmals 2006 beschrieben. Dabei wurde durch Auflösen von metallischem Magnesium in wasserfreiem Methanol eine Lösung von Magnesiummethoxid erhalten. Diese wurde anschließend durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten einer Lösung von Fluorwasserstoff in wasserfreiem Methanol in ein Magnesiumfluorid-Sol überführt.^[26] Die Kristallstruktur des Präkursors Magnesiummethoxid wurde bereits zuvor als tetramere $[\text{Mg}_4(\text{OCH}_3)_2]$ -Cubaneinheit^[41–43] beschrieben. In der Struktur sind die Ecken der Cubaneinheit abwechselnd mit Magnesium- und Sauerstoff-Atomen besetzt. Die Magnesiumatome werden dabei sechsfach von Sauerstoff aus Methanol- oder Methoxid-Gruppen koordiniert (s. Abbildung 2.3 A). Es wird angenommen, dass diese Einheiten auch in Lösung vorliegen. Durch den Zusatz der Fluorwasserstoff-Lösung kommt es zur Fluorolyse des Magnesiummethoxids. Im Verlauf der Reaktion kann eine Erhöhung der Viskosität und eine Trübung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Bei richtiger Wahl der Reaktionsparameter verringern sich während der Alterung des Gemisches die Viskosität und die Trübung wieder und klare, niedrig viskose Sole werden erhalten. Die durch DLS-Experimente bestimmten hydrodynamischen Durchmesser der Solpartikel betragen üblicherweise 10 bis 20 nm^[44]. Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Xerogele weisen breite Reflexe auf, die diese als MgF_2 -Xerogele in Rutil-Struktur mit Kristallitgrößen im unteren nm-Bereich identifizieren^[45]. Durch TEM-Experimente konnte gezeigt werden, dass die Kristallite agglomeriert vorliegen und eine mittlere Größe von 5 nm haben. Demnach liegen in den Solen Agglomerate von Primärpartikeln vor^[44]. Die so erhaltenen Xerogele weisen

spezifische Oberflächen von über $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und moderate *Lewis*-Aciditäten auf. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sie sich für die Verwendung in der heterogenen Katalyse^[46,47]. Magnesium(hydr)oxidfluoride sind auf diesem Wege ebenfalls zugänglich, wenn durch Zugabe von geringen Mengen Wasser eine Konkurrenz zwischen Hydrolyse und Fluorolyse erzeugt wird^[40]. Diese MgF_2 -basierten Sole eignen sich zur Herstellung von Beschichtungen verschiedener Substrate^[27,48], da Metallfluoride sehr niedrige Brechungsindizes besitzen. Die so hergestellten Schichten genügen auch den hohen Anforderungen an die optischen Eigenschaften von Lasern, da im Gegensatz zu anderen Synthesen zur Herstellung von Magnesiumfluorid, wie z.B. der thermischen Zersetzung von Trifluoroacetaten^[49,50] und PVD-Techniken^[51,52], sehr dünne und homogene Schichten erhalten werden können. Weiterhin eignen sich MgF_2 -Sole u.a. als Sinterhilfe in Keramiken^[53] und zur Herstellung von Kompositmaterialien^[44,54]. Der exakte Mechanismus der Synthese ist dabei noch nicht vollständig verstanden. Es wird

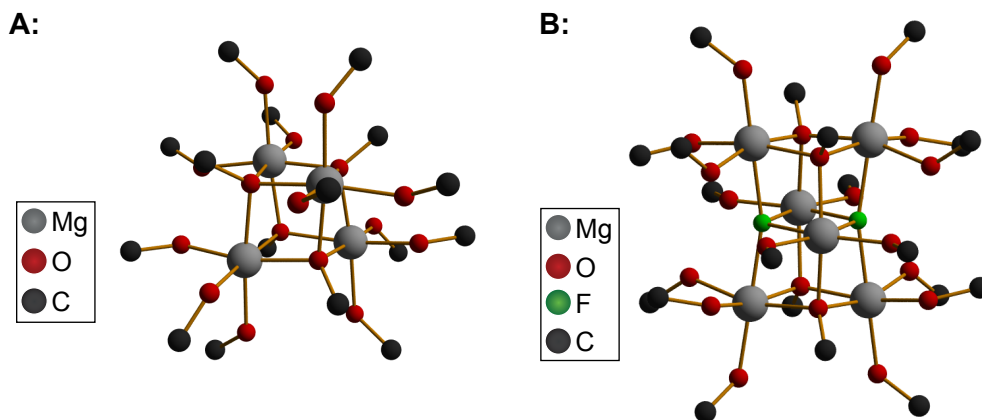


Abbildung 2.3: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von A: $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ und B: $[\text{Mg}_6\text{F}_2(\text{OCH}_3)_{10}(\text{CH}_3\text{OH})_{14}]^{2+}$.

analog zum AlF_3 -System^[24] davon ausgegangen, dass die Fluorolyse mit der Protonierung von Methoxid-Gruppen durch Fluorwasserstoff beginnt. Infolgedessen kann eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -artige Substitution der Methoxid-Einheit durch den nukleophilen Angriff von Fluorid am Magnesiumzentrum angenommen werden. Die Ausbildung von $[\text{M}-\text{F}-\text{M}]$ -Brücken kann durch den Angriff eines terminalen Fluorids an einem koordinativ ungesättigten Magnesiumzentrum erklärt werden. Der Nachweis für die Ausbildung derartiger Magnesiumalkoxyfluoride wurde

2 Allgemeiner Teil

durch Wuttke *et al.* erbracht, in dem bei unterstöchiometrischen Zusätzen von Fluorwasserstoff (0,3 bis 0,5 Äquivalente Fluorid bezogen auf Mg) zu einer Magnesiummethoxid-Lösung Kristalle erhalten und strukturell charakterisiert werden konnten. Die Kristalle wiesen isolierte $[\text{Mg}_6\text{F}_2(\text{OCH}_3)_{10}(\text{CH}_3\text{OH})_{14}]^{2+}$ -Einheiten als gemeinsames Strukturmotiv auf.^[43,55] In dieser Dicuban-artigen Struktur liegen zwei Fluoratome in äquatorialer Position zwischen vier Magnesiumatomen verbrückt vor (s. Abbildung 2.3 B). Durch weiteren Zusatz von Fluorwasserstoff wurde in dieser Studie Magnesiumfluorid erhalten, welches sich in seinen Eigenschaften nicht von anderen Sol-Gel-Magnesiumfluoriden, deren Synthese ohne schrittweise Fluorolyse erfolgte, unterschied. Infolgedessen wird angenommen, dass die beschriebene Dicuban-Struktur eine Zwischenstufe der Fluorolyse von Magnesiummethoxid darstellt.

In einer weiteren Untersuchung von Noack *et al.* konnte bei höheren Fluorierungsgraden von 0,5 bis 1,5 Äquivalenten Fluor pro Magnesium drei breite Reflexe in den WAXS-Diffraktogrammen der Xerogele erhalten werden, die einer polymeren Magnesiummethoxidfluorid-Phase zugeordnet werden konnte. In dieser Phase liegen kantenverknüpfte $[\text{MgF}_x(\text{OCH}_3)_{2-x}]$ -Einheiten vor, die isostrukturell zu Magnesiumhydroxid sind. Die Erhöhung des Fluorierungsgrades führte hier ebenfalls zur Ausbildung von Magnesiumfluorid in Rutil-Struktur. In derselben Arbeit wurde durch TEM-Experimente gezeigt, dass die Größe der Kristallite von ca. 5 nm während der gesamten Alterung der Sole unverändert bleibt. Deshalb wird angenommen, dass die Kristallisation der Partikel unmittelbar nach der Zugabe der Fluorwasserstoff-Lösung erfolgt und das Wachstum der Partikel durch den Verbrauch der Reaktanden limitiert wird. Die Größe der Partikel im Sol, d.h. deren hydrodynamischer Durchmesser, wurde ebenfalls betrachtet und deren Veränderung im Verlauf der Alterung mittels DLS-Experimenten bestimmt. Dabei wurden wenige Stunden nach der Zugabe der HF-Lösung 100 bis 200 nm große Partikel erhalten, die für die Trübung der Reaktionsmischung verantwortlich sind, da diese das sichtbare Licht streuen. Mit zunehmender Alterungszeit wurden zunehmend kleinere hydrodynamische Durchmesser erhalten, wobei eine signifikante Abnahme nach vier bis fünf Tagen beobachtet wurde. Nach einem Monat konnten dann klare Sole mit Partikeln kleiner hydrodynamischer Durchmesser von 10 bis 20 nm erhalten werden. Diese Beobachtungen wurden durch Röntgenkleinwinkelstreuungsexperimente bestätigt. Diese Experimente ergaben zudem, dass die gebildeten Kristallite anfangs eine verzerrte Kristallstruktur aufweisen,

deren strukturelle Defekte im Verlauf der Alterung ausheilen.^[44] Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Alterung der Sole durch Zusatz von Mineral-^[56], Phosphon- und Perfluorcarbonsäuren^[44] beschleunigt werden kann.

Eine Abwandlung der klassischen Synthese von *nano*-MgF₂ wurde 2012^[57] durch die Fluorolyse von Magnesiumchlorid mit wasserfreier Fluorwasserstoff-Lösung erreicht. In diesem System konnte auch bei kleinen Fluorierungsgraden unmittelbar die Bildung von MgF₂-Partikeln ohne die Bildung von Zwischenstufen beobachtet werden. Die auf diesem Wege erhaltenen Solpartikel haben hydrodynamische Durchmesser von 8 nm und die Größe der Kristallite betrug unverändert ca. 5 nm. In diesem System konnte die Alterung des Sols durch Erhitzen zum Sieden unter Rückfluss-Kühlung beschleunigt werden.

Das durch die Sol-Gel-Synthese hergestellte Magnesiumfluorid kristallisiert ebenso wie natürlich vorkommendes ausschließlich in der Rutil-Struktur. Obwohl Berechnungen von Wevers *et al.* ergaben, dass eine Kristallisation in Anatas-Struktur nur geringfügig höhere Energien erfordert als die Kristallisation in Rutil-Struktur^[58]. Weiterhin sind Hochdruck-Modifikationen von MgF₂ in CaCl₂-Struktur (bei 9 GPa) und PdF₂-Struktur (bei 14 GPa) bekannt^[59]. Theoretische Untersuchungen sagen zudem das Auftreten von MgF₂ in PbCl₂-Struktur bei 37 GPa vorher^[60]. Die Beschreibung der Rutil-Struktur erfolgt an anderer Stelle dieser Arbeit am Beispiel der namensgebenden Titandioxid-Modifikation Rutil (s. Abb. 2.4). Da im MgF₂ Magnesium die Position von Titan und Fluor die Positionen von Sauerstoff in der Rutil-Struktur einnehmen, ergibt sich, dass lediglich eine Fluor-Position im MgF₂ existiert. Dadurch werden vergleichsweise einfache ¹⁹F-NMR-Spektren mit lediglich einem Signal bei einer chemischen Verschiebung von -198 ppm erhalten. Infolgedessen bietet sich auch die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie als Methode zur Untersuchung des Mechanismus der Fluorolyse an.

2.1.4 Sol-Gel-Synthese von Titandioxid

Die Sol-Gel-Synthese stellt eine bewährte Möglichkeit für die Synthese von Titandioxid dar^[6,8,61,62]. Wird die Synthese unter Verwendung von Titanalkoxiden als Präkursoren durchgeführt, verläuft diese analog zu dem zuvor beschriebenen allgemeinen Mechanismus der Sol-

Gel-Synthese von Oxiden. Die Verwendung von Titansalzen als Präkursoren ist ebenfalls weit verbreitet. Auf diesem Weg lassen sich u.a. die drei natürlich vorkommenden Modifikationen von Titandioxid, Anatas^[63], Brookit^[64] und Rutil^[65], darstellen. Die beiden erstgenannten sind dabei metastabile Produkte, wohingegen Rutil die thermodynamisch stabile Modifikation darstellt. Durch Banfield und Zhang^[66] konnte allerdings gezeigt werden, dass die Anatas-Modifikation für Partikel mit einer Größe kleiner als 14 nm stabiler ist. Zusätzlich zu den natürlich vorkommenden Modifikationen von Titandioxid sind acht synthetische bekannt. Bei fünf dieser acht handelt es sich um Hochdruckmodifikationen: $\text{TiO}_2(\text{II})$ ^[67] (auch Srilankit genannt, orthorhombisch, Columbit-ähnlich), $\text{TiO}_2(\text{MI})$ ^[68] (monoklin, Baddeleyit-ähnlich), C- TiO_2 (kubisch, Fluorit-ähnlich)^[69], $\text{TiO}_2\text{-OI}$ ^[70] (orthorhombisch) und $\text{TiO}_2\text{-OII}$ ^[71] (orthorhombisch, Cotunnit-ähnlich). Die anderen synthetischen Modifikationen, namentlich monoklines $\text{TiO}_2(\text{B})$ ^[72], tetragonales, Hollandit-ähnliches $\text{TiO}_2(\text{H})$ ^[73] und orthorhombisches, Ramsdellit-ähnliches $\text{TiO}_2(\text{R})$ ^[74], sind alle metastabil. Zusätzlich wurden drei verschiedene amorphe Phasen beschrieben^[75-77].

In vielen Anwendungen stellt Titandioxid ein weit verbreitetes Material^[61,62] dar, weil es preiswert, nicht giftig, chemisch beständig und einfach herzustellen ist. Jede kristalline Form hat dabei ein eigenes Anwendungsspektrum. Rutil besitzt einen hohen Brechungsindex, eine ungewöhnlich hohe Effizienz bei der Streuung von Licht und ein hohes UV-Absorptionsvermögen. Dadurch eignet es sich zur Verwendung in kosmetischen Produkten (v.a. Sonnenschutzcremes und Zahnpasta) oder als Farbpigment (Farben, Lacke, Papier). Anatas, welches eine größere Bandlücke als Rutil besitzt, ist sehr gut für die Verwendung in der Photokatalyse und photovoltaischen Anlagen geeignet. Beschichtungen von Substraten mit Titandioxid sind ebenfalls für verschiedenen Anwendungen relevant z.B. in Form von Interferenzfiltern^[78] oder von Sonnenlicht-reflektierenden Beschichtungen auf Architekturgläsern (z.B. IROX der Firma Schott^[79]).

Beschreibung der Kristallstrukturen In der Rutil-Struktur bilden die Kationen (K) isoliert betrachtet ein innenzentriertes tetragonales Gitter, d.h. sie besetzen die Positionen auf den Ecken, sowie die raumzentrierte Position in der Mitte der Elementarzelle (s. Abb. 2.4 A). Die Kationen sind von jeweils sechs Anionen (A) verzerrt oktaedrisch koordiniert.

2.1 Synthesen von Nanopartikeln mittels Sol-Gel-Synthese

Die Anionen hingegen werden jeweils von drei Kationen trigonal planar koordiniert, wobei ein gleichschenkliges fast gleichseitiges Dreieck gebildet wird. Die einzelnen $[KA_6]$ -Oktaeder sind dabei mit jeweils zwei anderen $[KA_6]$ -Oktaedern über zwei gegenüberliegende Kanten verknüpft und bilden somit Ketten aus. Diese Ketten wiederum sind über gemeinsame Oktaederecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (Abb. 2.4 B). Alternativ kann der Rutil-Strukturtyp als eine verzerrte hexagonal-dichteste Kugelpackung der Anionen angesehen werden, bei der die Hälfte aller Oktaederlücken derartig mit Kationen besetzt sind, dass diese eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle bilden.

Neben der namensgebenden Titandioxid-Modifikation Rutil kristallisieren auch eine Vielzahl anderer Verbindungen in der Rutil-Struktur. Zu diesen Verbindungen gehören verschiedenste binäre Metalloxide^[65] wie beispielsweise SnO_2 , VO_2 , MnO_2 , aber auch einige binäre Metallfluoride^[65] wie MgF_2 , ZnF_2 , NiF_2 , sowie MgH_2 als einziges Metallhydrid^[80]. Auch die Hochdruckmodifikation Stishovit des Siliciumdioxids^[81], die in der Natur u.a. in Kratern von Meteoriten gefunden werden kann, bildet eine Rutil-Struktur aus. Die Zellparameter, der in dieser Arbeit betrachteten Verbindungen mit Rutil-Struktur und weiterer auftretender Verbindungen, sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Die Titandioxid-Modifikation Anatas stellt die Leitverbindung der Anatas-Struktur dar. In

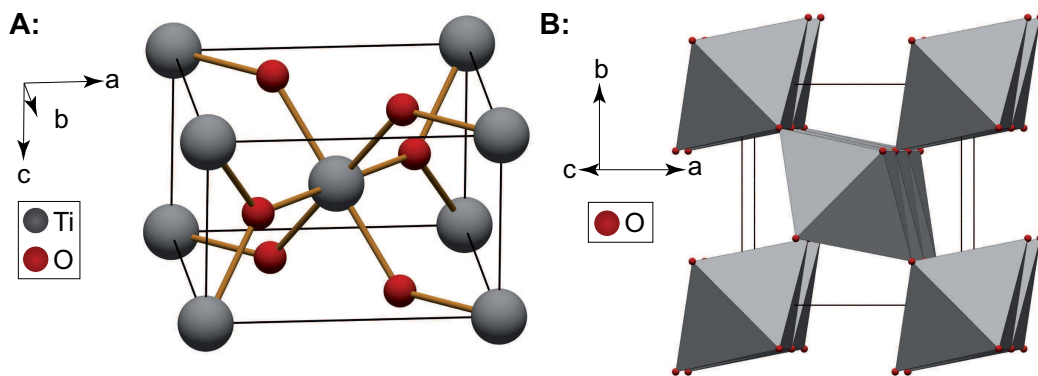


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von Rutil. A: Struktur der Elementarzelle und B: Polyeder-Darstellung entlang der Ketten kantenverknüpfter Oktaeder.

dieser Struktur bilden die Anionen eine flächenzentrierte tetragonale Packung bei der jede zweite Oktaeder-Lücke mit Kationen besetzt ist. Die Kationen werden von jeweils sechs Anionen oktaedrisch koordiniert. Die Oktaeder sind untereinander über jeweils vier gemeinsame

2 Allgemeiner Teil

Kanten miteinander verknüpft. Diese bilden Zick-Zack-Ketten entlang [221].

Die verschiedenen TiO_2 -Polymorphe sind teilweise ineinander umwandelbar, wobei sowohl

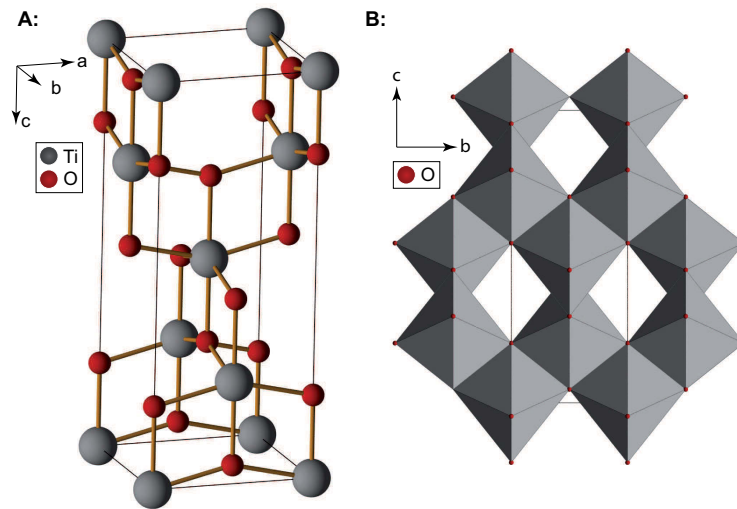


Abbildung 2.5: Kristallstruktur von Anatas. A: Struktur der Elementarzelle und B: Polyeder-Darstellung mit Blick entlang der a-Achse.

Tabelle 2.1: Übersicht der Zellparameter der betrachteten Verbindungen mit Rutil-Struktur^[65], sowie Anatas^[82] und Magnesiumtitanat^[83].

Substanz	Raumgruppe	$a, b \setminus [\text{Å}]$	$c \setminus [\text{Å}]$	$\alpha, \beta \setminus [^\circ]$	$\gamma \setminus [^\circ]$
Anatas	$I4_1/amd$	3.7845	9.5143	90	90
Magnesiumfluorid	$P4_2/mnm$	4.6213	3.0159	90	90
Magnesiumtitanat	$R\bar{3}$	5.0548	13.8992	90	120
Rutil	$P4_2/mnm$	4.5941	2.9589	90	90
Nickel(II)-fluorid	$P4_2/mnm$	4.6498	3.0838	90	90
Stishovit	$P4_2/mnm$	4.1790	2.6649	90	90
Zinkfluorid	$P4_2/mnm$	4.7048	3.1338	90	90

thermodynamische als auch kinetische Einflussfaktoren eine Rolle spielen können^[84]. Die wichtigsten Phasenumwandlungen sind dabei: Anatas \rightarrow Rutil (ART), Brookit \rightarrow Rutil (BRT) und Brookit \rightarrow Anatas (BAT). Bei der Anatas \rightarrow Rutil-Umwandlung müssen aufgrund der unterschiedlichen Packungen der Sauerstoff-Ionen sieben von 24 Ti-O-Bindungen je Anatas-Elementarzelle gebrochen werden und eine kooperative Bewegung von Titan- und Sauerstoff-Ionen erfolgen^[85]. Damit verbunden ist eine Volumenabnahme von ungefähr 8%^[86]. Übli-

cherweise wird diese Phasenumwandlung in einem Bereich von 600 bis 1100°C beobachtet^[84].

2.1.5 Nukleation und Wachstum von Nanopartikeln aus flüssiger Phase

Nukleation beschreibt den Prozess in dem Nukleationskeime gebildet werden, die in der daran anschließenden Wachstumsphase zu Partikeln anwachsen. Diese Prozesse sind für die gezielte Einstellung von Solpartikeln definierter Größe entscheidend und sollen deshalb im Folgenden kurz beschrieben werden.

Um die Nukleation thermodynamisch zu beschreiben, muss die Freie Energie der Keimbildung ΔG , als Funktion des Radius, betrachtet werden. Diese stellt die Summe der chemischen Potentiale der Oberfläche μ_s und des Volumenkörpers μ_v („bulk“) dar. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln mit dem Radius r kann die Freie Energie der Keimbildung durch Gleichung 2.1 beschrieben werden. Dabei geben γ die Oberflächenspannung und ΔG_v die bei der Bildung der Partikel freigesetzte Energie an, die von der Temperatur, der Sättigungskonzentration und dem molaren Volumen abhängig sind.

$$\Delta G = \Delta\mu_s + \Delta\mu_v = 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_v \quad (2.1)$$

Da die Freie Energie der Oberfläche immer positiv und die Freie Energie des Volumenkörpers immer negativ ist, muss ein minimaler, kritischer Radius existieren, bei dessen Überschreiten die Partikel stabil sind und nicht wieder in Lösung gehen. Für diesen kritischen Radius (Gleichung 2.2) und die kritische Freie Energie (Gleichung 2.3) werden die folgenden Ausdrücke erhalten .

$$r_{kritisch} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.2)$$

$$\Delta G_{kritisch} = \frac{4}{3}\pi\gamma r_{kritisch}^2 \quad (2.3)$$

In Experimenten zur Bildung von wässrigen Schwefel-Solen wurde von LaMer und Dinegar^[87] ein dreigeteilter Nukleations- und Wachstumsmechanismus vorgeschlagen (s. Abbildung 2.6). In der ersten Phase (I) liegen die Präkursoren solvatisiert vor. Die Erhöhung der Konzentrationen über die kritische Konzentration (II) $c_{kritisch}$ führt zu einer spontanen Keimbildung

und zum Wachstum der gebildeten Keime. Die dritte Phase (III), die als Keimwachstum und Reifung beschrieben wird, zeichnet sich durch das Einstellen einer Sättigungskonzentration aus. Das Wachstum der Keime wird hierbei durch die Diffusion der Präkursoren durch die Lösung kontrolliert. Die Reifung der Partikel kann durch *Ostwald*-Reifung^[88] erfolgen. Dabei kommt es zum Wachstum der größeren Partikel bei gleichzeitigem Auflösen der kleineren. Dies ist eine Folge der unterschiedlichen Löslichkeiten von verschieden großen Partikeln. Weiterhin können die Partikel durch Koaleszenz von mehreren kleineren Partikeln größer werden. Ein Sonderfall der Koaleszenz stellt die orientierte Anlagerung dar, bei der sich die einzelnen Partikel solange drehen, bis die kristallographischen Orientierungen zweier Partikel übereinstimmen. Auch intrapartikuläres Wachstum wurde in der Literatur beschrieben^[89]. Dabei kommt es zur Diffusion von Materie auf der Oberfläche des Partikels. Es wird ein Auflösen von Kristalloberflächen mit hoher Oberflächenenergie und ein Anwachsen von Oberflächen niedriger Oberflächenenergie und damit verbunden eine Veränderung der Morphologie beobachtet. Von Finke und Watzky^[90] wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der ein simultanes Abfließen einer langsamen kontinuierlichen Nukleation und eines autokatalytischen Oberflächenwachstums, welches nicht diffusionskontrolliert ist, beinhaltet. Dieser Mechanismus stellt für die Reduktion ausgewählter Übergangsmetalle mit Wasserstoff ein geeignetes Modell dar^[91].

2.2 Grundlagen der verwendeten analytischen Methoden

2.2.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)^[1]

Zur Bestimmung der hydrodynamischen Größe eines kolloidal gelösten Teilchens, d.h. eines Solpartikels, können Experimente zur dynamischen Lichtstreuung (häufig auch Photonenkorrelationspektroskopie genannt) durchgeführt werden. Die hydrodynamische Größe definiert sich dabei als Summe aus dem Durchmesser des Partikels und der Solvathülle des Teilchens, bestehend aus an den Partikel adsorbierten Lösungsmittelmolekülen und gegebenenfalls adsorbierten Gegenionen/Elektrolyten. Diese Solvathülle umgibt jeden Solpartikel im Sol und deren Dicke variiert in Abhängigkeit von dem gewählten Lösungsmittel-Elektrolyt-System. Die DLS-Experimente beruhen auf der unterschiedlich starken/schnellen *Brown*'schen Mo-

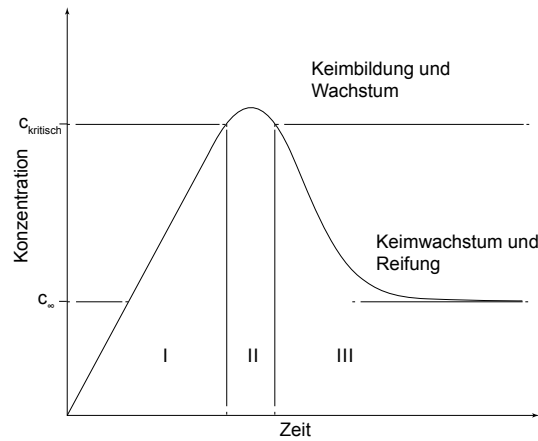


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Nukleation aus flüssiger Phase, gefolgt von Wachstum und Reifung der Keime, nach LaMer und Dinnegar^[87].

lekularbewegung von unterschiedlich großen Teilchen. Bei Partikeln mit gleicher chemischer Zusammensetzung und Form bewegen sich die großen (d.h. schwereren Partikel) langsamer als die kleinen (leichteren) Partikel. Daraus folgt für kleine Partikel ein größerer Diffusionskoeffizient D als für große Partikel. Der hydrodynamische Durchmesser der Partikel im Lösungsmittel d_H kann mit Hilfe der *Stokes-Einstein-Gleichung* (Gleichung 2.4) aus dem Diffusionskoeffizienten D berechnet werden, wobei die Temperatur T und die Viskosität des Lösungsmittelsystems bekannt sein müssen. Die Boltzmann-Konstante k_B fließt ebenfalls in die Berechnung ein. Einschränkend für die Gültigkeit dieser Gleichung ist die Annahme von sphärischen Partikeln mit einer engen Größenverteilung.

$$d_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (2.4)$$

Die Unterschiede in der Beweglichkeit der Partikel, d.h. deren Diffusionskoeffizienten, können durch die Registrierung des, bei Bestrahlung der Probe mit Laserlicht, auftretenden Streulichts beobachtet werden. Apparativ wird dabei die flüssige Probe mit Licht aus einer Laserquelle bestrahlt und das auftretende Streulicht detektiert. Sofern in den Proben Parti-

kel vorhanden sind, streuen diese das auftreffende Licht. Da in der Probe sehr viele Partikel vorhanden sind, wirken diese alle als potenzielle Streuzentren, so dass es zu Interferenzerscheinungen kommt und auf einem Photodetektor ein Interferenzmuster erhalten wird. Durch den Vergleich mehrerer Interferenzmuster, die zu verschiedenen Zeiten erhalten werden, kann eine Korrelation zwischen den einzelnen Interferenzmustern bestimmt werden. Ist der Unterschied zwischen zwei Interferenzbildern gering, so besitzen sie eine hohe Korrelation von maximal eins (Deckungsgleichheit). Wird nun die zeitliche Entwicklung der Korrelation beobachtet, so wird eine mit zunehmender Zeit abfallende Kurve erhalten. Aus dieser Abklingkurve kann der Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit der Abklingzeit τ durch mathematische Anpassung der Korrelationsfunktion $G(\tau)$ an die Abklingkurve bestimmt werden. Bei Vermessung von polydispersen Proben ist dabei zu beachten, dass die Intensität des auftretenden *Rayleigh*-Streulichts exponentiell von der Partikelgröße abhängt. Daraus folgt, dass der Anteil der großen Partikel in einer intensitätsgewichteten Darstellung stets überbewertet wird. Unter der Annahme eng verteilter sphärischer Partikel kann die Umrechnung in eine volumen- oder anzahlgewichtete Verteilung mit der *Mie*-Theorie erfolgen.

Durch DLS-Experimente können, im Gegensatz zu Einzelpartikel-Analysemethoden wie z.B. elektronenmikroskopischen Methoden, leicht integrale Informationen über die untersuchte Probe erhalten werden.

2.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)^[2]

Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie wird die Beugung von Röntgenstrahlen an den Gitterpunkten von Kristallgittern genutzt, um Informationen über die untersuchten Pulver zu erhalten. Bei der Bestrahlung eines Kristalls mit Röntgenstrahlen wirken die einzelnen Atome im Kristall wie ein dreidimensionales Beugungsgitter. Dies geschieht, da die Wellenlänge der Röntgenstrahlen dieselbe Größenordnung aufweist wie die Abstände der Atome voneinander. Die von den einzelnen Atomen ausgehenden gebeugten Röntgenstrahlen interferieren miteinander, deren Gangunterschied bestimmt das Auftreten von positiver und negativer Interferenz. Infolgedessen kann nur bei bestimmten Winkeln positive Interferenz, d.h. ein Reflex genanntes Signal, beobachtet werden. Mithilfe der *Bragg*-Gleichung (Gleichung 2.5)

kann aus dem erhaltenen Beugungsmuster die Struktur der untersuchten Proben bestimmt werden. Dabei gibt n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d den Abstand der Netzebenen und θ den Winkel, bei dem ein Reflex erhalten wurde, an. Aus dem erhaltenen Netzebenenabstand können weiterhin die Zellparameter der Elementarzelle berechnet werden.^[92]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.5)$$

Neben der so bestimmten Geometrie der Elementarzelle kann auch die Größe der auftretenden Kristallite mit Hilfe der *Scherrer*-Gleichung^[93] (Gleichung 2.6) berechnet werden. In der Gleichung gibt $\Delta(2\theta)$ die Halbwertsbreite (FWHM) eines Reflexes, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, K den *Scherrer*-Formfaktor, θ_0 den Beugungswinkel und L die Ausdehnung des Kristallits an. Ausgenutzt wird bei der Berechnung, dass bei kleinen Kristalliten die Anzahl an parallelen Netzebenen im Kristallit kleiner ist als bei großen. Infolgedessen werden desto größere Reflexbreiten erhalten, je kleiner die Kristallite sind. Bei der Anwendung der *Scherrer*-Gleichung bestehen allerdings zwei wichtige Einschränkungen. Zum Einen kann diese nur für Kristallite ab einer Größe von zehn Nanometern angewendet werden und zum Anderen treten bei XRD-Messungen üblicherweise gerätebedingte Reflexverbreiterungen auf, die die realen Reflexbreiten beeinflussen.

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta_0} \quad (2.6)$$

Mit dem Ziel strukturelle Parameter, die sogenannten Strukturfaktoren, aus Pulverdiffraktogrammen zu extrahieren, wurde von Rietveld^[2,94,95] ein Verfahren entwickelt, bei dem an dem erhaltenen Diffraktogramm eine Profilanpassung vorgenommen wird. Grundgedanke dieses Verfahrens, welches als *Rietveld*-Verfeinerung bekannt wurde, ist, dass ein Diffraktogramm als Summe von Reflexen mit *Gauß*-Form auf einem sich kontinuierlich verändernden Untergrund angesehen wird. Durch eine Methode der kleinsten Quadrate werden die im Rahmen dieser Methode einstellbaren Parameter optimiert, sodass die Abweichung zwischen Messdaten und berechnetem Profil minimal wird.

2.2.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)^[3]

Die Kernresonanzspektroskopie nutzt die Wechselwirkung der magnetischen Kernspins von Atomen, die sich in einem starken statischen Magnetfeld befinden, mit einem eingestrahltten elektromagnetischen Wechselfeld aus, um Informationen über die elektronische Struktur der untersuchten Atome und deren Umgebung zu erhalten. Dabei wird durch das statische Magnetfeld B_0 eine Aufspaltung der Energieniveaus des Kerns erzeugt (*Zeemann*-Aufspaltung). Die unterschiedliche Besetzung der einzelnen Energieniveaus führt zu einer Gleichgewichtsmagnetisierung. Durch die resonante Einstrahlung elektromagnetischer Wellen im Radiofrequenzbereich können Spin-Übergänge der Kernspins so angeregt werden, dass eine Magnetisierung senkrecht zum Magnetfeld B_0 eingestellt wird. Diese Quermagnetisierung und deren Abnahme (*free induction decay*, FID) nach Einstrahlung des Radiofrequenz-Pulses wird detektiert. Durch *Fourier*-Transformation kann ein NMR-Spektrum erhalten werden. Die unterschiedlichen Signale in den Spektren kommen durch unterschiedliche effektive Magnetfelder B_{eff} zustande, die infolge der Bewegung der Elektronen an den Atomkernen wirken. Die sich bewegenden Elektronen erzeugen dabei ein weiteres Magnetfeld, welches häufig dem B_0 -Feld entgegenwirkt und das B_{eff} -Feld verringert.

NMR-spektroskopische Experimente sind prinzipiell mit allen Kernen möglich, die einen von null verschiedenen Kernspin besitzen, d.h. Kerne die nicht gleichzeitig eine gerade Anzahl von Neutronen und Protonen haben. Trotzdem ist die Nutzung einiger NMR-aktiver Kerne nur schwer möglich, da diese entweder nur eine sehr geringe natürliche Häufigkeit, ein kleines gyromagnetisches Verhältnis aufweisen oder große Quadrupol-Wechselwirkungen auftreten. Für die im Folgenden durchgeführten Experimente wäre die Anwendung von ^{19}F - und ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie prinzipiell interessant. Die Durchführung von ^{19}F -NMR-Experimenten ist dabei vergleichsweise einfach, da Fluor als Reinelement auftritt, ein relativ großes gyromagnetisches Verhältnis hat und einen Kernspin von $I = 1/2$ und somit keine Quadrupol-Eigenschaften hat. Infolgedessen können in relativ kurzen Messzeiten Spektren guter Qualität erhalten werden. Die Durchführung der ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie gestaltet sich dagegen deutlich schwieriger, da zum Einen ^{25}Mg lediglich eine natürliche Häufigkeit von 10% und ein relativ kleines gyromagnetisches Verhältnis aufweist und zum Anderen eine sehr große

quadrupolare Verbreiterung zeigt. Somit werden deutlich längere Messzeiten benötigt und zudem Spektren erhalten, die auf Grund der quadrupolaren Verbreiterung wesentlich schwieriger auszuwerten sind und daher deutlich höhere äußere Magnetfelder erfordern.

Die NMR-spektroskopisch untersuchten Proben können grundsätzlich fest (kristallin oder amorph), flüssig oder gasförmig sein. Allerdings gibt es wesentliche Unterschiede zwischen flüssigen und festen Proben. In Flüssigkeiten geringer Viskosität besitzen die Moleküle eine große Beweglichkeit, sodass die Beiträge durch dipolare und quadrupolare Wechselwirkungen im zeitlichen Mittel den Wert null annehmen. Durch die eingeschränkte Beweglichkeit im Festkörper tragen die beiden zuvor genannten Wechselwirkungen hier allerdings zur Verbreiterung der erhaltenen Signale bei. Während die Signale von in flüssiger Phase gemessenen Proben üblicherweise Linienbreiten von wenigen Hertz aufweisen, haben Festkörper-Signale im Regelfall Signalbreiten im Kilohertz-Bereich. Eine zusätzliche Verbreiterung erfahren die Signale durch Auftreten von Verteilungen der Bindungslängen und -winkel, sowie der chemischen Zusammensetzung in wenig geordneten Systemen. Üblicherweise werden über die Sol-Gel-Synthese derartige hoch gestörte Nanomaterialien erhalten. Durch den Einsatz der MAS-NMR-Spektroskopie (MAS: *magic angle spinning*; Rotation um den magischen Winkel) können bei der Vermessung fester Proben einige dieser Einflüsse zurückgedrängt werden. Die Vermessung von Solen, d.h. Dispersionen von Partikeln, stellt einen Sonderfall dar. Die auftretenden Partikel sind kleine Festkörper, die trotzdem eine relativ große Beweglichkeit besitzen. Somit treten in den Spektren sowohl breite Festkörper-Signale als auch relativ schmale Signale auf, die durch sich schnell bewegende Nanopartikel hervorgerufen werden. Die Anwendung von MAS-NMR-Spektroskopie an Solen wurde bislang kaum in der Literatur beschrieben. Es existieren lediglich Arbeiten zu „nassen“ Aluminiumfluorid-Gelen^[25] und die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit veröffentlichten Studien zu Magnesiumfluorid-Solen^[96].

3 Mechanistische Untersuchung der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von Magnesiumfluorid

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung des Mechanismus der fluorolytischen Sol-Gel Synthese von Magnesiumfluorid dargestellt und diskutiert.

Der erste Teil beschäftigt sich dabei mit der Synthese ausgehend von Magnesiummethoxid in Methanol. Dafür wurden sowohl Flüssig- (L-NMR) als auch Festkörper-NMR (FK-NMR) spektroskopische Experimente verschiedener Kerne (^{19}F , ^{13}C und ^1H) von Solen und Xerogelen durchgeführt.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Untersuchung der Synthese mit wasserfreiem Magnesiumchlorid als Präkursor in Methanol und Ethanol dargestellt. Diese Untersuchung erfolgte ebenfalls mittels ^{19}F und ^1H -L-NMR-Spektroskopie an den Solen, sowie mittels der Röntgenpulverdiffraktometrie an erhaltenen Xerogelen.

3.1 Fluorolyse von Magnesiummethoxid in Methanol

Wie schon im theoretischen Teil dieser Arbeit gezeigt, konnten bereits einige Einblicke in den Mechanismus der Fluorolyse ausgehend vom Magnesiummethoxid mit verschiedenen Techniken (SAXS, WAXS, Pulver-XRD, DLS) gewonnen werden. Dabei lag der Fokus der Untersuchungen auf kristallinen Strukturen und auftretenden Partikelgrößen. Zur weiteren Vertiefung des Verständnisses wurde die NMR-Spektroskopie zur Untersuchung lokaler Strukturen als zusätzliche Analysemethode angewandt.

3.1.1 Voruntersuchungen mittels Flüssig-NMR-Spektroskopie

Die Kristallstruktur von Magnesiummethoxid wurde bereits durch Röntgenbeugungstechniken von verschiedenen Gruppen gelöst und verfeinert [41–43]. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Struktur in Lösung wurde bislang nicht publiziert und erfolgte deshalb zu Beginn der mechanistischen Untersuchungen dieser Arbeit. Dabei ist zu beachten, dass Magnesiummethoxid nur in Methanol löslich ist und die Charakterisierung sich deshalb schwierig gestaltet. Ursache dafür sind die zu erwartenden geringen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Methoxid-Einheiten in der cubanartigen-Struktur [Mg₄(OCH₃)₈(CH₃OH)₈], im Vergleich zu den Methanol-Molekülen des Lösungsmittels. Das ¹H-L-NMR-Spektrum von Magnesiummethoxid (Abbildung 3.1 A) weist erwartungsgemäß zwei Signale mit Resonanzen der chemischen Verschiebung von 4,1 und 5,8 ppm auf. Die erste Resonanz befindet sich dabei in einem typischen Bereich für die Protonen der Methylgruppe im Methanol und die zweite im charakteristischen Bereich für alkoholische Protonen. Im ¹³C-L-NMR-Spektrum tritt lediglich ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 49,5 ppm auf. Beide L-NMR-Spektren sind in vollständiger Übereinstimmung mit den korrespondierenden Spektren von reinem Methanol (nicht gezeigt).

Von der verwendeten wasserfreien methanolischen Fluorwasserstoff-Lösung wurden ebenfalls

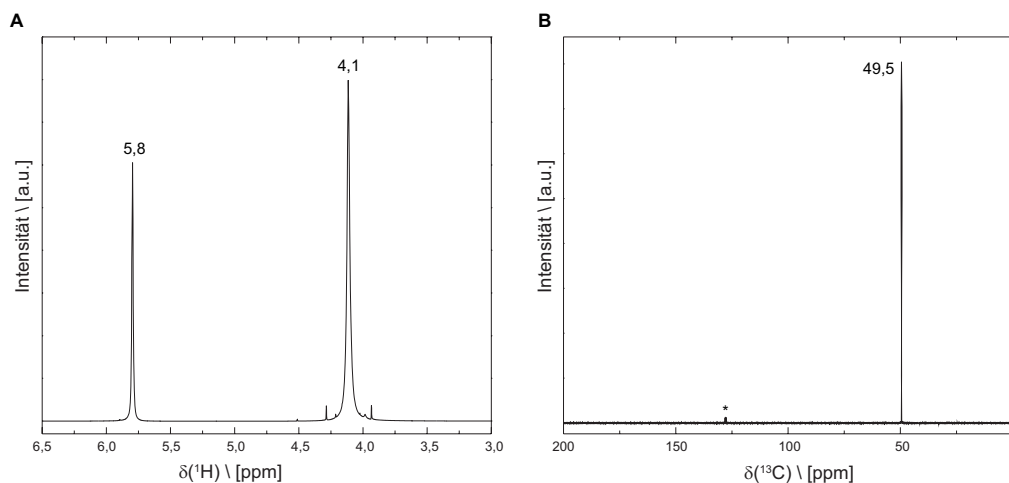


Abbildung 3.1: (A) ¹H- und (B) ¹³C-L-NMR-Spektren von Magnesiummethoxid in Methanol (*: C₆D₆ Lösungsmittelsignal).

3.1 Fluorolyse von Magnesiummethoxid in Methanol

L-NMR-Spektren aufgezeichnet. Im ^1H -Spektrum (s. Abb. 3.2 A) wurde, neben dem Signal ($\delta = 4,2 \text{ ppm}$), welches den Protonen in der Methylgruppe des Methanols zugeordnet werden konnte, ein zweites Signal mit einer chemischen Verschiebung von $9,4 \text{ ppm}$ erhalten. Dieses wird durch die Wechselwirkung der alkoholischen Protonen des Methanols mit Fluorwasserstoff hervorgerufen. Aufgrund dieser Wechselwirkung konnte nur ein breites Signal erhalten werden, welches zudem stark verschoben im Vergleich zum ^1H -L-NMR-Spektrum des reinen Methanols erscheint. Das Verhältnis der Integralfächen der Signale von $3,0$ (Methylgruppe) zu $2,2$ (alkoholische/acide) zeigt eindeutig die Überlagerung der Signale von aciden und alkoholischen Protonen an. Das ^{19}F -L-NMR-Spektrum (s. Abb. 3.2) weist erwartungsgemäß nur eine vergleichsweise breite Resonanz der chemischen Verschiebung bei -184 ppm auf, die durch Fluor in solvatisiertem Fluorwasserstoff hervorgerufen wird.

Zur Aufklärung von auftretenden lokalen Strukturen während der Fluorolyse wurde ausge-

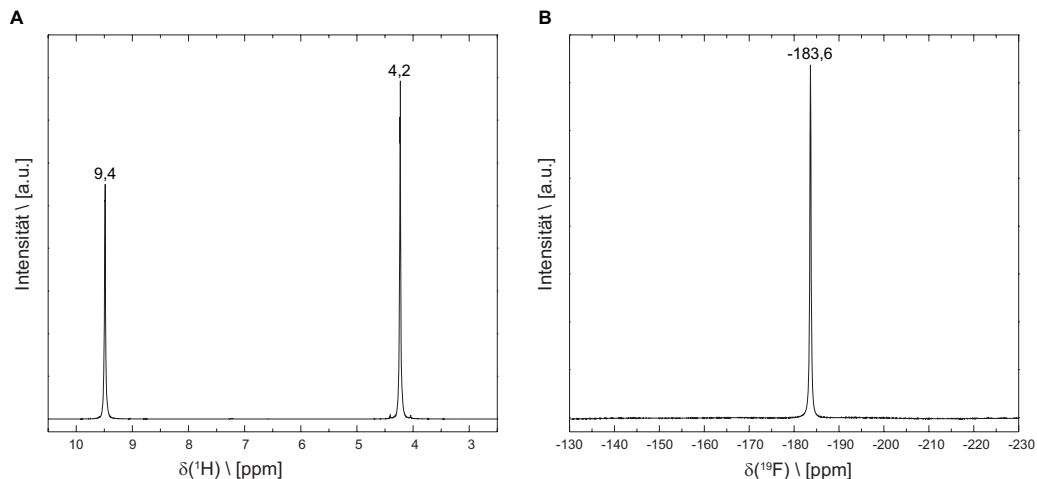


Abbildung 3.2: (A) ^1H - und (B) ^{19}F -L-NMR-Spektren von in Methanol gelöstem Fluorwasserstoff ($18,9 \text{ M}$).

hend von einer Magnesiummethoxid-Lösung eine schrittweise Fluorierung (Abb. 3.3) dieser vorgenommen. Dabei zeigten sich deutliche Veränderungen im Erscheinungsbild des Reaktionsgemisches. Nach dem Zusatz von insgesamt $0,4 \text{ Äq.}$ Fluorwasserstoff (Mg:F-Verhältnis $1 : 0,4$) wurde die Reaktionsmischung trüb und blieb bis zu einer zugesetzten Menge von $1,5 \text{ Äq.}$ Fluorwasserstoff (Mg:F-Verhältnis $1 : 1,5$) teilweise stark getrübt. Der Zusatz von weiterem Fluorwasserstoff führte zu einer Aufklärung des Gemisches und zur Solbildung.

3 Mechanistische Untersuchungen der Fluorolyse von Sol-Gel-MgF₂

In den aufgezeichneten ¹⁹F-L-NMR-Spektren (s. Abb. 3.4 und 3.5) konnten für die un-

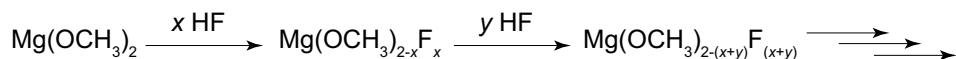


Abbildung 3.3: Vereinfachtes Syntheschema der stufenweisen Fluorolyse von Magnesiummethoxid.

terschiedlichen Fluorierungsgrade insgesamt vier verschiedene Signale beobachtet werden. Bei geringen Fluorierungsgraden wurde ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von -174 ppm erhalten, welches dem μ_4 -F in der Dicuban-Struktur Mg₆F₂(OCH₃)₁₀ (CH₃OH)₁₄ (im folgenden Mg₆F₂ genannt) zugeordnet werden kann^[43]. Diese Spezies wird unmittelbar nach Beginn der Fluorolyse gebildet. Die geringe Linienbreite des Signals weist auf eine gut geordnete Spezies mit hoher Mobilität hin. Mit zunehmendem Fluorierungsgrad nimmt die Intensität dieser Resonanz ab, bis sie bei Fluorierungsgraden von 0,77 Äq. vollständig verschwunden ist. Nach weiterer Erhöhung des Fluorierungsgrades auf über 1,0 Äq. bezogen auf Magnesium wurden zwei weitere Signale mit chemischen Verschiebungen von -187 und -198 ppm erhalten. Das Signal bei -198 ppm lässt sich dabei der μ_3 -verbrückten Fluorposition in der Rutil-Struktur des Magnesiumfluorids zuordnen. Zwei weitere Signale mit chemischen Verschiebungen von ca. -154 ppm konnten für Fluorierungsgrade ab 1,45 Äq. Fluorwasserstoff beobachtet werden. Diese lassen sich anhand des charakteristischen Verhältnisses der Integrale von 1 : 4 zueinander einer Bor-haltigen Spezies zuordnen (natürliche Häufigkeiten der Isotope: ¹⁰B 20% und ¹¹B 80%). Der Vergleich mit Literaturdaten^[97–99] und den L-NMR-Spektren einer Referenzverbindung (KBF₄ in MeOH, s. Kapitel 7.3 Abb. 1) identifiziert diese Spezies als Tetrafluoroborat-Anion. Dieses wird durch die Reaktion von Fluorwasserstoff mit dem Boroxid aus dem verwendeten Borosilicat-Glas des Reaktionsgefäßes gebildet. Die Zuordnung des Signals bei -187 ppm stellt sich schwieriger dar. Aufgrund der vergleichsweise großen Linienbreite (ca. 300 Hz) kann dieses Signal durch eine Spezies mit reduzierter Mobilität erzeugt werden. Ein Festkörper kann diese Resonanz nicht hervorrufen, da die Linienbreite in derartigen Fällen noch größer wäre, üblicherweise im kHz-Bereich. Die chemische Verschiebung unterscheidet sich lediglich um 3 ppm von der Resonanz von in Methanol gelöstem Fluorwasserstoff. Somit kann angenommen werden, dass dieses Signal sich adsorbiertem Fluorwasserstoff zuordnen lässt. Die Adsorption erfolgt dabei wahrscheinlich an während der

Synthese gebildeten Partikeln.

In den Spektren für Fluorid-Gehalte von 0,77 bis 0,95 Äq. konnten keine Resonanzen beob-

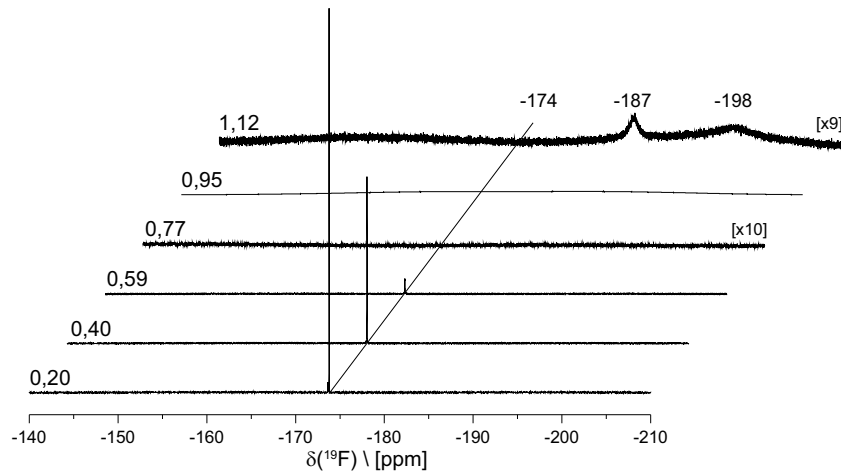


Abbildung 3.4: ^{19}F -L-NMR-Spektren der durch stufenweise Fluorolyse von Magnesiummethoxid erhaltenen Sole von mit Fluorgehalten von 0,2 bis 1,12 (bezogen auf Mg).

achtet werden. Demnach muss angenommen werden, dass in den zugehörigen Proben keine fluorhaltigen Spezies vorhanden waren. Da während der Synthese eine Probe durch weitere Fluorierung in die nächste überführt wurde, können jedoch keine Proben ohne Fluor-Inhalt vermessen worden sein. Der scheinbare Verlust von Fluorsignalen konnte bereits in vergleichbaren Experimenten von König *et al.* am Aluminiumfluorid-System^[24] beobachtet werden. Aus diesen Arbeiten ist bekannt, dass bei derartigen Experimenten sehr breite Signale zu erwarten sind, deren Detektion mit Standard-Messparametern der Flüssig-NMR-Spektroskopie nur sehr schwer möglich ist. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden weitere Experimente mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie durchgeführt und die Messbedingungen für die Detektion von Nanopartikeln optimiert.

3.1.2 Untersuchungen mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die wichtigste Anpassung der Messbedingungen bestand in der Erweiterung des Messbereiches, um breite Signale besser sichtbar machen zu können. Zur Klärung des zuvor aufgetretenen scheinbaren Verlusts von Fluor in den Proben wurden drei verschiedene Proben

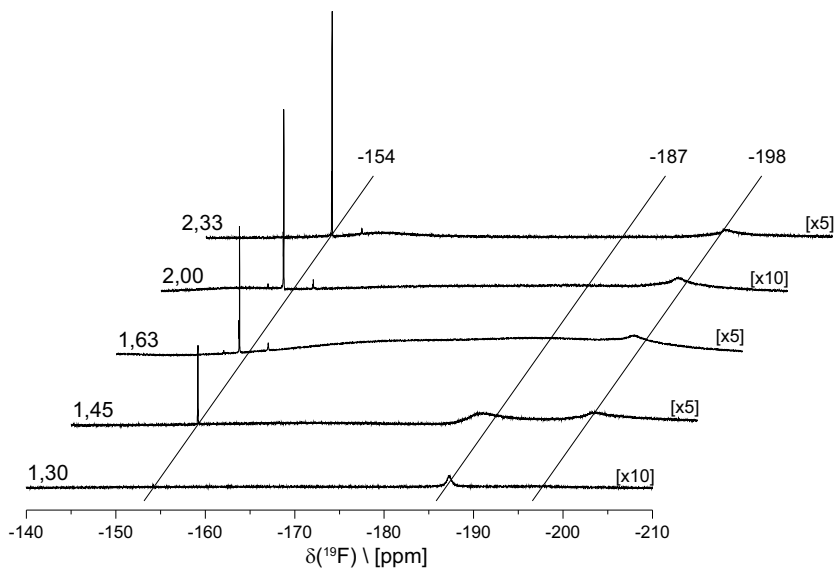


Abbildung 3.5: ¹⁹F-L-NMR- Spektren der durch stufenweise Fluorolyse von Magnesiummethoxid erhaltenen Sole mit Fluorgehalten von 1,3 bis 2,33 (bezogen auf Mg).

dargestellt und deren Alterungsverhalten mittels FK-NMR-Spektroskopie über bis zu sechs Monate verfolgt. Zum Einen wurde eine Probe mit Zusatz von 2 Äq. Fluor bezogen auf Magnesium synthetisiert (Mg:F-Verhältnis 1:2; Probenbezeichnung: MgF₂). Zudem wurde eine Probe mit einem Fluorgehalt von 0,9 Äq. Fluor (Mg:F-Verhältnis 1:0,9; Probenbezeichnung: MgF_{0,9}(OR)_{1,1}) synthetisiert, da in diesem Fall bei den Untersuchungen mittels L-NMR-Spektroskopie keine Fluor-haltigen Spezies detektiert werden konnten. Eine weitere wurde mit einem Mg:F-Verhältnis von 1:2 und Zusatz von 1 mol% Salpetersäure (Probenbezeichnung: MgF₂-HNO₃) dargestellt, da aus vorhergehenden Versuchen^[56] bekannt war, dass das Aufklaren der Sole durch Zusatz von Mineralsäuren beschleunigt werden konnte.

Die nach verschiedenen Alterungszeiten unter statischen Messbedingungen erhaltenen ¹⁹F-FK-NMR-Spektren des trüben Sols MgF_{0,9}(OR)_{1,1} sind in Abb. 3.6 dargestellt. Unmittelbar nach Zusatz der Fluorwasserstoff-Lösung wurde ebenfalls das Signal bei -174 ppm erhalten, welches der Mg₆F₂-Dicuban-Spezies zugeordnet werden konnte. Dieses Signal durchlief ein Intensitätsmaximum nach einem Tag und verschwand zwischen dem dritten und sechsten Tag nach Reaktionsbeginn. Zudem wurde bei -183 ppm eine Resonanz erhalten, die durch nicht umgesetzten Fluorwasserstoff (vgl. 3.2) hervorgerufen wurde und bereits nach einem Tag

NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar war. Zu diesen zwei Signalen, mit für gelöste Spezies typischen geringen Linienbreiten, konnte eine breite Linie mit einer spektralen Breite von ungefähr 130 ppm (von -130 bis -260 ppm) erhalten werden. Die Breite der Linie nimmt im Verlauf der Alterung des Sols geringfügig um ca. 10 ppm ab (s. Abb. 3.6 graue Linien). Die Trübung dieser Probe deutet auf das Vorhandensein von größeren fluorhaltigen Spezies hin. In den Arbeiten von Noack^[44] konnten durch Röntgenklein-(SAXS) und Röntgenweitwinkelstreuexperimente (WAXS) derartige Agglomerate von Primärpartikeln, die im Verlauf der Alterung wieder in die einzelnen Primärpartikel aufbrechen, nachgewiesen werden. Das Vorhandensein derartiger Agglomerate kann als Erklärung für die große Linienbreite dieser breiten Resonanz herangezogen werden. Durch die Bildung von Agglomeraten wird die Beweglichkeit der einzelnen Primärpartikel eingeschränkt und infolgedessen gewinnen die dipolaren Wechselwirkungen an Einfluss, da deren zeitliches Mittel nicht mehr null beträgt. Dadurch tragen diese dipolaren Kopplungen zur Linienverbreiterung bei. Zudem müssen Verteilungen von Bindungslängen und -winkeln, sowie der chemischen Zusammensetzung beachtet werden, da bei dieser Probe keine vollständige Fluorolyse erfolgte. Diese Verteilungen führen ebenfalls zu Linienverbreiterungen. Das Maximum dieses Signals befindet sich zwischen -175 und -200 ppm und lässt Schlüsse auf die chemische Umgebung des Fluors in diesem Sol zu. Durch ¹⁹F-MAS-NMR-Experimente an Magnesium(hydr)oxidfluorid-Xerogelen gelang es Scholz *et al.*^[39] eine Unterteilung der chemischen Umgebung von Fluor in diesen Systemen in Magnesiumfluorid-ähnlicher Koordination ([FMg₃], $\delta(^{19}\text{F}) = -196,2$ ppm) und Magnesiumoxid-ähnlicher Koordination ([FMg₆], $\delta(^{19}\text{F}) = -160,3$ ppm) vorzunehmen. Anhand dieser Arbeiten kann die lokale Struktur der einzelnen Koordinationspolyeder in dieser Probe als Magnesiumfluorid-ähnliche Koordination [FMg₃]F_xO_y mit verschiedenen Fluor- und Sauerstoff-Anteilen in der zweiten Koordinationssphäre beschrieben werden.

Während in den L-NMR-Experimenten bei Zusatz von 0,95 Äq. Fluorwasserstoff kein ¹⁹F-NMR-Signal beobachtet wurde, gelang dies im FK-NMR-Experiment. Einen Beitrag dazu lieferte die Vergrößerung der untersuchten spektralen Breite. Dadurch gelang die Detektion des Signals, in das die Intensität aller in der Probe vorhandenen Fluorkerne eingeht.

Die bei der Untersuchung des Alterungsverhaltens des MgF₂-Sols erhaltenen ¹⁹F-FK-NMR-Spektren (statisch gemessen) sind in den Abb. 3.7 und 3.8 gezeigt. Im unmittelbar nach der

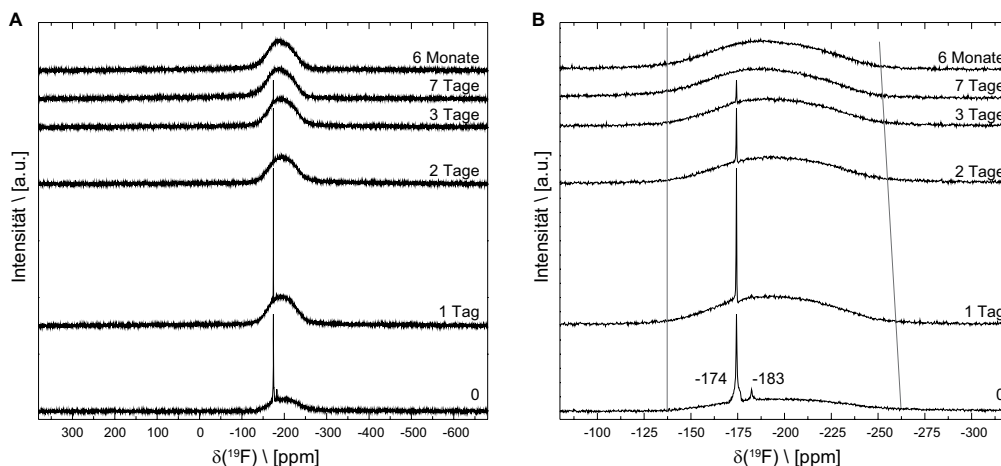


Abbildung 3.6: Vergleich der statisch gemessenen ¹⁹F-FK-NMR-Spektren des methanolischen MgF_{0,9}(OR)_{1,1}-Sols zu verschiedenen Alterungszeiten (A: Gesamtspektren und B: Vergrößerung des zentralen Bereichs).

Fluorolyse aufgenommenen Spektrum (s. Abb. 3.7) konnten zwei Signale beobachtet werden. Das schmalere der beiden hat eine chemische Verschiebung von -187 ppm und kann wie zuvor adsorbierten Fluorwasserstoff-Spezies zugeordnet werden. Das zweite, deutlich breitere Signal ($\delta(^{19}\text{F}) = -198$ ppm)), wird durch Fluor in der Rutil-Struktur des Magnesiumfluorids hervorgerufen. Mit zunehmender Alterungszeit veränderte sich die Gestalt der Spektren. Zum Einen änderten sich die relativen Intensitätsverhältnisse der beiden Signale dahingehend, dass die Amplitude des Signals bei -198 ppm im Vergleich zur Amplitude des Signals der adsorbierten Fluorwasserstoff-Spezies zunahm. Zum Anderen trat analog zum MgF_{0,9}-Sol ein breites Signal (spektrale Breite ungefähr 130 ppm) auf. Die chemische Verschiebung dieses Signals lässt den Schluss zu, dass auch in diesem Sol Agglomerate von Primärpartikeln vorliegen, in denen die lokale chemische Umgebung des Fluors vergleichbar ist mit der chemischen Umgebung von Fluor in der Rutil-Struktur des Magnesiumfluorids. Obwohl das betrachtete Sol bereits nach sechs Tagen aufgeklärt war, konnte das breite Signal über den vollen Untersuchungszeitraum beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass auch in klaren Solen Agglomerate vorliegen, die aufgrund ihrer geringen Anzahl keine mit dem menschlichen Auge sichtbare Trübung verursachen. Das Vorhandensein von Agglomeraten konnte durch DLS-Experimente bestätigt werden, bei denen zusätzlich zu den kleinen Nanopartikeln mit

Größen von 5 bis 10 nm auch immer Größenklassen mit hydrodynamischen Durchmessern von über 100 nm nachgewiesen werden konnten. Diese Agglomerate tragen dann durch Auftreten von dipolaren Wechselwirkungen zur Linienverbreiterung in den NMR-Spektren bei. Zusätzlich muss beachtet werden, dass über die Sol-Gel-Synthese stark gestörtes Magnesiumfluorid erhalten wird. Infolgedessen treten Verteilungen von Bindungswinkeln und -längen, sowie der chemischen Zusammensetzung auf, die ebenfalls die Linienbreite erhöhen.

Weiterhin konnten in den Spektren zwei weitere Signale detektiert werden. Die Zuordnung des Signals mit einer Resonanz der chemischen Verschiebung von -154 ppm erfolgt wie bereits zuvor beschrieben zum gelösten Tetrafluoroborat-Anion. Das zweite dieser Signale hat ein Maximum der chemischen Verschiebung von -138 ppm und eine relativ große Linienbreite, die auf eine nicht gelöste bzw. nicht mobile Spezies hindeutet. Eine genaue Zuordnung war nicht möglich, allerdings ist aus der Literatur bekannt, dass partiell fluoridierte Silicat-Spezies der allgemeinen Form SiO_xF_y ^[100] Resonanz in diesem Verschiebungsbereich ergeben. Diese Spezies können ebenfalls durch die Reaktion von Fluorwasserstoff mit dem Glas des Reaktionsgefäßes entstehen.

Ebenso wie bei dem $\text{MgF}_{0,9}$ -Sol findet sich die Intensität aller Fluorkerne der Probe in den drei Signalen der Spektren wieder. Dies lässt sich besonders gut an den Amplitudenverhältnissen des unmittelbar nach der Fluorolyse erhaltenen Spektrums und den zu späteren Zeitpunkten aufgenommenen Spektren nachvollziehen. Das Verhältnis der Amplituden des Signals bei -187 ppm zum Zeitpunkt 0 im Vergleich zum Spektrum nach einem Tag beträgt ungefähr 70:1. Da die Intensität in Form von Signalfäche in die Spektren eingeht, muss bei abnehmender Amplitude die Linienbreite der Signale zunehmen. Dies kann in den Spektren nachvollzogen werden.

Durch Simulationen ausgewählter Spektren mit der Software „dmfit 2009“ ^[101] konnten die erhaltenen Spektren quantitativ ausgewertet werden. Die bei der Simulation verwendeten Parameter sind im Anhang (s. Kap. 7.3, S. 131) dieser Arbeit aufgeführt. Die Zerlegung des Spektrums des MgF_2 -Sols nach sieben Tagen ist in Abb. 3.9 gezeigt, die Zerlegungen der anderen betrachteten Spektren befinden sich im Anhang (s. S. 131). Die Simulationen zeigen, dass neben dem Signal von Fluor in MgF_2 -Struktur und von adsorbiertem Fluorwasserstoff mindestens zwei weitere Linien benötigt werden, um das breite Signal im Spektrum korrekt

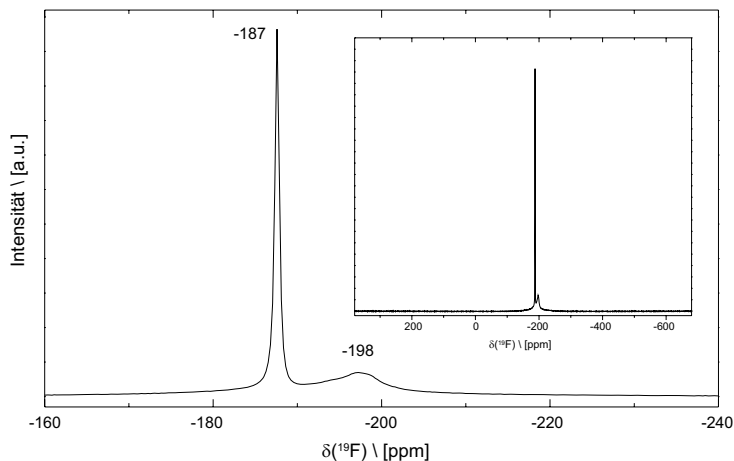


Abbildung 3.7: Statisch gemessenes ¹⁹F-FK-NMR-Spektrum des methanolischen MgF₂-Sols unmittelbar nach der Fluorolyse (Inset: Gesamtspektrum).

zu reproduzieren. Dies bestätigt die Annahme, dass das breite Signal in den Spektren durch verschiedene Spezies hervorgerufen wird. Die Quantifizierung des Spektrums ergab, dass der Beitrag des Signals von adsorbiertem Fluorwasserstoff zum Gesamtspektrum von 40% unmittelbar nach der HF-Zugabe auf 2% nach sieben Tagen abnahm (s. Tab. 4, S. 131). Weiterhin wurde für das MgF₂-Signal anfangs eine Abnahme des Beitrags zum Spektrum von 16% auf 7% nach sieben Tagen beobachtet. Nach sechs Monaten Alterung war der Beitrag wieder auf 10% gestiegen. Diese beiden Ergebnisse der Simulationen unterstützen die Annahmen, dass der eingesetzte Fluorwasserstoff nur langsam reagiert und dass in den MgF₂-Partikeln während der Alterung Umorganisationen stattfinden.

In Abb. 3.10 sind die nach verschiedenen Alterungszeiten statisch gemessenen ¹⁹F-FK-NMR-Spektren des methanolischen MgF₂-HNO₃-Sols dargestellt. Der Zusatz von 1 mol% konzentrierter Salpetersäure erfolgte unmittelbar nach der Fluorolyse eines MgF₂-Sols und führte zur Aufklärung des Sols innerhalb weniger Stunden. Zudem konnte keine Erhöhung der Viskosität des Sols nach der Fluorolyse beobachtet werden. Neben dem Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften des Sols wurden auch Veränderungen in den NMR-Spektren im Vergleich zu den anderen beiden zuvor betrachteten Proben sichtbar. Der wichtigste Unterschied besteht in der deutlichen Verminderung des breiten Signals zu jedem betrachteten Zeitpunkt. Zum Einen lässt sich dessen spektrale Breite auf nur 40 ppm (von -170

3.1 Fluorolyse von Magnesiummethoxid in Methanol

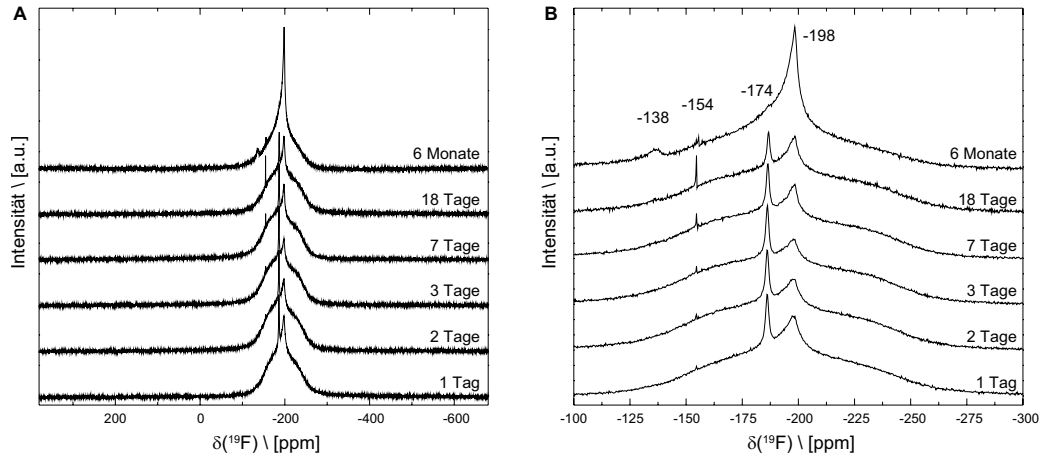


Abbildung 3.8: Vergleich der statisch gemessenen ^{19}F -FK-NMR-Spektren des methanolischen MgF_2 -Sols zu verschiedenen Alterungszeiten (A: Gesamtspektren und B: Vergrößerung des zentralen Bereichs).

bis -210 ppm) abschätzen und zum Anderen ist die Amplitude deutlich kleiner als bei den anderen beiden Solen. Daraus kann gefolgert werden, dass die Anzahl an Agglomeraten im Sol relativ gering ist. Diese Folgerung wird durch das ausbleibende Auftreten einer Trübung im Sol auch durch experimentelle Befunde unterstützt. Weiterhin haben andere Arbeiten zu Sol-Gel Magnesiumfluorid^[44] bereits durch SAXS- und DLS-Experimente gezeigt, dass die Zugabe von Phosphonsäuren oder Trifluoressigsäure zum Aufbrechen von Agglomeraten und zur Stabilisierung der Primärpartikel führt. Infolge kleinerer Partikel sind weniger breite Signale zu erwarten. Zudem konnte in den Spektren erneut das Signal für adsorbierten Fluorwasserstoff bei -187 ppm und das typische Signal für Fluor in der Rutil-Struktur von Magnesiumfluorid mit einer chemischen Verschiebung von -198 ppm detektiert werden. Im zeitlichen Verlauf wurde eine schnelle Abnahme der Linienbreite des Magnesiumfluorid-Signals festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Bildung der MgF_2 -Nanopartikel schneller erfolgt als bei den beiden zuvor betrachteten Solen. Ursächlich für die Beschleunigung der Nanopartikel-Bildung können zwei Einflüsse sein. Zum ersten wird durch das Aufbrechen von Agglomeraten die Oberfläche der Primärpartikel vergrößert und somit die Zugänglichkeit von zuvor nicht zugänglichen Zentren für Fluorwasserstoff erhöht. Zum zweiten bedingt der Zusatz von Salpetersäure auch immer das Einbringen von Wasser in das bis dahin wasserfreie System. Es ist bekannt, dass die Reaktivität von Fluorwasserstoff in wasserfreien alko-

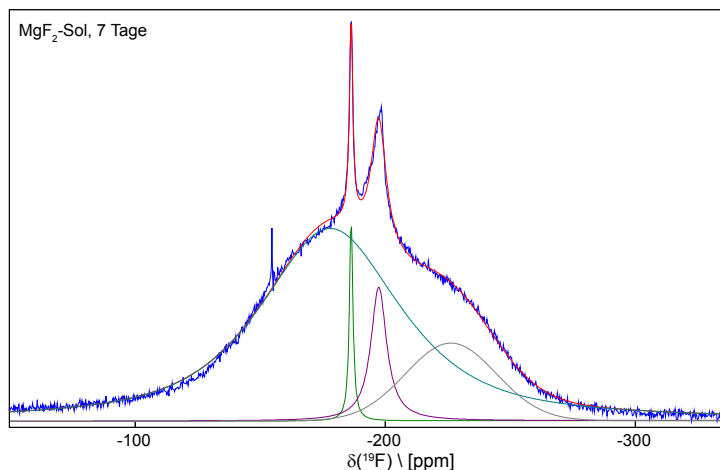


Abbildung 3.9: Simulation des statisch gemessenen ¹⁹F-FK-NMR-Spektrum des methanolischen MgF₂-Sols nach sieben Tagen Alterung. (blaue Linie: gemessenes Spektrum; rote Linie: Summation der simulierten Linien)

lischen Systemen deutlich geringer ist, als in wasserhaltigen Systemen. Infolge der höheren Reaktivität des Fluorwasserstoffs können ungesättigte Magnesiumzentren schneller reagieren und somit kann durch Verringerung der reaktiven Zentren die Agglomerationsneigung der Partikel vermindert werden.

Auch für diese Probe konnte eine Veränderung des Amplitudenverhältnisses der Signale beobachtet werden. Die Amplitude des Signals der Fluorwasserstoff-Spezies nahm mit zunehmender Alterungszeit ab, wohingegen die des Magnesiumfluorid-Signals zunahm.

Durch Simulation ausgewählter Spektren dieses Sols konnten diese Veränderungen nachvollzogen werden. In Abbildung 3.11 ist die Zerlegung des Spektrums gezeigt, welches unmittelbar nach Zugabe der HF-Lösung erhalten wurde. Im Anhang sind weitere Zerlegungen (s. Kapitel 7.3, ab S. 127) und die bei der Simulationen verwendeten Parameter (s. S. 132) gezeigt. Die Simulationen ergaben eine Zunahme des Beitrages des MgF₂-Signals zum Spektrum von 33% unmittelbar nach der Fluorolyse auf 38% nach sechs Monaten Alterung. Der Anteil des durch adsorbierten Fluorwasserstoff erzeugten Signals am Spektrum nahm hingegen von 5% auf weniger als 1% nach sechs Monaten ab. Obwohl sich die Spektren dieses Sols im Vergleich zu denen des MgF₂-Sols durch eine deutliche Verminderung des breiten Signals auszeichnen, sind für die Simulation des breiten Signals ebenfalls mindestens zwei Linien

3.1 Fluorolyse von Magnesiummethoxid in Methanol

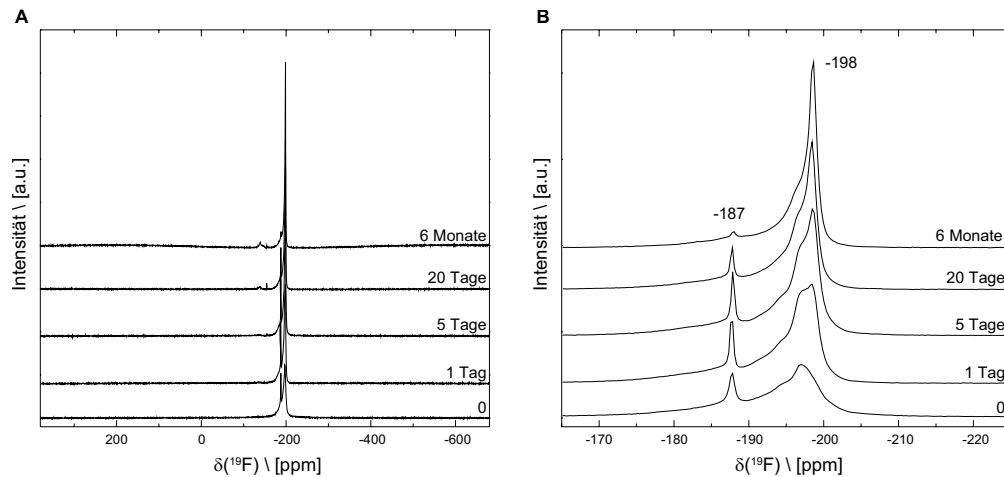


Abbildung 3.10: Vergleich der statisch gemessenen ^{19}F -FK-NMR-Spektren des methanolischen $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$ -Sols zu verschiedenen Alterungszeiten (A: Gesamtspektren und B: Vergrößerung des zentralen Bereichs).

erforderlich. Damit konnte auch hier bestätigt werden, dass das breite Signal durch mehrere Spezies verursacht wird. Werden die Simulationen der Spektren beider Sole verglichen, kann festgestellt werden, dass der Anteil des MgF_2 -Signals im $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$ -Sol größer war. Für den Beitrag des Signals von adsorbiertem Fluorwasserstoff wurde im Gegensatz dazu ein geringerer Anteil im $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$ -Sol beobachtet. Somit unterstützen die Ergebnisse der Simulationen die zuvor getroffenen Interpretation der Spektren, wonach der Fluorwasserstoff durch den Zusatz von Salpetersäure schneller reagiert und durch das Vorhandensein von Nitrat-Ionen die Bildung von größeren Agglomeraten verhindert wird.

Im Rahmen der mechanistischen Untersuchungen wurden auch $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ -CP-FK-NMR-Experimente an den Solen durchgeführt. In Abbildung 3.12 sind die unter statischen Messbedingungen erhaltenen Spektren der Sole im Vergleich zu dem Spektrum eines Magnesiummethoxid-Xerogels ($\nu_{rot} = 10\text{ kHz}$) dargestellt. Sowohl für die Sole, als auch für das Xerogel wurde jeweils ein Signal mit einer Resonanz der chemischen Verschiebung von ungefähr 50 ppm erhalten. Die Linienbreite des Signals im Spektrum des Xerogels ist wie zu erwarten deutlich größer als in den Spektren der Sole geringer Konzentration. Die Möglichkeit der Detektion von Signalen in den Spektren der Sole dient als Nachweis für das Vorhandensein mindestens einer immobilisierten Kohlenstoff-Spezies in den Solen. Ursache dafür ist das

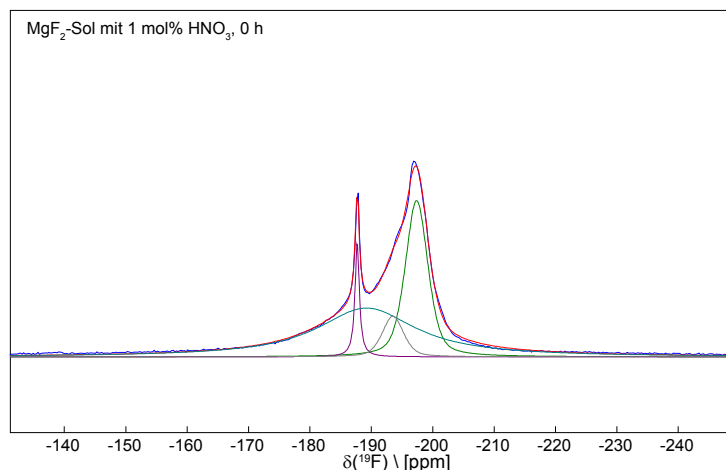


Abbildung 3.11: Simulation des statisch gemessenen ¹⁹F-FK-NMR-Spektrums des methanolischen MgF₂-Sols unmittelbar nach der HF-Zugabe. (blaue Linie: gemessenes Spektrum; rote Linie: Summation der simulierten Linien)

cross polarisation-Messverfahren, bei dem ein Transfer der Polarisation einer Kernart durch den Raum auf die andere Kernart erfolgt. Dieser kann nur bei immobilisierten Spezies erfolgen. In Kombination mit den identischen chemischen Verschiebungen in Xerogel und Sol kann demnach davon ausgegangen werden, dass sich in den im Sol vorliegenden Partikeln nicht umgesetzte Methoxid-Gruppen oder strukturell eingebaute Methanol-Moleküle befinden.

Um die Herkunft der nachgewiesenen Tetrafluoroborat-Anionen zu belegen, wurde ein weiteres MgF₂-Sol (aus wasserfreiem Magnesiumchlorid in Methanol) in einem PTFE-Gefäß synthetisiert und darin einige Zeit gelagert. Anschließend wurde ein Teil des Sols in ein Gefäß aus Borosilicat-Glas überführt und für 21 Tage darin gerührt. Es wurden jeweils ein ¹⁹F-FK-NMR-Spektrum (statische Messbedingungen) des Sols bei ausschließlicher Lagerung in PTFE und bei Aufbewahrung in PTFE und Borosilicat-Glas aufgenommen (s. Abb. 3.13). Das Sol, welches nur in PTFE aufbewahrt wurde, ergab ein Spektrum, bei dem lediglich die Signale von Fluor in der Rutil-Struktur von Magnesiumfluorid ($\delta(^{19}\text{F}) = -198$ ppm) und der adsorbierten Fluorwasserstoff-Spezies ($\delta(^{19}\text{F}) = -186$ ppm)) erhalten wurden. Nach zusätzlicher Lagerung in Glas traten drei schmale Signale mit chemischen Verschiebungen von -153, -154 und -158 ppm auf, sowie ein breites Signal bei -140 ppm. Das breite Signal wiederum wurde Fluor-

3.1 Fluorolyse von Magnesiummethoxid in Methanol

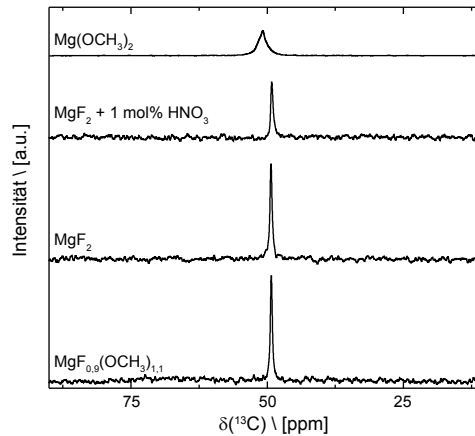


Abbildung 3.12: Vergleich der statisch gemessenen $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ -CP-FK-NMR-Spektren der Sole $\text{MgF}_{0,9}(\text{OR})_{1,1}$, MgF_2 und $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$ in Methanol und des $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ -Xerogels.

rosilicaten zugeordnet. Die Signale bei -153 und -154 ppm wurden durch $^{10}\text{BF}_4$ und $^{11}\text{BF}_4$ hervorgerufen. Das dritte Signal mit einer chemischen Verschiebung von -158 ppm konnte Fluor in Fluorosilicat-Anionen mit Magnesium als umgebenes Kation durch Vermessung der Referenzverbindung Magnesiumhexafluorosilicat (im Festkörper: $\delta(^{19}\text{F}) = -158$ ppm) zugeordnet werden. Zudem verschwand das Signal des adsorbierten Fluorwasserstoffs vollständig. Dadurch zeigte sich eindeutig, dass die in den Spektren nachzuweisenden Verunreinigungen durch die Reaktion mit dem Glas des Reaktionsgefäßes entstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem MAS-NMR-Experimente an den Solen durchgeführt ^[96]. Dabei handelt es sich um die erstmalige Erwähnung von MAS-NMR-Experimenten an Solen, d.h. in einem Lösungsmittel dispergierten Partikeln jeglicher Art, in der Literatur. Für diese Untersuchungen wurden PVC-*inserts* in die 4 mm-Rotoren eingesetzt, welche bereits von König *et. al.*^[102] für ^{19}F -MAS-NMR-Experimente an sogenannten „nasen“ Gelen von Aluminiumfluorid erfolgreich entwickelt und eingesetzt wurden. Die für die einzelnen Sole erhaltenen ^{19}F -MAS-NMR-Spektren ($\nu_{rot} = 13$ kHz) wurden mit den unter statischen Messbedingungen und den unter MAS-Bedingungen ($\nu_{rot} = 13$ kHz) erhaltenen Spektren einer kristallinen Referenzprobe verglichen und in Abb. 3.14 dargestellt. Für die Referenzverbindung wurde ein symmetrisches Signal ($\delta = -198$ ppm) mit Rotationsseitenbanden erhalten. Dieselbe Probe ergab bei statischer Messung eine sehr breite Resonanz, deren

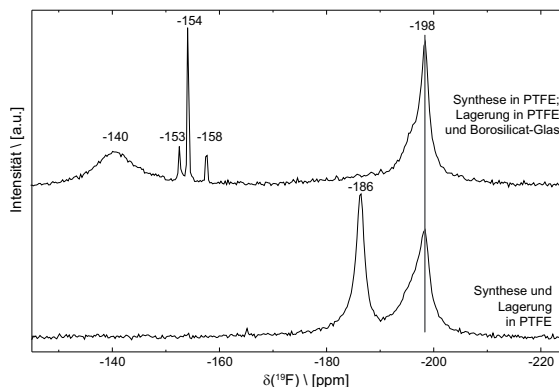


Abbildung 3.13: Vergleich der statisch gemessenen ¹⁹F-FK-NMR-Spektren eines methanolischen Magnesiumfluorid-Sols aus Magnesiumchlorid nach Lagerung in PTFE und Glas.

spektrale Breite identisch ist mit dem Bereich, in dem beim MAS-Experiment Rotationsseitenbanden zu beobachten sind. Die Form der breiten Resonanz ist unregelmäßig und weicht von der zu erwartenden Form einer Gauß-Verteilung ab. Dies deutet darauf hin, dass in der Referenz starke dipolare Kopplungen auftreten, die zur Abweichung der Linienform von der idealen Gauß-Form führen. Trotzdem stellen diese beiden Spektren typische Festkörper-NMR-Spektren dar. Die MAS-Spektren der untersuchten Sole weisen ebenfalls Rotationsseitenbanden auf. Dadurch gelang erstmals der MAS-NMR-spektroskopische Nachweis der Existenz von im Sol dispergierten Partikeln. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Beobachtungen aus Lichtstreu- und Röntgenbeugungsexperimenten. Der Bereich über den sich die Seitenbanden erstrecken ist vergleichbar mit dem entsprechenden Bereich in den Spektren der Referenzproben. Die Gesamtintensität der Sol-Spektren ist aufgrund der geringeren Substanzmenge in den Solen im Vergleich zum Pulver geringer. Infolgedessen ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den Sol-Spektren schlechter und die Rotationsseitenbanden treten weniger deutlich hervor.

Das Spektrum des MgF_{0,9}(OR)_{1,1}-Sols zeigt ein breites asymmetrisches Signal mit einem Maximum bei -196 ppm, das durch Fluor in einer chemischen Umgebung hervorgerufen wird, die der Rutil-Struktur sehr stark ähnelt. Zudem konnte eine Schulter bei -190 ppm detektiert werden. Diese wird durch Rutil-ähnliche [FMg₃]-Umgebungen erzeugt, die in der zweiten Koordinationssphäre eine gemischte Koordination von Sauerstoff und Fluor aufweisen. Auch

das leicht verschobene Maximum des Signals deutet auf einen erhöhten Sauerstoffanteil im Vergleich zum reinen Magnesiumfluorid hin. Im Spektrum des MgF_2 -Sols wurde ein relativ symmetrisches Signal mit einem Maximum von -198 ppm beobachtet, welches durch eine lokale Struktur verursacht wird, die mit der der kristallinen Referenz nahezu identisch ist. Lediglich ein leichter asymmetrischer Abfall in Richtung größerer Verschiebung unterscheidet das Sol von der Referenz. Diese Asymmetrie ist typisch für gestörte Systeme, wie sie aus der Sol-Gel-Synthese erhalten werden, und konnte zuvor bereits für Aluminiumfluorid^[103] und Magnesium(hydr)oxyfluoride^[40] beobachtet werden. Im Unterschied zu den FK-NMR-Spektren dieses Sols ohne Rotation konnte kein schmales Signal detektiert werden, welches den Nanopartikeln zugeordnet werden konnte. Es muss angenommen werden, dass diese Resonanz durch die Signale der größeren gestörten Partikel, deren Struktur überwiegend Magnesiumfluorid-ähnlich ist, überlagert wird. Das MAS-Spektrum des $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$ -Sols ähnelt dem Spektrum des MgF_2 -Sols sehr stark. Allerdings zeigt das zentrale Signal in diesem Spektrum eine relativ geringe Linienbreite und eine im Vergleich verminderte Intensität. Die verringerte Linienbreite lässt auf besser geordnete Partikel im Sol schließen. Die vergleichsweise geringe Intensität legt ebenfalls den Schluss größerer Ordnung nahe. Da die MAS-Spektren des MgF_2 - und des $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$ -Sols unter identischen Messbedingungen aufgenommen wurden ($\text{NS} = 256$ scans, $\text{D1} = 5$ s) ist es wahrscheinlich, dass die ausgewählte D1-Zeit für das $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$ -Sol zu gering ist. Die Zunahme der Ordnung eines Systems geht mit der Vergrößerung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T1 und damit D1 einher, da die Wartezeit D1 immer mindestens das Fünffache von T1 sein soll. Wird die Wartezeit zu gering gewählt, so wird das System aus einem Nichtgleichgewichtszustand heraus angeregt und keine maximale Signalintensität erhalten. Somit deuten die Verringerung der Linienbreite und der Gesamtintensität auf besser geordnete Partikel hin. Da die Durchführung von MAS-Experimenten mit Flüssigkeiten immer die Gefahr birgt, dass die Flüssigkeiten durch die Rotation aus dem Rotor austreten, wurden aus Gründen der Sicherheit keine weiteren Experimente mit verlängerten D1-Zeiten durchgeführt. Auch in der $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$ -Probe konnte ein asymmetrischer Abfall des Signals im Niederfeld beobachtet werden, der auf zusätzliche Anteile von gestörten Partikeln hinweist.

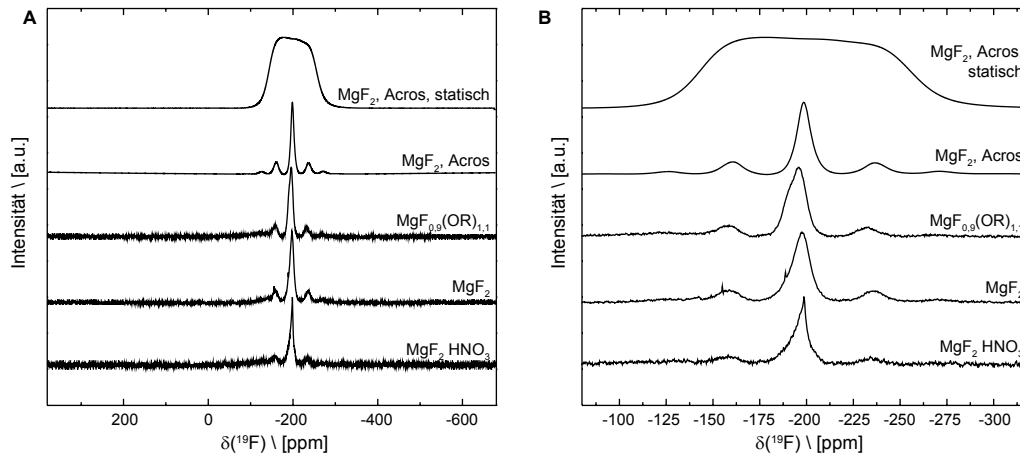


Abbildung 3.14: Vergleich des statisch gemessenen ¹⁹F-FK-NMR-Spektrums eines kommerziellen MgF₂-Pulvers mit den MAS-Spektren ($\nu_{rot} = 13$ kHz) der Sole MgF_{0,9}(OR)_{1,1}, MgF₂ und MgF₂-HNO₃, sowie des kommerziellen MgF₂-Pulvers (A: Gesamtspektren und B: Vergrößerung des zentralen Bereichs).

3.2 Untersuchungen zur Fluorolyse von Magnesiumchlorid

Die Fluorolyse von wasserfreiem Magnesiumchlorid wurde mit Blick auf die Verwendbarkeit der erhaltenen Magnesiumfluorid-Schichten für optische Anwendungen erstmals 2012^[57] beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden neben der Charakterisierung der hergestellten Schichten auch NMR-spektroskopische Untersuchungen an Solen zum Mechanismus der Fluorolyse in Ethanol durchgeführt. Diese mechanistischen Betrachtungen wurden in der vorliegenden Arbeit weiter vertieft und werden im Folgenden dargestellt.

3.2.1 Flüssig-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Analog zu den Untersuchungen am Magnesiummethoxid-System wurde auch für das Magnesiumchlorid-System eine stufenweise Fluorolyse des Präkursors vorgenommen. Die Spektren von ausgewählten Stöchiometrie-Verhältnissen (0,2, 0,6, 1,0, 1,4 und 2,0 Äq. Fluor) sind in den Abbildungen 3.15 für Methanol und 3.16 für Ethanol als Lösungsmittel dargestellt. Im Fall von Methanol als Lösungsmittel konnte die unmittelbare Bildung von *nano*-MgF₂-Partikeln anhand des Signal bei -198 ppm nachgewiesen werden. Wie schon bei der Fluorolyse von Magnesiummethoxid wurde eine breite Linie erhalten, die durch Partikel hervorgerufen

3.2 Untersuchungen zur Fluorolyse von Magnesiumchlorid

wird, die Magnesiumfluorid in Rutil-Struktur ähneln. Es wurden keine Signale erhalten, die nicht umgesetztem bzw. adsorbiertem Fluorwasserstoff zugeordnet werden konnten. Im Vergleich mit der Fluorolyse von Magnesiummethoxid fallen zwei Unterschiede auf. Zum Einen treten bereits bei kleinen Mengen an zugesetztem Fluorwasserstoff größere Mengen an Verunreinigungen auf, die durch Reaktion von Fluorwasserstoff mit dem Glas des Reaktionsgefäßes oder des NMR-Röhrchens entstanden sind. Dabei konnten einerseits gelöste Verunreinigungen (BF_4^- : -154 ppm; SiF_6^{2-} : -157 ppm; unbekannte Spezies: -132 ppm) und andererseits ungelöste Nebenprodukte (Maximum bei -141 und -159 bis -163 ppm) beobachtet werden. Das Signal bei -141 ppm scheint durch ein Reaktionsprodukt als Folge der Reaktion mit dem NMR-Röhrchen hervorgerufen zu werden, da es in der gesamten Probenserie dieses Experimentes nur nach Zusatz von 0,6 Äq. Fluorwasserstoff beobachtet werden konnte. Im Unterschied dazu kann für das Signal mit einem Maximum der Resonanz der chemischen Verschiebung von ca. -160 ppm angenommen werden, dass die ursächliche Spezies bereits im Reaktionsgefäß gebildet wurde, da es in aufeinander folgenden Spektren immer wieder an fast identischer Position auftrat. Zudem besitzt das breite Signal im Vergleich mit demselben Signal im Magnesiummethoxid-System eine verringerte spektrale Breite von ca. 115 ppm (Methoxid-System: 130 ppm). Diese Beobachtung spricht für kleinere Agglomerate bei der Fluorolyse von Magnesiumchlorid, die durch Aufbrechen größerer Agglomerate durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entstehen können. Signale weiterer Spezies konnten nicht detektiert werden. Auch auf ein hypothetisches Magnesiumchlorofluorid konnte kein Hinweis erhalten werden. Dies ist übereinstimmend mit der Literatur, nach der ein Chlorofluorid im Gegensatz zu den größeren Erdalkalimetallen für Magnesium nicht bekannt ist.

Die ^{19}F -NMR-Spektren des analogen Experiments in Ethanol weisen einige Unterschiede zu den Spektren der methanolischen Sole auf. Das Signal, welches durch Fluor in Magnesiumfluorid hervorgerufen wird, konnte ebenfalls unmittelbar bei kleinen Fluorierungsgraden beobachtet werden. Im Vergleich zum methanolischen System ist es in Ethanol deutlicher ausgeprägt und weist eine Strukturierung mit einer Schulter im Niederfeld ($\delta = -196$ ppm) auf. Im Gegensatz zum methanolischen System wurde in Ethanol die Anwesenheit von adsorbierten Fluorwasserstoff-Spezies anhand des Signals bei -180 ppm beobachtet (HF in Ethanol: $\delta(^{19}\text{F}) = -179$ ppm). Dieses Signal verschiebt sich mit zunehmendem Fluorierungsgrad

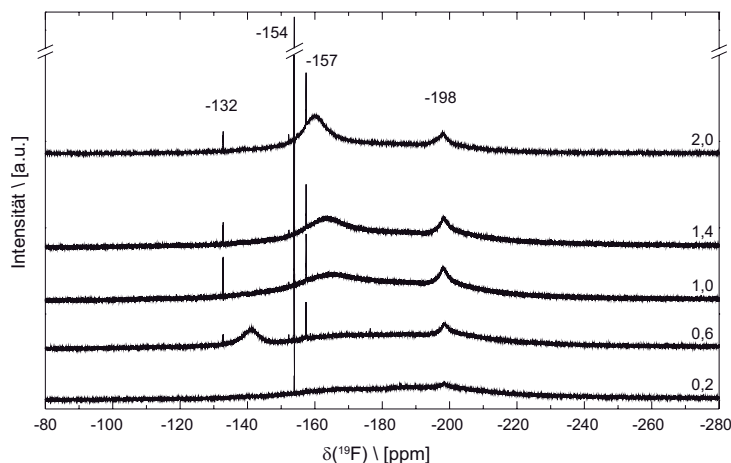


Abbildung 3.15: ¹⁹F-L-NMR-Spektren der Sole erhalten durch stufenweise Fluorolyse von Magnesiumchlorid in Methanol.

ins Niederfeld (Verschiebung nach Zugabe von 2,0 Äq. HF: -169 ppm) und die Linienbreite nimmt deutlich zu. Das Vorhandensein von adsorbiertem Fluorwasserstoff erklärt auch die vergleichsweise schwache Ausprägung von Signalen, die den Reaktionsprodukten von Fluorwasserstoff und Glas zuzuordnen sind. Dies lässt den Schluss zu, dass Fluorwasserstoff bei der Fluorolyse von Magnesiumchlorid in Ethanol schlechter solvatisiert werden kann als in Methanol. Infolge der besseren Solvatisierung in Methanol ist die Beweglichkeit des Fluorwasserstoffs größer und die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit den Wänden des Reaktionsgefäßes nimmt zu. Trotzdem ist die Beobachtung der unterschiedlichen Reaktivität überraschend, da das eingesetzte Ethanol im Gegensatz zum verwendeten Methanol nicht getrocknet wurde. Im Allgemeinen konnte allerdings in vielen anderen Untersuchungen innerhalb dieser Arbeitsgruppe beobachtet werden, dass ein höherer Wasseranteil die Reaktivität von Fluorwasserstoff erhöht und somit die Selektivität der Reaktionen erniedrigt. Zudem wurde festgestellt, dass der Zusatz von Säuren (u. a. Mineral-^[56], Phosphon-, Perfluorcarbonsäuren^[44]) ebenfalls die Reaktivität von Fluorwasserstoff erhöht. Während der Fluorolyse von Magnesiumchlorid entsteht bei der Ausbildung der Magnesiumfluorid-Partikel Chlorwasserstoff. Dieser wirkt als Säure und beschleunigt die Bildung der Metallfluorid-Partikel. Im ethanolischen System war aufgrund des höheren Wasseranteils eine höhere Reaktivität des Fluorwasserstoffs als im methanolischen System zu erwarten. Allerdings treten in die-

3.2 Untersuchungen zur Fluorolyse von Magnesiumchlorid

sem System weniger Verunreinigungen auf, sodass diese Erwartung experimentell nicht bestätigt werden konnte. Wie schon in Methanol konnte auch in Ethanol kein Hinweis für das Auftreten von Magnesiumchlorofluorid erhalten werden. Die Beobachtungen für das ethanolische System sind weitestgehend identisch mit denen, die von Noack *et al.* für eine vergleichbare Probenreihe erhalten wurden^[57]. Dort ist ebenfalls die sofortige Bildung von Magnesiumfluorid-Partikeln beobachtet worden. Weiterhin wurden keine Nachweise für das Auftreten von Verbindungen, die durch sukzessive Fluorierung entstehen, erhalten. Dies lässt sich durch die höhere Konzentration des in der Literatur beschriebenen Sols erklären (0,5 M im Vergleich mit 0,2 M). In beiden Probenreihen konnte adsorbierter Fluorwasserstoff beobachtet werden. Ein Vergleich der Verläufe der Intensitäten dieses Signals gestaltet sich schwierig, da die Spektren der Proben nach unterschiedlichen Alterungszeiten aufgenommen wurden (diese Arbeit: wenige Stunden Alterung; Literatur: nicht spezifiziert). Der Trend bzgl. der chemischen Verschiebung des betrachteten Signals in den Probenreihen ist allerdings entgegengesetzt. Während bei der hier vorgestellten Serie mit zunehmendem Fluorgehalt das betreffende Signal immer weiter ins Niederfeld verschoben wird, erfolgt die Verschiebung bei Noack *et al.* ins Hochfeld. Aussagen über das Auftreten von Nebenprodukten können nur spekulativ getroffen werden, da der Messbereich der in der Literatur gezeigten Spektren nicht den Verschiebungsbereich umfasst, in dem die Signale dieser Verbindungen zu erwarten sind.

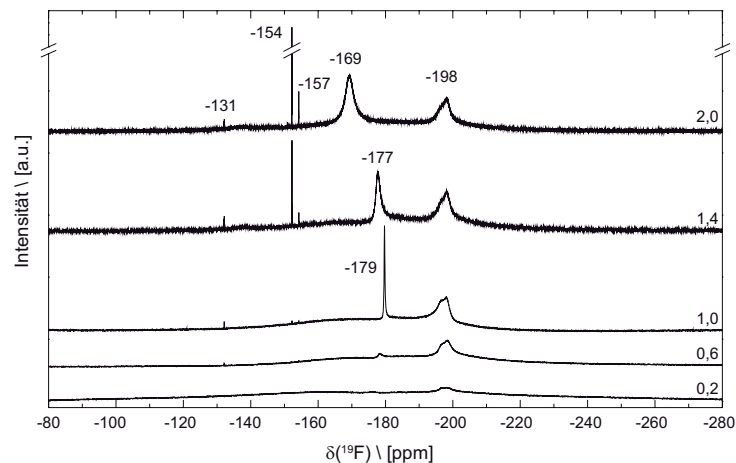


Abbildung 3.16: ^{19}F -L-NMR-Spektren der Sole erhalten durch stufenweise Fluorolyse von Magnesiumchlorid in Ethanol.

3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

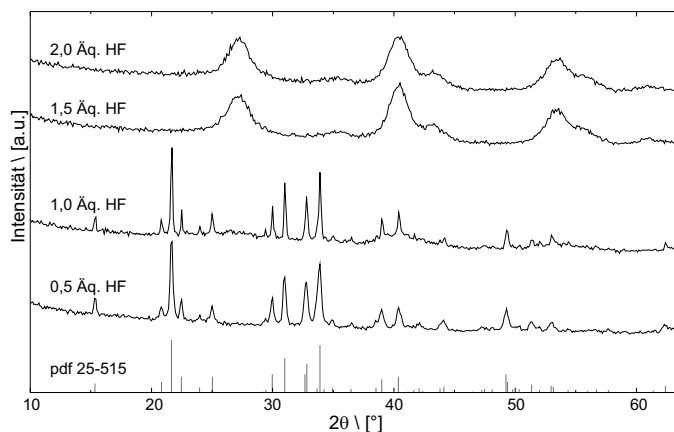


Abbildung 3.17: Röntgenpulverdiffraktogramme von Xerogelen erhalten durch partielle Fluorolyse von Magnesiumchlorid in Methanol ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Bischofit; *pdf* 25-515).

Während die zuvor dargestellten NMR-spektroskopischen Experimente Einblick in lokale Strukturen, die im Verlauf der Fluorolyse auftraten, ermöglichten, wurden weiterhin Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt, um die Kristallinität der Proben zu charakterisieren. Dazu wurden vier verschiedene Sole in Methanol mit Fluorid-Gehalten von 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 Äq. bezogen auf Magnesium dargestellt. Die durch Entfernung des Lösungsmittels erhaltenen Xerogele wurden anschließend mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. In Abb. 3.17 sind die auf diesem Weg erhaltenen Diffraktogramme gezeigt. Für geringe Fluorierungsgrade von 0,5 und 1,0 wurde eindeutig das Vorhandensein von Magnesiumchlorid-Hexahydrat durch Vergleich mit der Datenbank (*pdf*: 25-515, Bischofit, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) nachgewiesen. Die Bildung dieser Phase kann durch die Aufnahme von Wasser aus dem Reaktionsgemisch erklärt werden, welches nicht unter Inertbedingungen gehandhabt wurde. Nach Zusatz von 0,5 Äq. Fluorwasserstoff konnten keine anderen Phasen neben Magnesiumchlorid-Hexahydrat gefunden werden, wohingegen bei Zugabe von 1,0 Äq. Fluorwasserstoff bereits erste breite Reflexe von Magnesiumfluorid sichtbar wurden. Nach Umsetzung mit 1,5 Äq. Fluorid pro Magnesium traten ausschließlich breite Reflexe von Magnesiumfluorid auf. Das zugehörige Diffraktogramm ist identisch mit dem des Xerogels aus der Umsetzung mit 2,0 Äq. Fluorwasserstoff. Die Phasenzusammensetzung der erhaltenen Xerogele zeigt zwei Aspekte

sehr deutlich. Zum Einen konnten wie schon bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen keine definierten intermediären Verbindungen nachgewiesen werden. Demnach erfolgt die Bildung von Magnesiumfluorid direkt aus gelöstem Magnesiumchlorid. Aufgrund des Nachweises von Magnesiumchlorid-Hexahydrat in den erhaltenen Xerogelen ist davon auszugehen, dass in Lösung Hexaquamagnesium-Komplexe $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ vorliegen. Nach der Fluorolyse und der Entfernung des Lösungsmittels werden je nach Vorhandensein der Halogenid-Ionen die entsprechenden Magnesiumhalogenide als Mischung erhalten. Bei kleinen Fluorgehalten dominieren die schmalen Reflexe des gut kristallinen Bischofits das Diffraktogramm. Infolgedessen werden die breiten Reflexe des schlecht kristallinen Magnesiumfluorids überlagert. Durch einen höheren Fluorgehalt wird die Kristallisation von Magnesiumchlorid-Hexahydrat gehemmt, wodurch keine Reflexe in den zugehörigen Diffraktogrammen erhalten werden. Aus der erhaltenen Phasenzusammensetzung der Xerogele lässt sich weiterhin bestätigen, dass ein hypothetisches Magnesiumchlorofluorid nicht gebildet wird. Bei den Erdalkalimetallen sind nur die Chlorofluoride der drei schweren Homologen Calcium, Strontium und Barium bekannt, wohingegen Beryllium und Magnesium diese nicht bilden. Auch mittels Sol-Gel-Synthese konnte Magnesiumchlorofluorid für die hier betrachteten Mg:F-Verhältnisse nicht dargestellt werden.

3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch die Verwendung eines Festkörper-NMR-Spektrometers bzw. die Anpassung der Messparameter wurden die bereits bestehenden Erkenntnisse über die Fluorolyse von Magnesiummethoxid um weitere ergänzt und das Verständnis der Sol-Gel-Synthese erweitert. Durch die zuvor verwendeten Analysetechniken konnten Informationen über kristalline Anteile der Proben (Röntgenbeugung), Partikelgrößen (dynamische Lichtstreuung) und Morphologien (Transmissionselektronenmikroskopie) erhalten werden. Die in diesem Abschnitt hinzugekommenen Erkenntnisse erweitern die bestehenden um Informationen zu lokalen Strukturen der im Lösungsmittel dispergierten Magnesiumfluorid-Solpartikel.

Ausgehend von L-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Sole, bei denen nur Spektren mit geringer Aussagekraft erhalten werden konnten, wurden drei Sole mittels FK-

NMR-Spektroskopie untersucht. Durch die veränderten Messbedingungen wurden Spektren erhalten, in denen Signale detektiert wurden, die den gesamten Fluoranteil der einzelnen Proben wiedergaben. So konnten neben bekannten Signalen, die durch Fluor in der Rutil-Struktur von Magnesiumfluorid ($\delta(^{19}\text{F}) = -198$ ppm) und in der Dicuban-Einheit Mg₆F₂ ($\delta(^{19}\text{F}) = -174$ ppm) hervorgerufen werden, auch drei zuvor unbekannte Signale zugeordnet werden. Das erste dieser Signale wurde durch eine adsorbierte Fluorwasserstoff-Spezies ($\delta(^{19}\text{F}) = -187$ ppm) hervorgerufen. Ein zweites Signal ($\delta(^{19}\text{F}) = -154$ ppm) wurde durch Vergleich mit Literaturdaten und den Spektren einer Referenzverbindung als Tetrafluoroborat-Anion identifiziert. Bei dem dritten Signal handelt es sich um ein breites Untergrundsignal mit einer spektralen Breite von ungefähr 130 ppm, welches durch Agglomerate von Magnesiumfluorid-ähnlichen Partikeln hervorgerufen wird.

Durch $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ -CP-FK-NMR-Experimente an den Solen konnten in den Solpartikeln immobilisierte ^{13}C -Spezies nachgewiesen werden. Erstmals wurden in dieser Arbeit auch MAS-NMR-Experimente an Solen durchgeführt, durch die der Nachweis erbracht werden konnte, dass die Solpartikel tatsächlich aus Magnesiumfluorid bestehen.

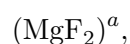
Im zweiten Teil dieses Kapitels wurde die Fluorolyse von Magnesiumchlorid in Ethanol und Methanol unter nicht-inerten Synthesebedingungen L-NMR-spektroskopisch untersucht. Bei der stufenweisen Fluorolyse jeweils eines Sols in den verschiedenen Lösungsmitteln, wurde im Gegensatz zur Fluorolyse von Magnesiummethoxid die unmittelbare Bildung von Magnesiumfluorid beobachtet. Es konnten keine Signale erhalten werden, die auf das Auftreten von Verbindungen hindeuten, die während der Synthese sukzessive fluoriert werden. Bei der Fluorolyse in Ethanol wurde im Gegensatz zum methanolischen System die Adsorption von Fluorwasserstoff beobachtet. Röntgenbeugungsexperimente an, durch stufenweise Fluorolyse der Sole, erhaltenen Xerogelen ergaben ebenfalls, dass keine intermediären Verbindungen auftreten. Alle Diffraktogramme lassen sich durch MgCl₂ · 6 H₂O, MgF₂ oder ein Gemisch dieser beiden Phasen erklären.

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Synthesen vorgestellt, deren Ziel die Einstellung definierter Partikelgrößen war. Dabei werden zuerst sequentielle Synthesen ausgehend von Magnesiummethoxid bei milden Bedingungen behandelt. Anschließend werden die Experimente mit wasserfreiem Magnesiumchlorid als Präkursor in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Den Abschluss bilden die Synthesen unter solvothermalen Bedingungen, mit deren Hilfe die Kristallitgröße der Solpartikel beeinflusst werden konnte.

4.1 Sequentielle Synthese

Ausgehend von der bereits etablierten fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von Magnesiumfluorid aus Magnesiummethoxid und Fluorwasserstoff in Methanol wurde versucht durch Variationen dieses Syntheseweges zu Partikeln zu gelangen, deren Größe eingestellt werden kann. Der gewählte Ansatz beinhaltet eine Sequenz von Synthesesyklen, bei der jeder Zyklus aus der Fluorolyse von Magnesiummethoxid mit Fluorwasserstoff bestand. Durch Zugabe von Magnesiummethoxid im zweiten Synthesesyklus sollte ein Aufwachsen von Magnesiummethoxid auf zuvor gebildeten Magnesiumfluorid-Partikeln erreicht werden. Dieses aufgewachsene $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ sollte dann wiederum fluoriert werden und so idealerweise zu vergrößerten Partikeln führen. Dieses Syntheseschema ist in Abb. 4.1 dargestellt. Um die einzelnen Stufen dieser Synthese besser benennen zu können, wird nachfolgende Nomenklatur verwendet:



4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

wobei a die Anzahl der durchlaufenen Fluorierungsschritte angibt. Somit entspricht die Synthesestufe $(\text{MgF}_2)^1$ der etablierten Synthese eines Magnesiumfluorid-Sols. Ausgehend von diesem Sol kann das $(\text{MgF}_2)^2$ -Sol durch Zugabe von weiterem Magnesiummethoxid zum $(\text{MgF}_2)^1$ -Sol und anschließender Fluorolyse erhalten werden.

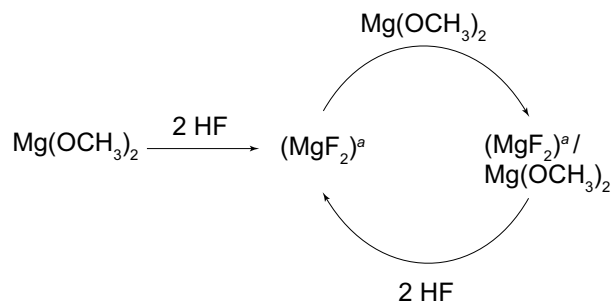


Abbildung 4.1: Vereinfachtes Syntheschema der sequentiellen Fluorolyse von Magnesiummethoxid in Methanol. Der Exponent a gibt die Anzahl der durchgeführten Fluorierungen an. Alle Schritte der Synthese erfolgten in Methanol und unter Inert-Bedingungen.

4.1.1 Untersuchung mittels Dynamischer Lichtstreuung

Die nach der beschriebenen Synthese erhaltenen Probenserien wurden mittels Dynamischer Lichtstreuung untersucht. Dabei konnten die Verteilungen der hydrodynamischen Durchmesser der Solpartikel ermittelt werden. Wichtig bei der Betrachtung der Ergebnisse ist der Unterschied zwischen Partikelgröße und hydrodynamischem Durchmesser. Die Partikelgröße gibt dabei die Abmessung eines Partikels in Luft oder Vakuum an, d.h. es existiert keine Solvathülle am Partikel. Der hydrodynamische Durchmesser hingegen beschreibt die Abmessung von Partikel und Solvathülle zusammen, infolgedessen ist der hydrodynamische Durchmesser stets größer als die Größe des eigentlichen Partikels. Bei den im Folgenden dargestellten DLS-Experimenten wird stets der hydrodynamische Durchmesser betrachtet. Um die Vergleichbarkeit der Probenserien zu gewährleisten, wurden alle Serien unter identischen Bedingungen präpariert. Die erhaltenen hydrodynamischen Durchmesser aller nachfolgend betrachteten Messreihen sind in Tabelle 4.1 (s. S. 55) zusammengestellt.

In den Abbildungen 4.2 und 4.3 sind die DLS-Größenverteilungen der aus fünf Solen beste-

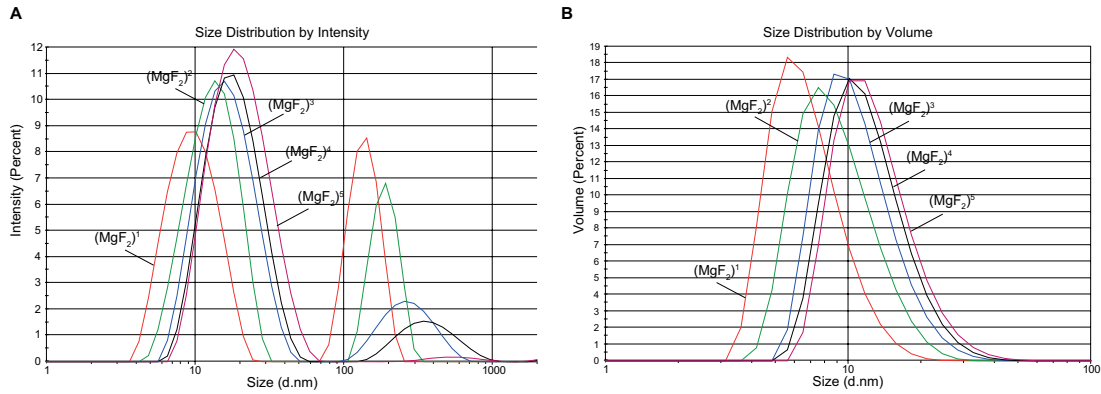


Abbildung 4.2: A: Intensitäts- und B: Volumengewichtete DLS-Größen-Verteilung der Probenreihe I unfiltriert.

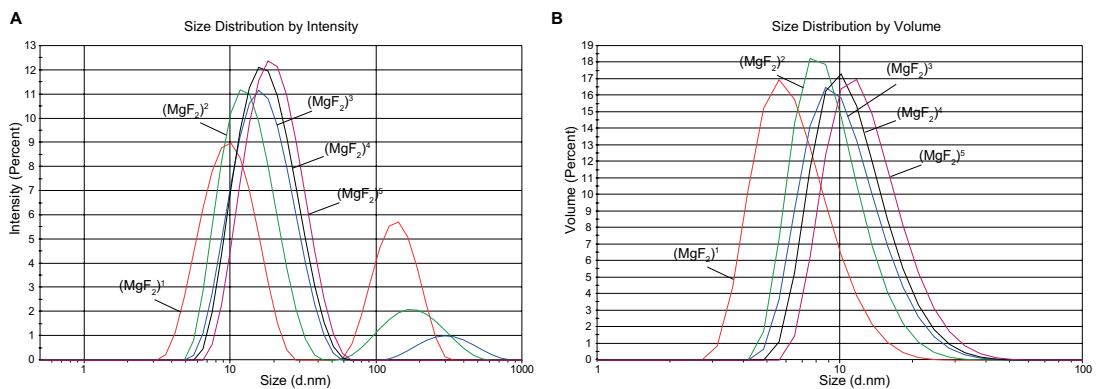


Abbildung 4.3: A: Intensitäts- und B: Volumengewichtete DLS-Größenverteilung der Probenreihe I filtriert.

henden Probenreihe I dargestellt. Die Darstellung nach intensitätsgewichteter Auswertung (s. Abb. 4.2 A) zeigt deutlich das Vorhandensein von jeweils zwei Größenklassen für alle Einzelproben. Die Maxima der Verteilungen bei kleineren hydrodynamischen Durchmessern liegen zwischen 9 und 18 nm (s. Tab. 4.1). Die Intensität der größeren Größenklasse nimmt mit zunehmender Anzahl an Synthesestufen ab. Die Verteilungen der Probe $(\text{MgF}_2)^5$ weisen nur eine Größenklasse auf, deren Maximum bei 18 nm liegt. Die Auswertung derselben Rohdaten mit Gewichtung nach Volumen ergab für jede Probe nur eine Größenklasse. Mit zunehmender Anzahl an Synthesezyklen verschoben sich die Maxima von 6 zu 11 nm. Somit wurde unabhängig von der Gewichtung bei der Auswertung ein Anwachsen des hydrodynamischen Durchmessers durch sequentielle Durchführung der Synthese beobachtet. Wie bereits

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

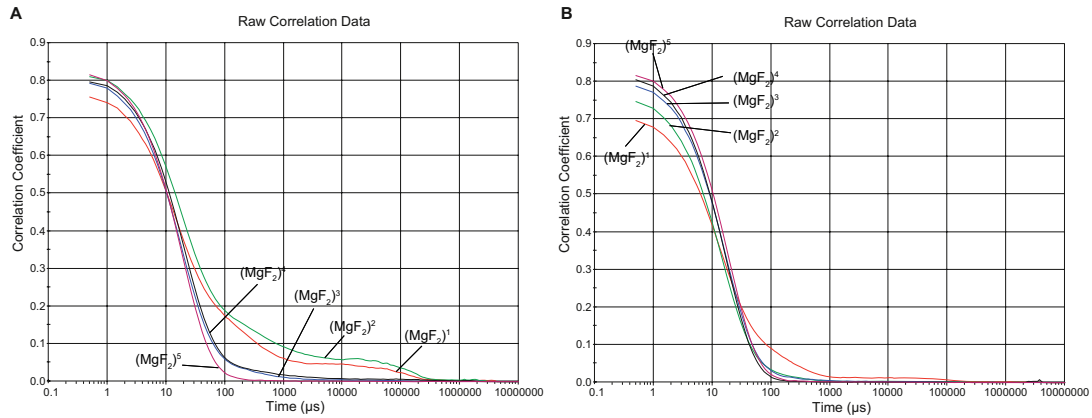


Abbildung 4.4: Korrelationsfunktionen der Probenreihe I. (A: unfiltrierte Proben und B: filtrierte Proben).

in der Einleitung dargestellt (s. Kap. 2.2.1) verdeutlicht die volumengewichtete Darstellung die real existierenden Größenverteilungen der Solpartikel besser, allerdings sind die erhaltenen hydrodynamischen Durchmesser nach Intensitätsgewichtung weniger fehlerbehaftet. Dieselbe Probenreihe wurde zudem noch filtriert (Porengröße 450 nm) und erneut vermessen. Die erhaltenen DLS-Größenverteilungen sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Nach der Filtration wurden beinahe identische Verteilungen (sowohl nach Intensität als auch nach Volumen) erhalten, wie bei der Vermessung ohne Filtration. Der einzige Unterschied besteht in dem Umstand, dass bei den filtrierten Proben in der intensitätsgewichteten Darstellung nur für die Proben (MgF₂)¹ bis (MgF₂)³ zwei Größenklassen erhalten wurden. Auch hier nimmt die Intensität der größeren Klasse ab, je mehr Syntheseschritte durchgeführt wurden. Trotzdem ist anzumerken, dass sich diese größere Klasse für (MgF₂)² und (MgF₂)³ jeweils in den Größenbereich < 450 nm erstrecken, der durch Filtration entfernt wurde. Somit sind die erhaltenen Verteilungen leicht fehlerbehaftet. Da DLS-Experimente streng genommen nur an Proben mit monodispersen Partikelgrößen korrekt angewendet werden können, muss angenommen werden, dass die Verteilung im Größenbereich < 450 nm ein Artefakt des Auswertungsalgorithmus ist (s. Kap. 2.2.1). Die volumengewichteten DLS-Größenverteilungen der filtrierten Proben (Abb. 4.3 B) sind ebenfalls nahezu identisch mit den entsprechenden nicht-filtrierten Proben. Werden die absoluten Werte der hydrodynamischen Durchmesser (Tab. 4.1) aller Proben dieser Serie verglichen, so ergeben sich nur sehr geringe Unterschie-

de, die im Bereich der Unsicherheit der Methode liegen.

Die Korrelationsfunktionen der beiden Messreihen der Probenreihe I sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Korrelationsfunktionen der zuvor nicht filtrierten Proben (4.4 A) zeigen deutlich, dass in allen Proben bis auf Probe $(\text{MgF}_2)^5$ mehrere Größenklassen vorliegen müssen. Dies kann dem stufenweisen Abfall der entsprechenden Korrelationsfunktionen entnommen werden. Für die Sole $(\text{MgF}_2)^1$ und $(\text{MgF}_2)^2$ kann ein größerer Anteil an größeren Partikeln angenommen werden, da die Korrelation erst nach einer langen Zeit auf den Wert null abfiel. Diese Annahme ist in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen DLS-Größenverteilungen (s. Abb. 4.2). Für die Proben $(\text{MgF}_2)^3$ und $(\text{MgF}_2)^4$ konnte ebenfalls das Auftreten weiterer Größenklassen erwartet werden, da die erhaltene Korrelationsfunktion nicht mit einer Exponentialfunktion zufriedenstellend beschrieben werden kann. Auch diese Annahme wird durch die DLS-Größenverteilung bestätigt. Die Korrelationsfunktion der Probe $(\text{MgF}_2)^5$ zeigt an, dass diese Probe entsprechend der Größenverteilung die geringste Polydispersität von allen fünf Proben aufweist. Die Korrelationsfunktionen der filtrierten Messreihe (4.4 B) der Probenreihe I weisen denselben allgemeinen Trend auf, wie die unfiltrierten Proben. Je mehr Syntheszyklen durchlaufen wurden, desto geringer die Polydispersität der Proben. Auch hier spiegelt sich dieser Einfluss in den zugehörigen DLS-Größenverteilungen gut wieder (s. Abb. 4.3). Durch Vergleich der Korrelationsfunktionen der filtrierten Probenreihe mit denen der unfiltrierten fällt auf, dass der Anteil an größeren Größenklassen durch die Filtration wie zu erwarten abnimmt bzw. die großen Klassen durch die Filtration annähernd vollständig entfernt wurden. Eine Erklärung für die ungleichmäßige Zunahme der hydrodynamischen Durchmesser während der einzelnen Syntheseschritte, konnte nicht gefunden werden.

Aus dieser durchgeführten Versuchsreihe ergab sich die Erkenntnis, dass dieser synthetische Ansatz prinzipiell geeignet erschien, die Größe der Solpartikel zu kontrollieren. Weiterhin wurde festgestellt, dass keine Unterschiede in den Ergebnissen zwischen filtrierten und nicht-filtrierten Proben auftraten. Deshalb wurden in den folgenden Experimenten, in denen die Reproduzierbarkeit dieser Strategie überprüft werden sollte, alle Proben nach Filtration vermessen. Dadurch konnten die Messzeiten verringert werden, da die Häufigkeit des Auftretens größerer Fremdpartikel (Staub, Abrieb vom Molekularsieb o. Ä.) deutlich reduziert wurde. In den folgenden Experimenten der Probenreihen II und III wurde zudem die Anzahl der

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

einzelnen Proben erhöht, um zu überprüfen inwieweit dieses Syntheschema fortgesetzt werden kann.

In Abbildung 4.5 sind die DLS-Größenverteilungen der aus sieben Proben bestehenden

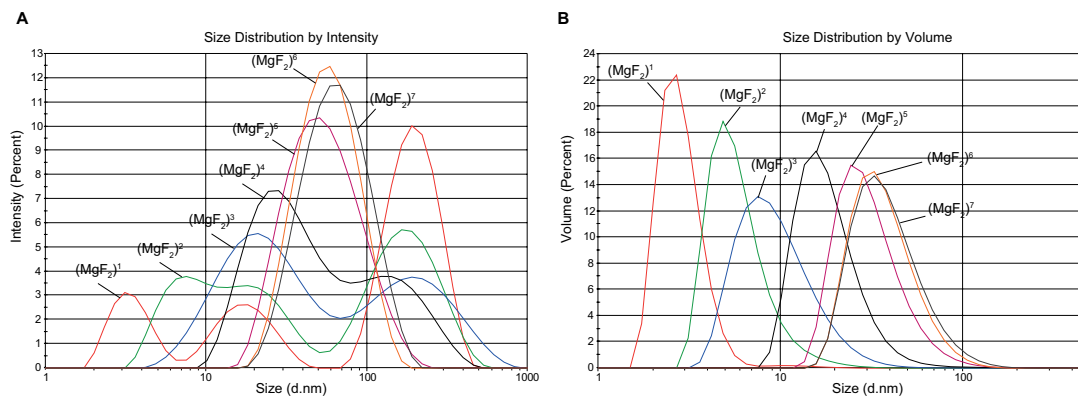


Abbildung 4.5: A: Intensitäts- und B: Volumengewichtete DLS-Größenverteilung der Probenreihe II.

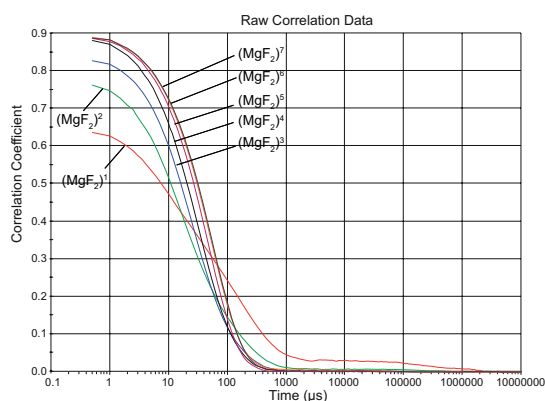


Abbildung 4.6: Korrelationsfunktionen der Probenreihe II.

Probenserie II dargestellt. Die intensitätsgewichtete Darstellung (Abb. 4.5 A) ergibt ein unübersichtliches Bild. Für die Proben (MgF₂)¹ bis (MgF₂)⁴ wurden Verteilungen bestehend aus mindestens zwei Größenklassen erhalten. Die Maxima der kleinsten Größenklassen verschieben sich mit zunehmender Anzahl an Syntheszyklen von 3 nm zu 25 nm (s. Tab. 4.1). Zudem nimmt der Anteil der zusätzlichen Größenklassen ab. Dieser Trend setzt sich bei den Proben (MgF₂)⁵ bis (MgF₂)⁷ fort, bei denen lediglich eine Größenklasse beobachtet werden konnte. Die Maxima dieser Verteilungen weisen wie schon bei der Probenserie I auf eine

Vergrößerung der Partikel von 51 nm zu 63 nm hin. In der volumengewichteten Darstellung ergibt sich ein übersichtlicheres Bild. Für jede Probe wurde dabei nur eine Größenklasse erhalten. Die Maxima dieser Klassen verschieben sich mit zunehmender Anzahl an Synthesezyklen wie in Tabelle 4.1 ersichtlich von 3 nm ($(\text{MgF}_2)^1$) zu 33 nm ($(\text{MgF}_2)^6$ und $(\text{MgF}_2)^7$). Im Vergleich der beiden Darstellungsformen und mit der Probenserie I wurde festgestellt, dass die Zunahme des hydrodynamischen Durchmessers zwischen den einzelnen Proben unregelmäßig erfolgt. Die Differenzen der Zahlenwerte der einzelnen Maxima zwischen beiden Darstellungsformen ergeben sich durch die fehlerbehaftete Umrechnung der Darstellungen untereinander. Hinzu kommt, dass die Auswertung der erhaltenen Messwerte desto schwieriger und stärker fehlerbehaftet ist, je polydispenser die Proben sind.

Der Vergleich der zu den einzelnen Proben gehörenden Korrelationsfunktionen (s. Abb. 4.6) bestätigte die zuvor beobachteten Trends bezüglich der hydrodynamischen Durchmesser. So fällt die erhaltene Korrelationsfunktion mit zunehmender Anzahl an Synthesestufen immer später auf den Wert null ab. Das bedeutet, dass in den Proben mit späterem Abfall der Korrelationsfunktion größere Partikel vorhanden sind. Aufgrund der langsameren Molekularbewegung dieser Partikel besteht für längere Zeiten eine hohe Korrelation. Eine zweite Information kann aus dem Vergleich der Korrelationsfunktionen gewonnen werden. So kommt es durch die wiederkehrende Synthesesequenz zu einer Verringerung der Polydispersität der untersuchten Proben. Für die Probe $(\text{MgF}_2)^1$ konnte noch eindeutig erkannt werden, dass mindestens zwei, eher noch drei, Exponentialfunktionen zur korrekten Beschreibung der erhaltenen Korrelationsfunktion benötigt werden. Auch für das $(\text{MgF}_2)^2$ -Sol war die Notwendigkeit von mehreren Exponentialfunktionen ersichtlich. Bei den anderen fünf Proben schien bereits eine Funktion auszureichen. Dies spricht dafür, dass bei der sequentiellen Synthese eine Art Ausheilung auftritt, infolgedessen die Polydispersität der Proben mit zunehmender Anzahl an Zyklen sichtbar abnimmt. Als Folge davon ist die Auswertung der Messdaten weniger fehlerbehaftet (vgl. Einleitung 2.2.1). Die unterschiedlichen Polydispersitäten der einzelnen Proben und die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten bei der Reproduktion der Korrelationsfunktionen könnten eine Ursache für die unregelmäßige Zunahme der hydrodynamischen Durchmesser innerhalb der Probenserie sein.

In Abbildung 4.7 sind die DLS-Größenverteilungen nach intensitäts- (Abb. 4.7 A) und

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

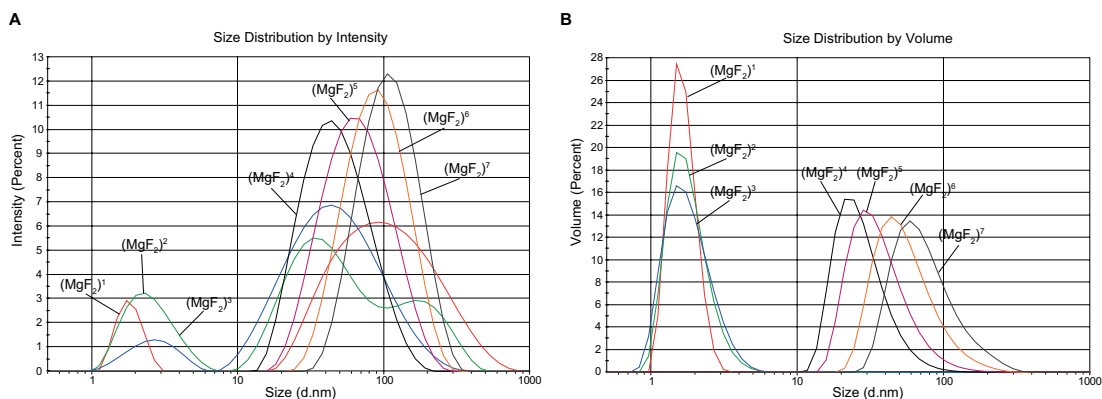


Abbildung 4.7: A: Intensitäts- und B: Volumengewichtete DLS-Größenverteilung der Probenreihe III.

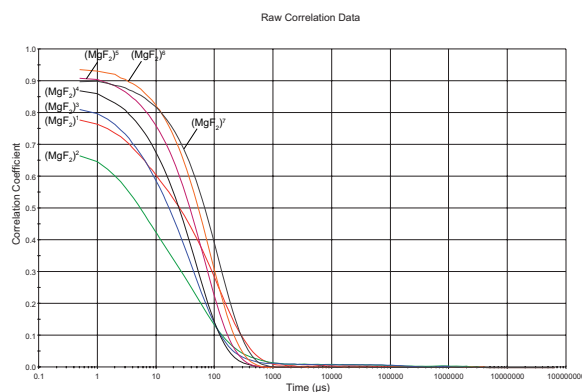


Abbildung 4.8: Korrelationsfunktionen der Probenreihe III.

volumengewichteter (Abb. 4.7 B) Auswertung für die Probenreihe III dargestellt. Diese Probenreihe bestand aus zehn Einzelproben, von denen lediglich die ersten sieben Proben mittels DLS ausgewertet werden konnten. Bei der Synthese der Proben $(\text{MgF}_2)^8$ bis $(\text{MgF}_2)^{10}$ wurden Präzipitate erhalten und die durchgeführten DLS-Experimente an diesen Proben waren nicht auszuwerten. Die erhaltenen Ergebnisse sind mit denen der Probenreihen I und II vergleichbar, auch wenn einige Unterschiede beobachtet wurden. Für die Sole mit geringer Anzahl an Syntheseyklen ($(\text{MgF}_2)^1$ bis $(\text{MgF}_2)^3$) wurden nach intensitätsgewichteter Auswertung ebenfalls Größenverteilungen mit mindestens zwei Größenklassen erhalten. Die Maxima der kleinsten Größenklassen bei diesen Proben liegen bei 2 nm (s. Tab. 4.1) und verändern sich nicht. Für die vier Proben $(\text{MgF}_2)^4$ bis $(\text{MgF}_2)^7$ wurde wie schon bei der

Serie II nur jeweils eine Klasse erhalten. Bei diesen Solen konnte ebenfalls der Trend der zunehmenden hydrodynamischen Durchmesser beobachtet werden, wenn auch die absoluten Zahlenwerte mit 44 bis 106 nm (s. Tab 4.1) von denen der anderen Serien abweichen. Die Auswertung mit Gewichtung nach Volumen bestätigt die Ergebnisse der Gewichtung nach Intensität. Allerdings wurden auch hier wie zuvor teilweise deutlich andere Beträge der hydrodynamischen Durchmesser erhalten (2 nm für $(\text{MgF}_2)^a$, mit $1 \leq a \leq 3$ und 22 bis 59 nm für $(\text{MgF}_2)^4$ bis $(\text{MgF}_2)^7$). Auch bei der Betrachtung der Korrelationsfunktionen (s. Abb. 4.8) wurden mit den Probenserien I und II vergleichbare Ergebnisse erhalten. Wie schon bei den ersten beiden Serien galt: je mehr Syntheseyklen durchlaufen wurden, desto später fiel die Korrelationsfunktion auf null ab. Damit ergaben sich beim Vergleich mit den anderen Probenserien vor allem zwei Unterschiede; zum Einen unterschieden sich die absoluten Zahlenwerte der hydrodynamischen Durchmesser zwischen einander entsprechenden Proben und zum Anderen konnte für die Serie III keine Zunahme der hydrodynamischen Durchmesser für die Sole $(\text{MgF}_2)^1$ bis $(\text{MgF}_2)^3$ beobachtet werden. Zudem scheint es bei Serie II keine weitere Zunahme der Größen ab $(\text{MgF}_2)^6$ zu geben.

Tabelle 4.1: Übersicht der mit DLS erhaltenen intensitätsgewichteten hydrodynamischen Durchmesser der drei durch sequentielle Synthese erhaltenen Probenserien. Alle Probenserien wurden identisch präpariert. Die Zahlen in Klammern geben die volumengewichteten hydrodynamischen Durchmesser an (n.d.: nicht durchgeführt).

Probenserie	I unfiltriert	I filtriert	II filtriert	III filtriert
Probe	$d_{hydro} \setminus [\text{nm}]$	$d_{hydro} \setminus [\text{nm}]$	$d_{hydro} \setminus [\text{nm}]$	$d_{hydro} \setminus [\text{nm}]$
$(\text{MgF}_2)^1$	9 (6)	10 (7)	3 (3)	2 (2)
$(\text{MgF}_2)^2$	14 (8)	12 (8)	8 (5)	2 (2)
$(\text{MgF}_2)^3$	16 (9)	16 (9)	21 (8)	3 (2)
$(\text{MgF}_2)^4$	17 (10)	16 (10)	25 (16)	44 (22)
$(\text{MgF}_2)^5$	18 (11)	18 (12)	51 (24)	63 (28)
$(\text{MgF}_2)^6$	n.d.	n.d.	59 (33)	91 (44)
$(\text{MgF}_2)^7$	n.d.	n.d.	63 (33)	106 (59)
$(\text{MgF}_2)^8$	n.d.	n.d.	n.d.	nicht auswertbar
$(\text{MgF}_2)^9$	n.d.	n.d.	n.d.	nicht auswertbar
$(\text{MgF}_2)^{10}$	n.d.	n.d.	n.d.	nicht auswertbar

4.1.2 Weitergehende Charakterisierung

In Abbildung 4.9 sind die ^{19}F -MAS-NMR-Spektren ($\nu_{rot} = 20\text{ kHz}$) der exemplarisch ausgewählten Xerogele $(\text{MgF}_2)^3$, $(\text{MgF}_2)^6$ und $(\text{MgF}_2)^9$ der Probenserie III dargestellt. Die erhaltenen Spektren weisen alle jeweils ein Signal mit Rotationsseitenbanden bei einer chemischen Verschiebung von -198 ppm auf, welches Fluor in Magnesiumfluorid zugeordnet werden kann. Die erhaltenen Signale weisen alle den typischen asymmetrischen Abfall im Niederfeld auf, der für nanokristallines MgF_2 , das aus der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese erhalten wird, bekannt ist^[39]. Im Spektrum der Probe $(\text{MgF}_2)^6$ weist das Signal zudem eine Schulter bei ca. -187 ppm auf. Das Signal im Spektrum der Probe $(\text{MgF}_2)^9$ besitzt im Vergleich die kleinste Amplitude und weist die größte Linienbreite auf. Das Xerogel $(\text{MgF}_2)^9$ wurde dabei als einziges von den drei NMR-spektroskopisch untersuchten Proben aus einem Sol mit Präzipitat gewonnen. In diesem Sol lagen somit größere Agglomerate vor, durch die infolge von skalaren Wechselwirkungen die Linienbreite zunahm.

An den drei zuvor ausgewählten Xerogelen wurden zudem Röntgenbeugungsexperimente

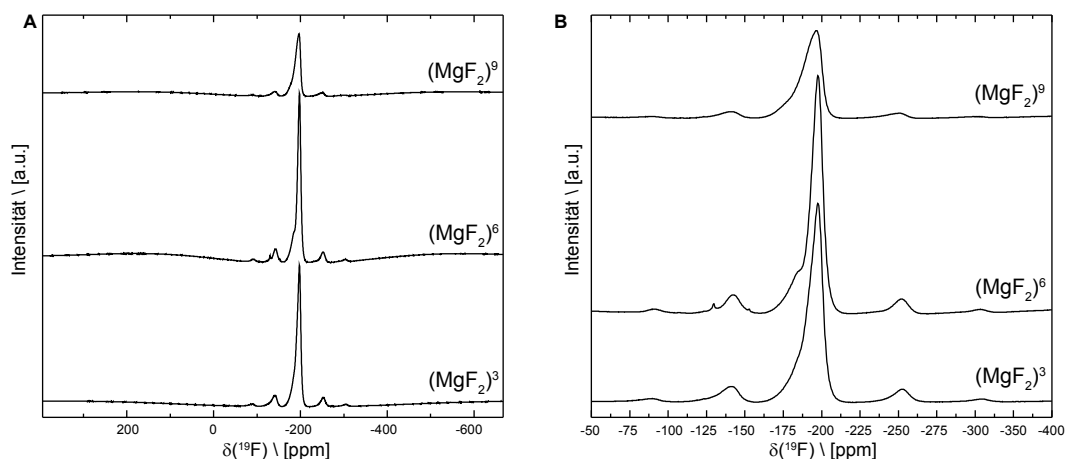


Abbildung 4.9: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der Xerogele $(\text{MgF}_2)^3$, $(\text{MgF}_2)^6$ und $(\text{MgF}_2)^9$ ($\nu_{rot} = 20\text{ kHz}$). Dargestellt sind in A die Gesamtspektren und in B die Vergrößerung des zentralen Signals.

durchgeführt. Die dabei erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, wurden phasenreine *nano*-Magnesiumfluorid-Xerogele erhalten, die alle eine vergleichbare Kristallitgröße aufwiesen. Mit zunehmender Anzahl an

Syntheseyklen scheint die Linienbreite der Reflexe geringfügig zuzunehmen, jedoch konnten durch Rietveld-Verfeinerungen die Kristallitgrößen in allen Proben mit 3 nm berechnet werden. Diese Beobachtungen sind somit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der FK-NMR-Spektroskopie.

In einer weiteren Versuchsreihe (Probenserie IV) wurden erneut Sole der Zusammensetzung

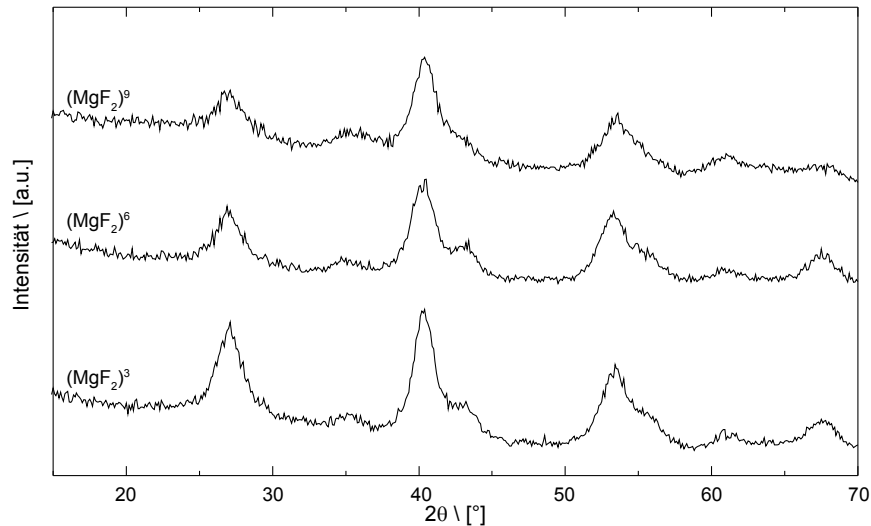


Abbildung 4.10: Röntgenpulverdiffraktogramme exemplarisch ausgewählter Xerogele $(\text{MgF}_2)^a$ ($a = 3, 6, 9$), die aus sequentieller Synthese erhalten wurden.

zung $(\text{MgF}_2)^1$ bis $(\text{MgF}_2)^9$ dargestellt und mittels ^{19}F -FK-NMR-Spektroskopie vermessen (s. Abb. 4.11). Diese Probenserie wurde ebenfalls mit DLS untersucht. Dabei wurde keine Zunahme der hydrodynamischen Durchmesser mit zunehmender Anzahl an Syntheseyklen beobachtet (s. Abb. 6, 129). Das Sol $(\text{MgF}_2)^1$ ergab dabei ein erwartetes ^{19}F -NMR-Spektrum mit einem durch Fluor im Magnesiumfluorid hervorgerufenen Signal ($\delta = -198$ ppm) und einem sehr schwach ausgeprägten Signal von adsorbiertem Fluorwasserstoff ($\delta = -187$ ppm). Zudem ist ein breites Signal sichtbar, das wie zuvor durch Fluor in gestörter Magnesiumfluorid-Umgebung verursacht wird (vgl. Kapitel 3, Untersuchungen zum Mechanismus). Mit der zweiten Synthesestufe veränderten sich die Spektren geringfügig. So wurde das Magnesiumfluorid-Signal breiter, wohingegen das Signal von adsorbiertem Fluorwasserstoff deutlich intensiver wurde. Weiterhin konnte wieder das breite Signal und ein kleines Signal von Tetrafluoroborat-Anionen ($\delta = -154$ ppm) beobachtet werden. Die Spektren der Sole $(\text{MgF}_2)^2$

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

bis $(\text{MgF}_2)^7$ wiesen alle diese allgemeine Spektrenform auf. Lediglich die Amplitudenverhältnisse der Magnesiumfluorid-Signale zu den Signalen von adsorbiertem Fluorwasserstoff variieren leicht. Ab der Synthese der achten Stufe ($(\text{MgF}_2)^8$ und $(\text{MgF}_2)^9$) ergaben sich wieder starke Veränderungen der Spektren. Einerseits veränderten sich die Signale der Fluorwasserstoff-Spezies dahingehend, dass beim $(\text{MgF}_2)^8$ Sol nur noch ein sehr breites Signal und beim $(\text{MgF}_2)^9$ -Sol gar kein Signal mehr erhalten wurde. Andererseits nahmen in gleichem Maße die Intensitäten der durch Verunreinigungen verursachten Signale (BF_4^- -154 ppm; SiF_6^{2-} : -158 ppm; unbekannte, unlösliche Spezies: Maximum ca. -140 ppm) zu. Trotzdem konnten auch in diesen beiden Spektren die Resonanzen von gut geordnetem und gestörtem Magnesiumfluorid erhalten werden. Dennoch unterscheiden sich diese beiden Spektren deutlich von denen der anderen sieben Sole. Möglicherweise kommt es als Folge der zuvor beschriebenen Ausheilung zu einer Verringerung von reaktiven Oberflächenspezies, sodass keine weitere Anlagerung von $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ und keine Adsorption von Fluorwasserstoff mehr auftritt. Infolgedessen würde die Fluorierung der anderen sich im System befindlichen Spezies (z.B. Glas) begünstigt und das vermehrte Auftreten der Reaktionsprodukte von Fluorwasserstoff mit Glas erklärt.

Entgegen der Erwartung konnten bei dieser Versuchsreihe keine mit der Anzahl der Synthesestufen korrelierten Veränderungen der Linienbreiten ermittelt werden. Die einzigen Korrelationen zwischen Linienbreite und Eigenschaften der Sole konnten bezüglich der Viskositäten der Sole erhalten werden. So hatten die Spektren von Solen mit höherer Viskosität auch geringfügig größere Linienbreiten. Da es keine generelle Zunahme der Linienbreiten mit zunehmender Anzahl an Synthesestufen gab, wurden die hydrodynamischen Durchmesser der Solpartikel in den Solen mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Dabei zeigte sich, dass innerhalb dieser Probenreihe, im Gegensatz zu den zuvor synthetisierten und dargestellten Probenreihen, keine Vergrößerung der hydrodynamischen Durchmesser erzielt wurde. Durch diesen Befund erklären sich auch die unveränderten Linienbreiten in den ^{19}F -NMR-Spektren für die Sole $(\text{MgF}_2)^1$ bis $(\text{MgF}_2)^7$.

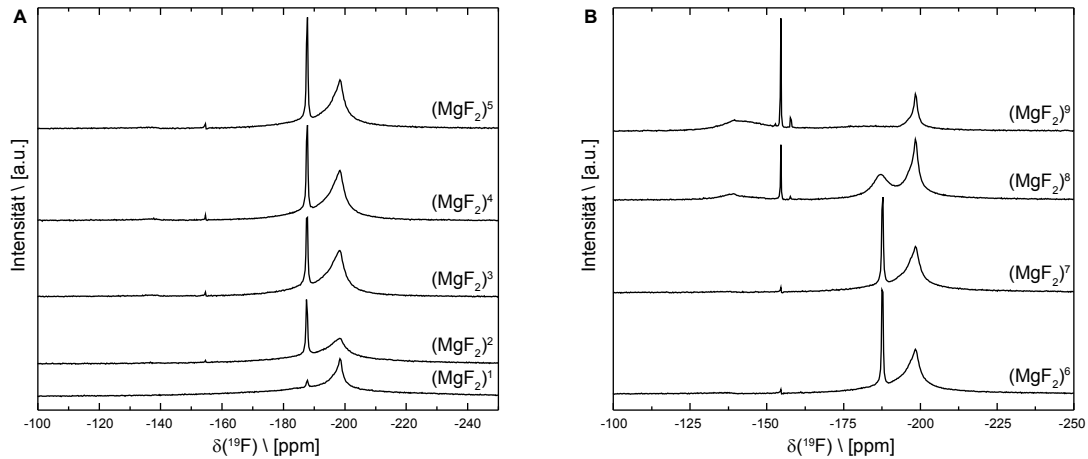


Abbildung 4.11: ^{19}F -FK-NMR-Spektren der Sole $(\text{MgF}_2)^1$ bis $(\text{MgF}_2)^9$.

4.1.3 Fazit

Durch die Durchführung einer sequentiellen Synthese von $(\text{MgF}_2)^a$ -Solen wurde eine Zunahme der hydrodynamischen Durchmesser der Sol-Partikel erreicht. Das Anwachsen der hydrodynamischen Durchmesser erfolgte dabei in drei identisch präparierten Probenserien, wengleich die absoluten Zahlenwerte der Durchmesser zwischen den Probenserien teilweise deutlich variierten. In einer vierten Serie konnte keinerlei Trend bezüglich der hydrodynamischen Durchmesser beobachtet werden. Somit konnte durch diesen synthetischen Ansatz nur eine sehr grobe Einstellung der hydrodynamischen Durchmesser erreicht werden. Wie aus den Röntgenbeugungsexperimenten ersichtlich wurde, konnte die Kristallitgröße nicht verändert werden. Demnach gelang es nur die Größe der Agglomerate von Solpartikeln zu beeinflussen.

4.2 Einfluss von Lösungsmitteln auf die Kristallitgröße

Wie zuvor gezeigt, konnte durch die sequentielle Synthese nicht die Größe der Kristallite der Solpartikel erhöht werden. Aus diesem Grund wurde im Folgenden versucht eine Zunahme der Kristallitgröße zu erzielen. Dies erfolgte über die Fluorolyse von wasserfreiem Magnesiumchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln bei Normalbedingungen. Die Wahl dieses Präkursors erfolgte unter anderem, weil dieses System weniger anfällig für die Gelierung

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

der Sole ist. Die Berechnung der Kristallitgrößen erfolgte für die einzelnen Proben mittels Rietveld-Verfeinerung^[95] der Röntgendaten. Die berechneten Kristallitgrößen aller hier untersuchten Proben sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Für die Aufnahme aller im Folgenden gezeigten Diffraktogramme wurden identische Messbedingungen gewählt, sodass die einzelnen Diffraktogramme untereinander besser vergleichbar sind.

Ausgehend von der bereits bekannten Synthese von Magnesiumfluorid aus Magnesiumchlorid in Methanol (s. Abb. 3.17, S. 44) und Ethanol^[57] wurden verschiedene andere Alkohole als Lösungsmittel ausgewählt und deren Einfluss auf die Kristallitgrößen im Xerogel untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der durch diese Synthese in fünf verschiedenen Alkoholen erhaltenen Xerogele sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Es wurden ausschließlich phasenreine Magnesiumfluorid-Xerogele erhalten, die Fluorolyse des Magnesiumchlorids erfolgte demnach in diesen Lösungsmitteln vollständig. Ein grober Vergleich der Reflexbreiten deutet auf vernachlässigbare Unterschiede in den Kristallitgrößen hin. Durch Berechnung konnten die Kristallitgrößen mit 3 nm für die Butanol-Isomere und 5 nm für 1-Octanol bestimmt werden (s. Tab. 4.2). Diese Beobachtungen bei den Butanol-Isomeren legen den Schluss nahe, dass die Sterik der verwendeten Lösungsmittel eine untergeordnete Rolle für die Ausbildung der Kristallite spielt. Im Folgenden wurde versucht ein Wachstum der Kris-

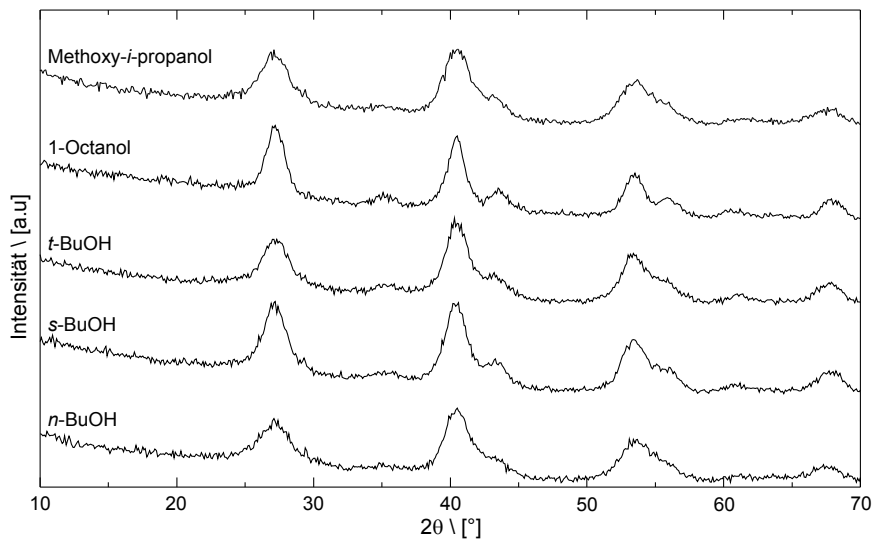


Abbildung 4.12: Röntgenpulverdiffraktogramme der Xerogele, die aus Synthesen in verschiedenen Alkoholen erhalten wurden.

tallite über eine gelöste Phase im Sinne einer *Ostwald*-Reifung zu induzieren. Dazu wurde nach Lösungsmitteln gesucht, in denen Magnesiumfluorid eine größere Löslichkeit besitzt als in Wasser (87,4 mg/L^[104]). Als vielversprechende Kandidaten wurden Trifluoressigsäure (224 mg/L^[105]) und Wasserstoffperoxid (26 g/L^[106]) ausgewählt, da in diesen Lösungsmitteln die Löslichkeit um bis zu drei Größenordnungen größer ist als in Wasser. Die Löslichkeit von Magnesiumfluorid in flüssigem Fluorwasserstoff ist ebenfalls relativ groß (242 mg/L^[107]). Da die Durchführung von Synthesen in flüssigem Fluorwasserstoff apparativ nicht möglich waren, wurde eine Probe mit einem Magnesium zu Fluorwasserstoff-Verhältnis von 1:40 dargestellt. Ebenso konnte keine 100%-ige Wasserstoffperoxid-Lösung dargestellt werden, so dass die entsprechende Synthese unter Verwendung einer wässrigen 30%-igen H₂O₂-Lösung erfolgte. Weiterhin wurden konzentrierte Salz- und Salpetersäure als Reaktionsmedien verwendet. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Xerogele wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie vermessen. In Abbildung 4.13 sind die dabei erhaltenen Diffraktogramme dargestellt. Aus den Synthesen in Trifluoressigsäure und in Methanol mit HF-Überschuss wurden phasenreine Magnesiumfluorid-Xerogele erhalten. Die Kristallitgrößen betragen unverändert 4 nm (s. Tab. 4.2). Nach Umsetzung in Salzsäure und in einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung wurden Pulver erhalten, deren Diffraktogramme Reflexe von Magnesiumchlorid-hexahydrat (JCPDS-ICCD *pdf*: 37-802^[108]) aufwiesen. In der Salzsäure-Probe konnten keine anderen Reflexe beobachtet werden, in der H₂O₂-Probe konnte ein schwach ausgeprägter, breiter Reflex bei 27° detektiert werden. Dieser spricht für das Vorhandensein von kleinen Anteilen Magnesiumfluorid in der Probe. In dem Xerogel aus der Probe, die in konzentrierter Salpetersäure synthetisiert wurde, konnten ebenfalls keine Reflexe detektiert werden, die auf die Existenz von Magnesiumfluorid hindeuten. Vielmehr wurden lediglich Reflexe beobachtet, die Magnesiumnitrat-hexahydrat (JCPDS-ICCD *pdf*: 14-101^[108]) zugeordnet werden konnten. In den drei zuletzt betrachteten Lösungsmittelsystemen lief die Fluorolyse demnach zu sehr geringen Anteilen ab. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass anteilig entstandenes Magnesiumfluorid in amorpher Form vorlag und somit mittels Röntgenbeugungstechniken nicht nachweisbar war.

Um das Spektrum verwendeter Lösungsmittel zu erweitern, wurde die Synthese in verschiedenen polaren Lösungsmitteln durchgeführt. In Abbildung 4.14 sind die Diffraktogramme der

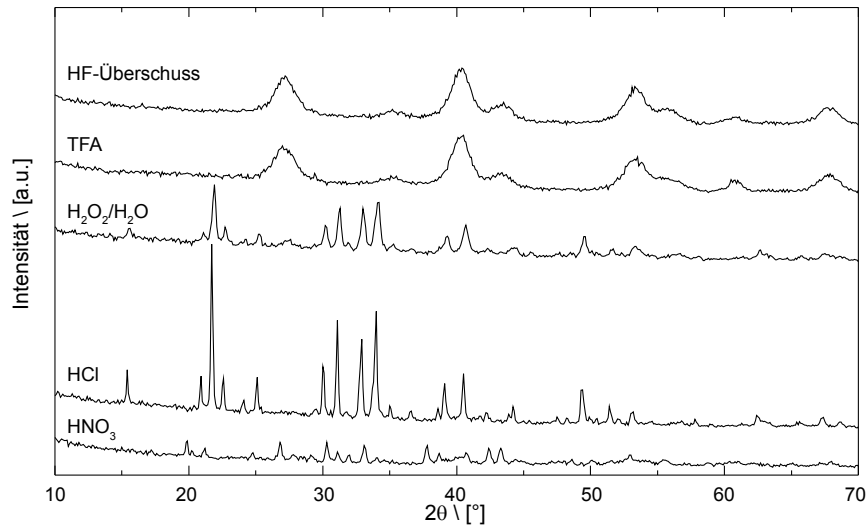


Abbildung 4.13: Röntgenpulverdiffraktogramme der Xerogele, die aus Synthesen in wässrigen Lösungsmittelsystemen und Säuren erhalten wurden.

dabei erhaltenen Xerogele gezeigt. In den Lösungsmitteln Aceton, 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran (THF) wurden phasenreine Magnesiumfluorid-Xerogele erhalten. Im Gegensatz zu den Xerogelen aus Dichlormethan und Dimethylcarbonat konnten keine kristallinen Nebenprodukte detektiert werden. In den beiden letztgenannten Lösungsmitteln wurden Anteile von Magnesiumhexafluorosilikat-hexahydrat (JCPDS-ICCD *pdf*: 33-881^[108]) nachgewiesen. Dieses muss durch Reaktion von Fluorwasserstoff mit den Reaktionsgefäßen entstanden sein. Die Berechnung der Kristallitgrößen ergab für alle fünf Lösungsmittel unveränderte Kristallitgrößen von 4 bis 5 nm (s. Tabelle 4.2).

Zusätzlich wurde die Fluorolyse in den unpolaren Lösungsmitteln Toluol und Cyclohexan durchgeführt. Die Diffraktogramme der dabei erhaltenen Xerogele sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Auch in diesen Lösungsmitteln wurde phasenreines Magnesiumfluorid mit unveränderten Kristallitgrößen (s. Tabelle 4.2) erhalten.

Eine Sonderstellung unter den Lösungsmitteln nahm Acetonitril ein. So wurden bei der Fluorolyse in Acetonitril neben schwach ausgeprägten Reflexen von Magnesiumfluorid sehr schmale und intensive Reflexe von Ammoniumchlorid (JCPDS-ICCD *pdf*: 73-1491^[108]) im Diffraktogramm erhalten (s. Abbildung 4.16). Dieses entstand durch die sauer katalysierte Alkoholyse^[109] von Acetonitril mit Methanol (s. Abb. 4.17. Das Methanol wurde durch die

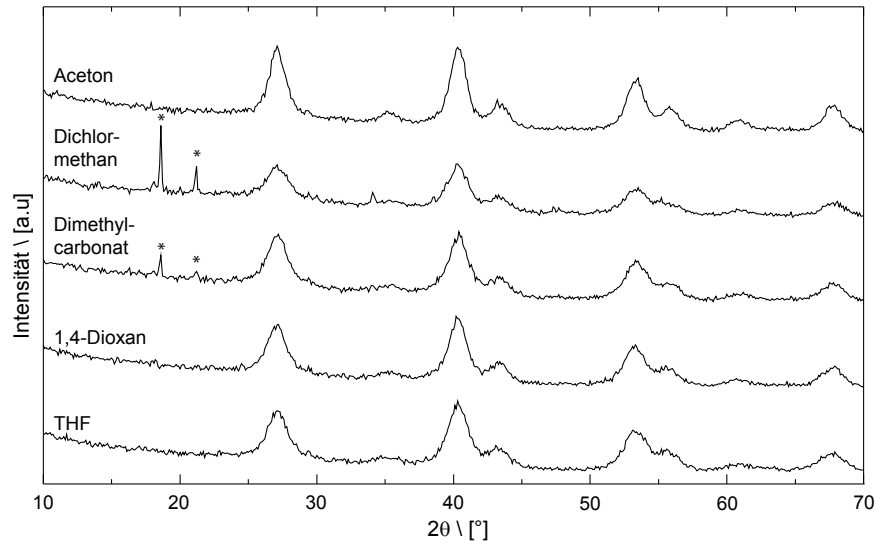


Abbildung 4.14: Röntgenpulverdiffraktogramme der Xerogele, die aus Synthesen in verschiedenen polaren Lösungsmitteln erhalten wurden (* markiert Reflexe von $\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, *pdf*: 33-881).

methanolische Fluorwasserstoff-Lösung in das System eingebracht.

4.2.1 Fazit

Beim Versuch, die Kristallitgröße der Solpartikel durch die Variation des Lösungsmittels zu beeinflussen, stellte sich heraus, dass dieser Syntheseansatz unter Normalbedingungen nicht erfolgversprechend war. Durch Verwendung der verschiedenen Lösungsmittel konnten in der Mehrzahl der Fälle phasenreine Magnesiumfluorid-Xerogele erhalten werden. Die Bestimmung der Größe der Kristallite ergab allerdings nur minimale Unterschiede für die einzelnen Lösungsmittel. Somit zeigte sich, dass eine Vergrößerung der Kristallite nicht über eine Synthese bei Normalbedingungen in gebräuchlichen Lösungsmittel erzielt werden konnte.

4.3 Synthesen bei erhöhten Temperaturen

Als Konsequenz der zuvor durchgeführten Experimente wurde die Synthesestrategie dahingehend verändert, dass die nachfolgenden Synthesen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt

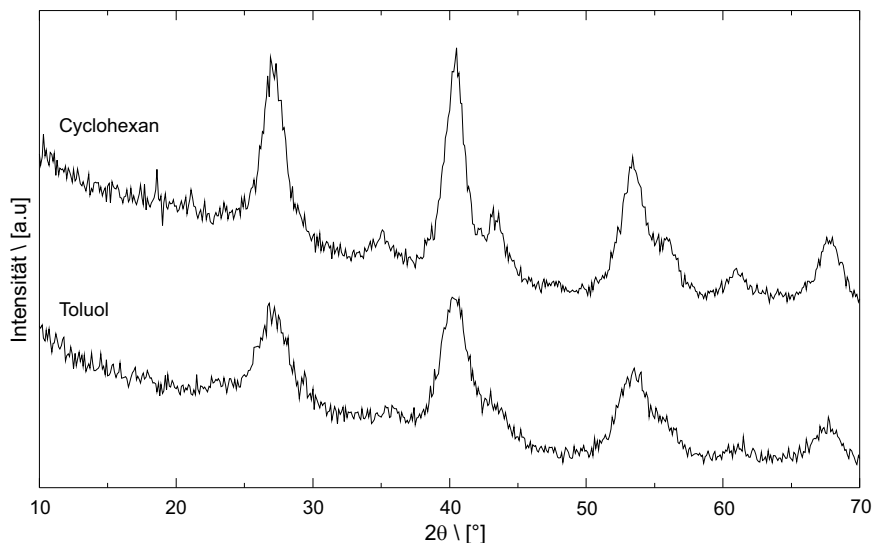


Abbildung 4.15: Röntgenpulverdiffraktogramme der Xerogele, die aus Synthesen in verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln erhalten wurden.

wurden. Dabei wurde zuerst ein Magnesiumfluorid-Sol unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt und anschließend Versuche unter Solvothermalbedingungen in Autoklaven durchgeführt.

4.3.1 Refluxieren

Die Synthese von Magnesiumfluorid-Solen unter Verwendung von Magnesiumchlorid als Präkursor in Ethanol wurde bereits in der Literatur beschrieben^[57]. In dieser Arbeit wurde auch eine Vergrößerung der Kristallite der Solpartikel durch Erhitzen der Sole zum Sieden unter Rückflusskühlung induziert und durch Röntgenbeugungsexperimente in schwebenden Tropfen einer Ultraschallfalle belegt. Zudem konnte mittels DLS-Experimenten ein Anwachsen der hydrodynamischen Durchmesser der Solpartikel nachgewiesen werden.

Dieser synthetische Ansatz wurde hier aufgegriffen und der untersuchte Zeitraum verlängert. Desweiteren sollte der Fokus der Untersuchung auf die Betrachtung der Kristallitgrößen gelegt und durch Rietveld-Verfeinerung die Größen der Kristallite berechnet werden. Dazu wurde ein 0,5 M ethanolisches Sol dargestellt und anschließend unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt (keine Inertbedingungen). Von diesem Sol wurden zu vier verschiedenen Zeitpunkten Teile entnommen und von den daraus erhaltenen Xerogelen Pulverdiffrakto-

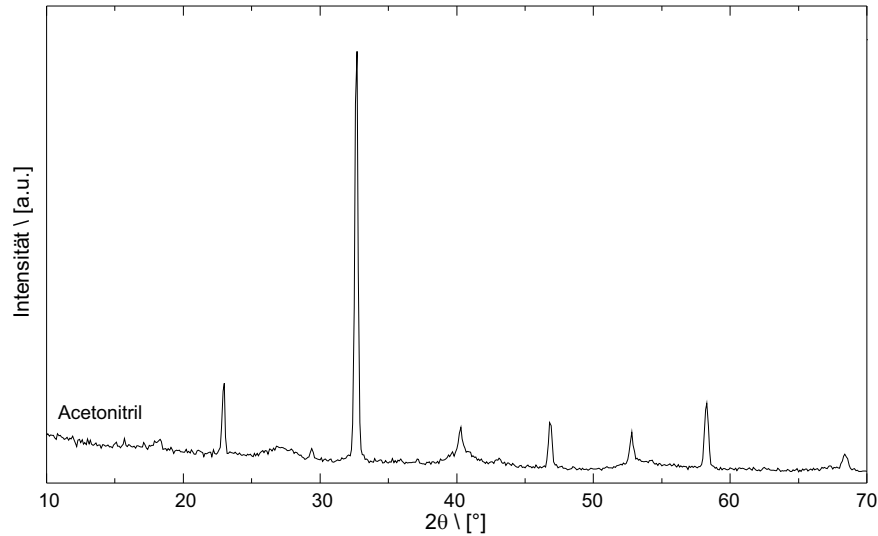


Abbildung 4.16: Röntgenpulverdiffraktogramm des Xerogels, erhalten durch Fluorolyse in Acetonitril.

gramme aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.18 mit Angabe der Behandlungszeit sowie der berechneten Kristallitgröße dargestellt. Den Diffraktogrammen ist zu entnehmen, dass die Reflexbreiten mit zunehmender Behandlungszeit leicht abnehmen. Dadurch bedingt ist eine Verringerung der Überlagerung der eng beieinander liegenden Reflexe ((111)- und (210)-Reflex, sowie (211)- und (220)-Reflex), die infolgedessen alle deutlich separiert auftraten. Diese Beobachtungen wurden auch durch die anschließend durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen bestätigt, bei denen sich zeigte, dass die Kristallitgröße zunahm, je länger das Sol zuvor zum Sieden erhitzt wurde. Die Berechnung der Kristallitgrößen zeigte, dass diese von 3 nm ohne Behandlung auf 6 nm nach 50 h Behandlung thermischer Behandlung anwachsen. Als mögliche Ursachen für das Anwachsen der Kristallitgrößen können entweder *Ostwald*-Reifung oder Koaleszenz angenommen werden.

4.3.2 Solvothermal-Synthesen

Als eine weitere Möglichkeit, die Kristallitgröße der Solpartikel zu beeinflussen, wurde die Strategie der Solvothermal-Synthese aufgegriffen und verschiedene Proben synthetisiert. Bei derartigen Synthesen sind vor allem die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit die wichtigsten Parameter, die variiert werden können. Ein weiterer Syntheseparameter, der leicht

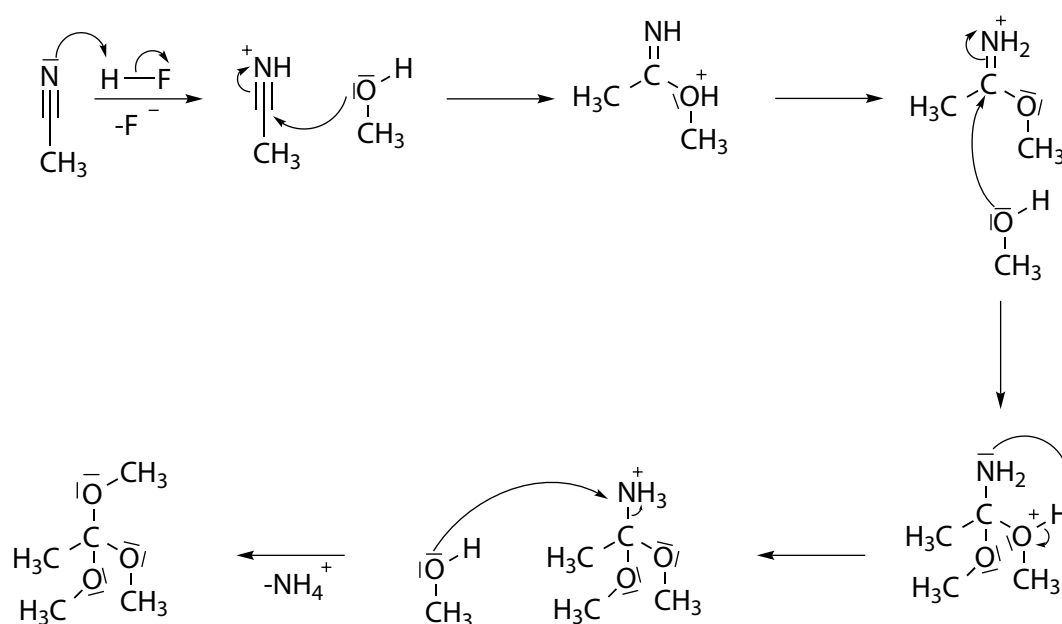


Abbildung 4.17: Reaktionsmechanismus der sauer katalysierten Alkoholyse eines Nitrils am Beispiel der durch Fluorwasserstoff katalysierten Reaktion von Acetonitril mit Methanol.

beeinflusst werden kann, ist der Präkursor. Im folgenden sind die Ergebnisse der Synthesen unter solvothermalen Bedingungen gruppiert nach den untersuchten Parametern dargestellt. Die Synthesen erfolgten dabei nicht unter Inertbedingungen. Eine Übersicht der Reaktionsparameter und der errechneten Kristallitgrößen aller in diesem Abschnitt beschriebenen Proben befindet sich am Ende des Abschnittes (s. Tab. 4.4).

Einfluss der Temperatur

Zunächst wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die erhaltene Kristallitgröße untersucht. Dazu wurden Magnesiummethoxid-Lösungen mit Fluorwasserstoff-Lösung versetzt und die einzelnen Reaktionsmischungen für 72 h bei verschiedenen Temperaturen im Autoklaven belassen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Xerogele, die aus diesen Synthesen erhalten wurden, sind in Abbildung 4.19 zu sehen. Es zeigte sich, dass die Linienbreite der

Tabelle 4.2: Übersicht der verwendeten Lösungsmittel sowie der erhaltenen MgF_2 -Kristallitgrößen nach Fluorolyse von wasserfreiem Magnesiumchlorid in den entsprechenden Lösungsmitteln (n.b.: nicht berechnet).

Lösungsmittel	auftretende Phase(n)	MgF_2 Kristallitgröße [nm]
Methanol	MgF_2	3
Ethanol	MgF_2	3
<i>n</i> -Butanol	MgF_2	3
<i>s</i> -Butanol	MgF_2	3
<i>t</i> -Butanol	MgF_2	3
1-Octanol	MgF_2	5
Methoxy- <i>i</i> -propanol	MgF_2	3
konz. Salpetersäure	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	-
konz. Salzsäure	MgF_2	n.b.
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	-
30 % H_2O_2 in H_2O	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	-
	MgF_2	n.b.
TFA	MgF_2	4
HF-Überschuss	MgF_2	4
THF	MgF_2	4
1,4-Dioxan	MgF_2	4
Dimethylcarbonat	MgF_2	4
	$\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	-
Dichlormethan	MgF_2	4
	$\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	-
Aceton	MgF_2	5
Toluol	MgF_2	2
Cyclohexan	MgF_2	4
Acetonitril	NH_4Cl	-
	MgF_2	n.b.

Reflexe in den Diffraktogrammen mit zunehmender Reaktionstemperatur abnahm und somit die entsprechenden Kristallitgrößen (s. Tab. 4.4) zunahm. Diese Beobachtung konnte auch schon für verschiedene Verbindungen in anderen Studien^[110–112] gemacht werden. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 190°C führte hingegen zu keiner weiteren Zunahme der Kristallitgröße.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Geometrie des Reaktionsgefäßes einen Einfluss auf die Größe der Kristallite hat. Dazu wurden zwei identische Synthesen durchgeführt, bei denen ein Autoklav aufrecht stehend und der andere auf der Seite liegend im Ofen erhitzt (Reaktions-

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

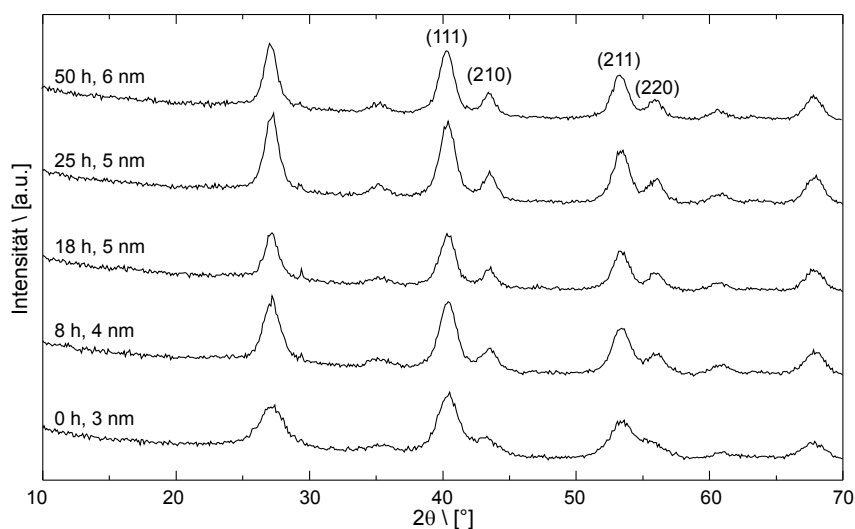


Abbildung 4.18: Röntgenpulverdiffraktogramme der Xerogele, die nach thermischer Behandlung der entsprechenden Sole erhalten wurden.

zeit: 24 h; Reaktionstemperatur: 180°C) wurde. Der Unterschied zwischen beiden Reaktionen bestand somit in einer unterschiedlich großen Luft-Methanol-Grenzfläche. Aus beiden Reaktionsgemischen konnten, wie zu erwarten, phasenreine Magnesiumfluorid-Xerogele erhalten werden. Die mittels Rietveld-Verfeinerung berechneten Kristallitgrößen betragen 7 nm für den aufrecht stehenden und 10 nm für den liegenden Autoklaven. Obwohl diese Ergebnisse die Vermutung nahelegten, dass das Erhitzen von auf der Seite liegenden Autoklaven zu größeren Kristalliten führt, wurden die nachfolgenden Experimente ausnahmslos mit aufrecht stehenden Autoklaven durchgeführt. Ursache dafür waren Sicherheitsbedenken bezüglich der Verwendung von liegenden Reaktoren. Als Alternative könnten Autoklaven mit einem größeren Durchmesser für weitere derartige Untersuchungen verwendet werden. Diese waren im Rahmen dieser Arbeit nicht verfügbar, sodass diesbezüglich keine weitergehenden Experimente durchgeführt werden konnten.

Einfluss der Reaktionszeit

Als zweiter wichtiger Parameter wurde der Einfluss der Reaktionszeit auf die Kristallitgröße der erhaltenen Xerogele untersucht. Deshalb erfolgten drei Synthesen bei 150 °C, bei denen unterschiedliche Reaktionszeiten von 48, 72 und 144 h gewählt wurden. Die Rönt-

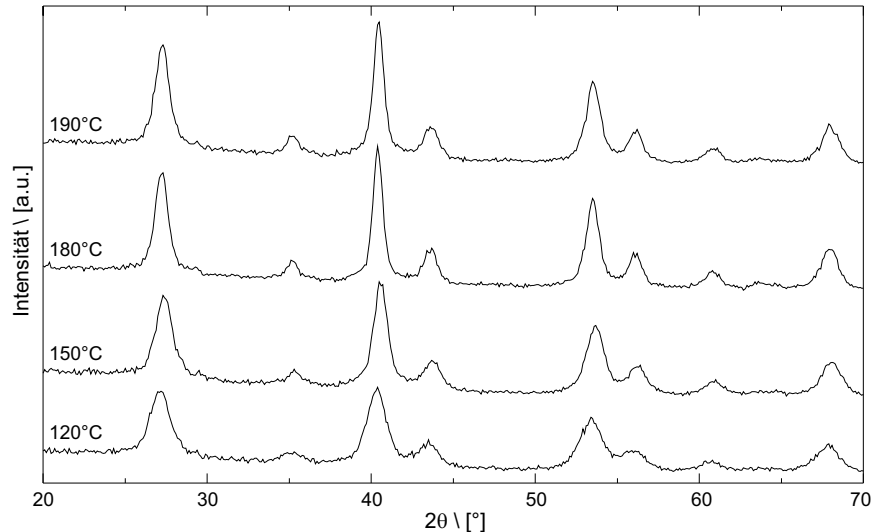


Abbildung 4.19: Röntgenpulverdiffraktogramme von Xerogelen, aus solvothermal behandelten Solen bei 120, 150, 180 und 190°C (72 h; 0,3 M $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$).

genpulverdiffraktogramme der erhaltenen Xerogele sind in Abbildung 4.20 gezeigt. Die gezeigten Diffraktogramme weisen dabei nur sehr geringfügige Unterschiede untereinander auf. Die Berechnung der Kristallitgröße mittels Rietveld-Verfeinerung ergab für alle drei Proben Kristallitgrößen von 5 bzw. 6 nm und bestätigte somit diese Beobachtungen. Daraus ließ sich ableiten, dass auch sehr lange Reaktionszeiten kein signifikantes Ansteigen der Kristallitgrößen ergaben. Sodass für die Mehrzahl der folgenden Versuche eine Reaktionszeit von 72 h gewählt wurde.

Einfluss des Präkursors

Die eingesetzten Präkursoren stellen einen weiteren Syntheseparameter dar, dessen Einfluss auf die Synthese betrachtet werden muss. Deshalb wurden verschiedene organische und anorganische Präkursoren ausgewählt und deren Einfluss auf die Kristallitgröße in den erhaltenen Pulvern untersucht. Um die Vergleichbarkeit der einzelnen Proben zu gewährleisten, erfolgte die Durchführung aller folgenden Experimente bei 180°C für 72 h. Zudem wurden zu Beginn dieser Untersuchungen drei Referenzproben ausgehend vom Magnesiummethoxid synthetisiert. Dabei zeigte sich anhand der Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Xerogele eine gute Reproduzierbarkeit der Synthese. Die berechneten Kristallitgrößen dieser Proben be-

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

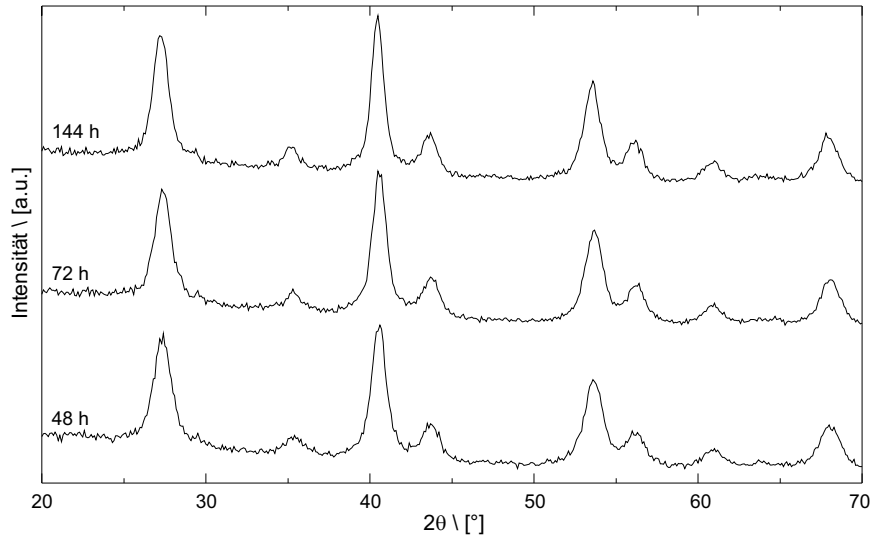


Abbildung 4.20: Röntgenpulverdiffraktogramme von Xerogelen, die aus unterschiedlich lange im Autoklaven behandelten Sole erhalten wurden (180°C , $0,3 \text{ M Mg}(\text{OCH}_3)_2$).

trugen 9, 10 und 9 nm.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die organischen Präkursoren Magnesiumacetat ($\text{Mg}(\text{OAc})_2$), -formiat-Dihydrat ($\text{Mg}(\text{OOCH})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) und -trifluoroacetat ($\text{Mg}(\text{OTFA})_2$) verwendet und mit dem Referenz-Präkursor Magnesiummethoxid ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$) verglichen. Dabei wurde das $\text{Mg}(\text{OTFA})_2$ *in-situ* durch Umsetzung des $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ mit Trifluoressigsäure dargestellt. Die erhaltenen Diffraktogramme der Xerogele sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Im Vergleich zur Referenz $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ fielen die Reflexe bei der $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ -Probe etwas breiter und bei der $\text{Mg}(\text{OOCH})_2$ -Probe etwas schmaler aus. Die errechneten Kristallitgrößen von 7 nm für das $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ und 11 für das $\text{Mg}(\text{OOCH})_2$ bestätigten diese Beobachtungen. Zudem traten im Diffraktogramm des Mg-Formiat-Ansatzes noch weitere Reflexe bei 21 , 34 und 48° auf, die sich keiner Substanz der verwendeten Datenbank zuordnen ließen. Das Diffraktogramm der $\text{Mg}(\text{OTFA})_2$ -Probe hingegen wies deutlich verringerte Reflexbreiten auf. Mittels Rietveld-Verfeinerung konnte eine Kristallitgröße von 94 nm berechnet werden. Da diese Kristallitgrößen deutlich größer waren als die aller zuvor untersuchten Proben, wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen von resuspendierten Partikeln durchgeführt. Die Abbildung 4.22 zeigt vier TEM-Aufnahmen dieser Probe. Auf den Aufnahmen sind keine

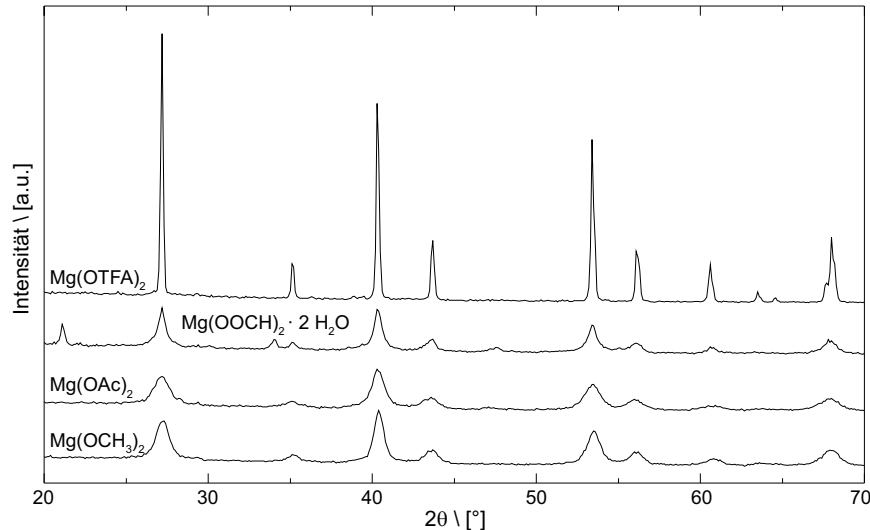


Abbildung 4.21: Röntgenpulverdiffraktogramme von Xerogelen aus Solvothermal-Synthesen unter Verwendung verschiedener organischer Präkursoren (180°C , 72 h, 0,3 M).

Netzebenen sichtbar, da nur eine geringe Vergrößerung erreicht werden konnte. Die Ursache dafür bestand in der Beobachtung, dass sich die Partikel bei großen Vergrößerungen unter Einwirkung des Elektronenstrahls veränderten. Wie in Abbildung 4.26 für eine weitere Probe aus Magnesiumtrifluoroacetat zu sehen ist, bildeten sich durch Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl Hohlpartikel-ähnliche Morphologien aus. Dieses Verhalten wurde für alle in diesem Abschnitt behandelten Proben beobachtet, bei denen die Bestimmung der Kristallitgrößen durch TEM-Untersuchungen erfolgen sollte. Die Empfindlichkeit verschiedener Fluoride^[113–115] (u.A. auch MgF_2) gegenüber der Bestrahlung mit Elektronen ist zudem in der Literatur bekannt. Als Folge dieser Veränderungen der Partikel waren keine Messungen mit Hochauflösung (HRTEM) möglich. Somit konnten auch keine Kristallitgrößen anhand der TEM-Aufnahmen bestimmt werden. Die einzelnen TEM-Aufnahmen zeigen Partikel mit unterschiedlichen Größen und Morphologien (s. Abb. 4.22). Neben kleinen Partikeln mit Größen von 20 bis 60 nm, konnten auch einige sehr große Partikel in der Größe einiger hundert Nanometer beobachtet werden.

Wird versucht, eine Korrelation dieser Ergebnisse mit den Eigenschaften der entsprechenden Präkursoren aufzustellen, so kann vermutet werden, dass die Säurestärke bzw. der pK_s -Wert

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

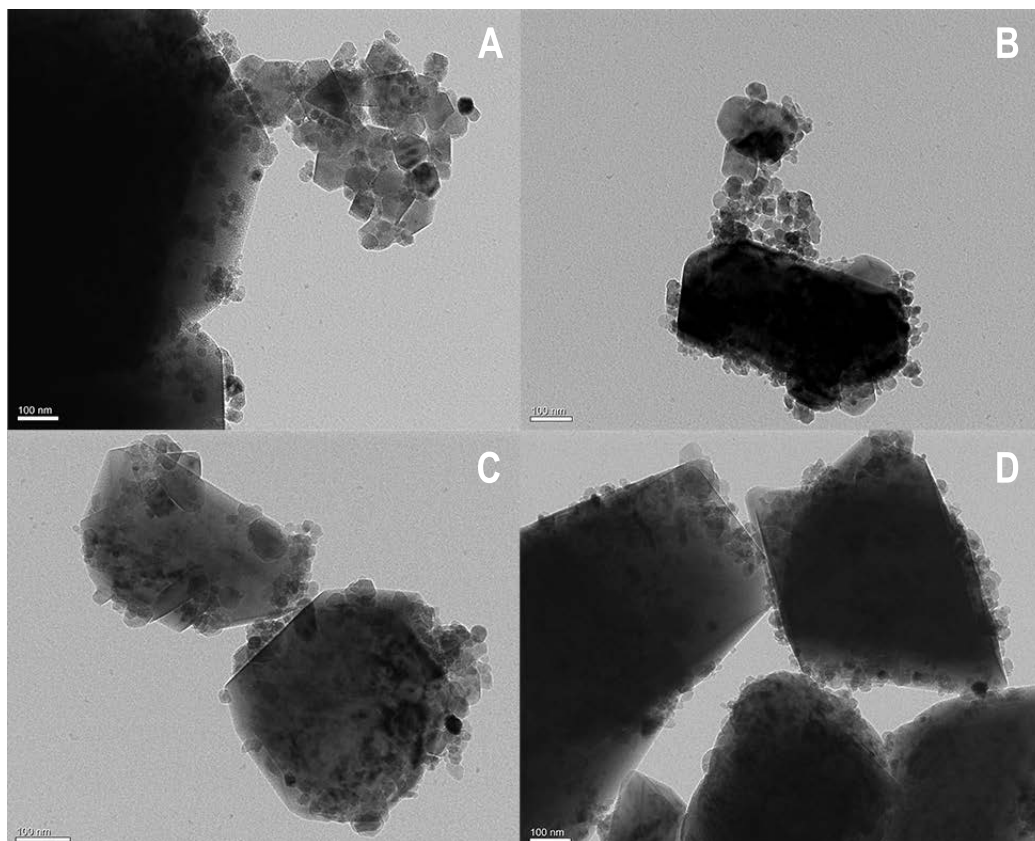


Abbildung 4.22: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen des Xerogels aus Probe 13 (180°C , 72 h, 0,3 M $\text{Mg}(\text{OTFA})_2$). Der Maßstab entspricht jeweils 100 nm.

der zum Präkursor korrespondierenden Säure einen Hinweis auf die zu erwartende Kristallitgröße gibt. Mit Ausnahme des $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ -Ansatzes war die Kristallitgröße umso größer, je saurer die korrespondierende Säure war.

Um die vermutete Korrelation zwischen pK_s -Wert der korrespondierenden Säure und den Kristallitgrößen weiter zu überprüfen, wurden weitere Synthesen mit anorganischen Präkursoren durchgeführt. Dazu wurden die Magnesiumsalze der starken Mineralsäuren Salpeter-, Salz- und Bromwasserstoffsäure gewählt, um den Bereich der untersuchten pK_s -Werte zu erweitern. Die Abbildung 4.23 zeigt die Diffraktogramme der Xerogele aus diesen Synthesen. In allen Fällen wiesen die Diffraktogramme Reflexen geringer Linienbreiten auf. Bis auf das Xerogel aus der Synthese mit Magnesiumnitrat-Hexahydrat lagen phasenreine Magnesiumfluorid-Xerogele vor. Das Diffraktogramm, welches nach Verwendung von

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erhalten wurde, zeigte zusätzlich noch zwei Reflexe bei 22,5 und 26,5°C, deren Zuordnung nicht möglich war. Die Berechnung der Kristallitgrößen ergab ca. 17 nm ($\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 12 nm ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 40 nm ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und 21 nm (MgCl_2). Das Diffraktogramm der Magnesiumchlorid-Hexahydrat-Probe bildete in dieser Reihe eine Ausnahme. In diesem Diffraktogramm wurden sehr schmale Reflexe erhalten, deren Amplituden allerdings verhältnismäßig klein sind. Die Berechnung der Kristallitgröße der Probe aus Magnesiumbromid-Hexahydrat erfolgte durch einfache Abschätzung mittels *Scherrer*-Gleichung, da die Rietveld-Verfeinerung keine belastbaren Ergebnisse lieferte. Die von dieser Probe angefertigten TEM-Aufnahmen (s. Abb. 4.24) konnten wegen der bereits beschriebenen Veränderungen der Partikel nicht zur Bestimmung der Kristallitgrößen genutzt werden. In den TEM-Übersichtsaufnahmen sind Partikel im Größenbereich von 20 bis 60 nm ohne bevorzugte Morphologie zu sehen. In Abbildung 4.24 A sind zudem deutlich Löcher zu erkennen, die durch Bestrahlung der Partikel mit dem Elektronenstrahl entstanden. Das durch Elektronenbeugung (SAED) erhaltene Beugungsmuster, sowie die zugehörige TEM-Aufnahme des betreffenden Bereiches sind ebenfalls gezeigt (Abb. 4.24 D). Anhand des Beugungsbildes ist zu erkennen, dass die untersuchte Probe polykristallin war. Eine Zuordnung zu einer konkreten Phase war nicht möglich, da die erhaltenen Beugungsmuster nicht mit einem kalibrierten Maßstab verglichen werden konnten.

Im Vergleich zu den zuvor verwandten organischen Präkursoren (s. Abb. 4.21) zeigt sich deutlich, dass der Einsatz von Salzen schwacher bis mittelstarker Säuren (Methanol, Essigsäure, Ameisensäure) prinzipiell zu größeren Reflexbreiten führt als die Verwendung von Salzen starker Säuren (Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Salpetersäure, TFA). Trotzdem besteht keine direkte Korrelation zwischen der Kristallitgröße und dem pK_s -Wert der Säure. Die größten Kristallite wurden bei Verwendung von $\text{Mg}(\text{OTFA})_2$ erhalten, wobei die Säurestärke von Trifluoressigsäure mehrere Größenordnungen kleiner als die der anorganischen Mineralsäuren ist. Aber auch innerhalb der Gruppe der anorganischen Präkursoren konnte kein Trend bezüglich der Säurestärke beobachtet werden. Demnach kann die zu erwartende Kristallitgröße nicht mit dem pK_s -Wert der zum Präkursor korrespondierenden Säure korreliert werden. Auch wenn die unterschiedlichen Anteile an Kristallwasser in den Präkursoren in die Betrachtung einfließen ergibt sich kein systematischer Zusammenhang. Unter der

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

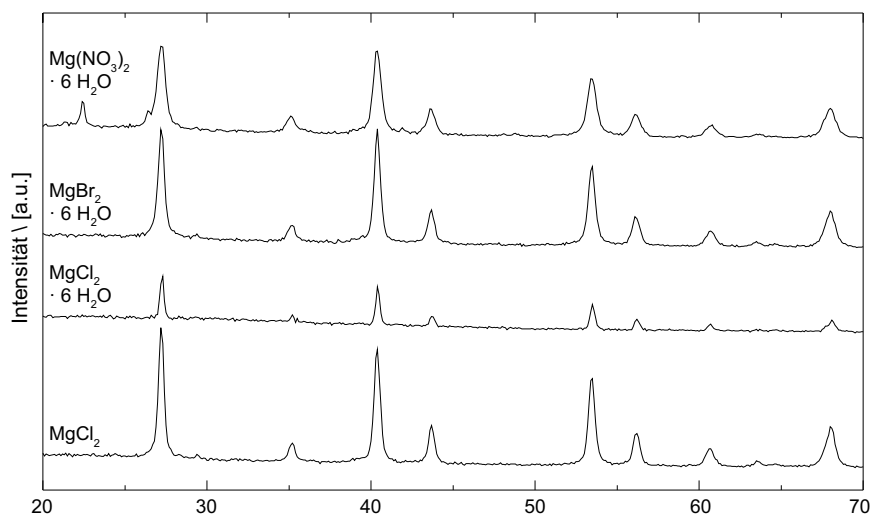


Abbildung 4.23: Röntgenpulverdiffraktogramme von Xerogelen aus Solvothermal-Synthesen unter Verwendung verschiedener anorganischer Präkursoren (180°C , 72 h, 0,3 M).

Annahme, dass die entsprechenden Säuren in wasserhaltiger Umgebung stärker protolysieren, müssten die hydrathaltigen MgF_2 -Vorläufer zu größeren Kristalliten führen. Da dieser Trend nicht beobachtet werden konnte, musste auch eine derartige Korrelation ausgeschlossen werden. Sodass sich die Vermutung ergab, dass möglicherweise das Zusammenspiel von Säurestärke und MgF_2 -Löslichkeit in den entsprechenden Reaktionsmedien entscheidenden Einfluss auf die Kristallite hat.

Diese Medien bestanden in allen Fällen aus Methanol mit geringen Anteilen an freigesetzter Säure (ca. 3 mol% bezogen auf Methanol). Unter der Annahme vollständig abgelaufener Reaktionen, welche sich an Hand der erhaltenen Diffraktogramme als sinnvoll erweist, war der Säureanteil in allen verglichenen Ansätzen vergleichbar. Aufgrund der unterschiedlichen Kristallwasser-Gehalte der Präkursoren ergaben sich lediglich geringe Unterschiede in den Wasseranteilen in den Reaktionsmischungen. Das $\text{Mg}(\text{OOCH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ setzte dabei ungefähr 2,4 mol% und die Hexahydrate ca. 7,2 mol% Wasser frei. Es wurden demnach überwiegend methanolische Systeme mit geringen Anteilen Säure und Wasser betrachtet. Da Magnesiumfluorid in Methanol noch schlechter löslich ist als in Wasser, könnte angenommen werden, dass mit zunehmendem Wasseranteil prinzipiell größere Kristallite erhalten werden. Lediglich

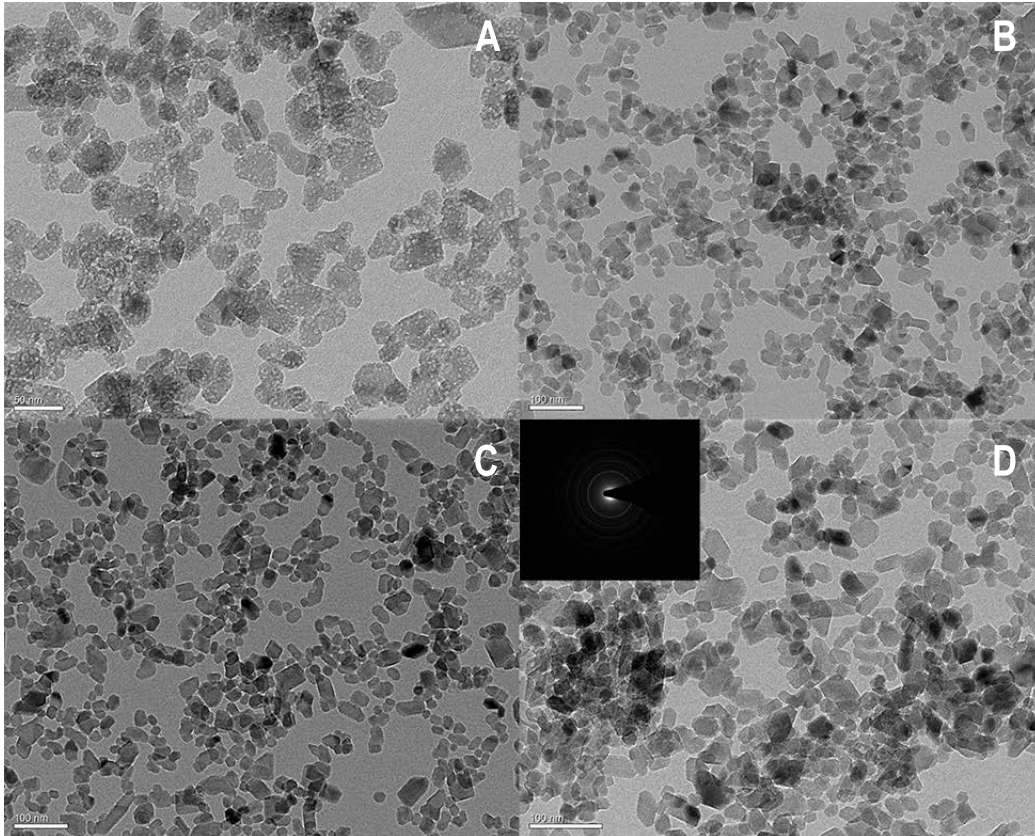


Abbildung 4.24: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen des Xerogels aus Probe 16 (180°C , 72 h, 0,3 M $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Die Maßstäbe entsprechen 100 nm (B, C, D) und 50 nm (A).

durch Verwendung von wasserfreiem Magnesiumchlorid und Magnesiumchlorid-Hexahydrat bestand die Möglichkeit, den Einfluss des Hydratwassers zu untersuchen. Dabei wurden in diesem Fall tatsächlich größere Kristallite beim wasserhaltigen Präkursor erhalten. Eine Prüfung auf Übertragbarkeit dieser Beobachtung auf andere Präkursoren konnte nicht erfolgen, da die entsprechenden Präkursoren nicht verfügbar waren. Die Betrachtung der Synthese ausgehend von Magnesiumtrifluoroacetat könnte allerdings einen Hinweis auf das Zusammenspiel von Säurestärke und Löslichkeit geben, da die zugehörige Trifluoressigsäure ein relativ große MgF_2 -Löslichkeit aufweist und zudem eine relativ große Säurestärke (im Vergleich mit anorganischen Säuren allerdings geringer) besitzt.

Da sich in den zuvor durchgeführten Experimenten die Verwendung von Trifluoroacetat

Tabelle 4.3: Auflistung der pK_s -Werte ausgewählter Säuren, deren korrespondierende Magnesiumsalze als Präkursoren verwendet wurden.

Säure	korrespondierende(r) Präkursor(en)	pK_s
Trifluoressigsäure	$Mg(OTFA)_2$	0,23
Salzsäure	$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	-6
	$MgCl_2$	
Bromwasserstoffsäure	$MgBr_2 \cdot 6 H_2O$	-8,9
Essigsäure	$Mg(OAc)_2$	4,75
Ameisensäure	$Mg(OOCH_3)_2 \cdot 2 H_2O$	3,75
Salpetersäure	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	-1,32
Methanol	$Mg(OCH_3)_2$	k.A.

als Präkursor bewährte, wurde mit diesem Präkursor eine Versuchsreihe mit unterschiedlich langen Reaktionszeiten durchgeführt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Xerogele sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Dabei wurden mit zunehmender Reaktionszeit Diffraktogramme mit abnehmender Linienbreite erhalten. Als Kristallitgrößen wurden 19 nm (nach 24 h; Probe 18), ca. 80 nm (nach 48 h; Probe 19) und 94 nm (nach 72 h; Probe 13) berechnet. Die Berechnung erfolgte mittels Rietveld-Verfeinerung. Die berechneten Kristallitgrößen der Probe 19 müssen dabei mit Vorsicht betrachtet werden, da vergleichsweise große Fehler bei der Profilanpassung erhalten wurden. Dieser allgemeine Trend der Zunahme der Kristallitgröße mit zunehmender Reaktionszeit wurde bereits in verschiedenen Studien auch an anderen Systemen beobachtet^[116]. An den Proben 13 und 19 wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Diese zeigten Veränderungen der Proben unter Einwirkung des Elektronenstrahls (siehe Abbildungen 4.26 und 4.22). In den TEM-Aufnahmen der Probe 19 in Abbildung 4.26 C und D zeigten sich Agglomerate von Partikeln mit Größen zwischen 15 und 30 nm.

Zur weiteren Überprüfung des Einflusses von Trifluoressigsäure wurde ein gealtertes MgF_2 -Sol mit Trifluoressigsäure versetzt und solvothermal behandelt. Als Vergleichsprobe wurde ein weiteres gealtertes methanolisches MgF_2 -Sol ohne Zusatz von TFA im Autoklaven (180°C, 72 h) behandelt. Die Röntgendiffraktogramme der nach Trocknung der Reaktionsgemische erhaltenen Xerogele sind in Abbildung 4.27 gezeigt. Als Kristallitgrößen wurden 11 nm für das Sol ohne TFA und 16 nm für das Sol mit zugesetzter TFA berechnet. Bei der Probe mit

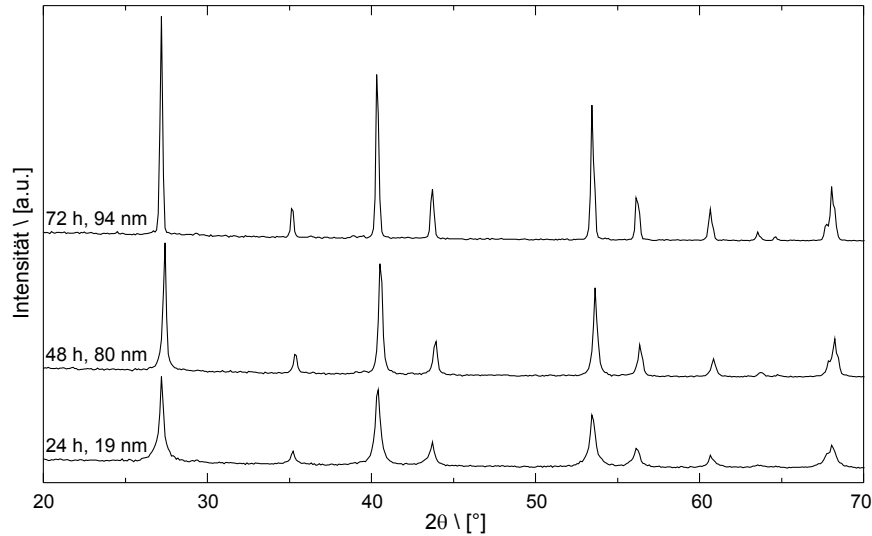


Abbildung 4.25: Röntgenpulverdiffraktogramme von Xerogelen aus Solvothermal-Synthesen mit unterschiedlich langen Reaktionszeiten (180°C , $0,3\text{ M Mg}(\text{OTFA})_2$).

TFA konnte die Größe der Kristallite nur mittels Scherrer-Gleichung abgeschätzt werden, da sowohl durch Rietveld-Verfeinerung als auch durch TEM-Experimente keine belastbaren Ergebnisse erhalten werden konnten. Aus den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.28 wurden Partikelgrößen zwischen 15 und 50 nm bestimmt. Zudem konnten auch große Agglomerate derartiger Partikel beobachtet werden. Die Ergebnisse der Elektronenbeugung (SAED) (Abb. 4.28 D) zeigen das Vorliegen einer polykristallinen Probe an. Eine Zuordnung des Beugungsmusters zu einer kristallinen Phase konnte nicht erfolgen, da erneut der Maßstab im Beugungsbild nicht kalibriert werden konnte.

4.3.3 Fazit

Durch die Durchführung von Synthesen bei erhöhten Temperaturen gelang es, Xerogele mit größeren Kristalliten zu erhalten. Dabei führte bereits die Synthese bei leicht erhöhten Temperaturen unter Rückflusskühlung zu einem geringen Ansteigen der Kristallitgrößen. Diese Experimente wurden unter Verwendung von wasserfreiem Magnesiumchlorid als Präkursor durchgeführt, da hier im Gegensatz zur Synthese aus Magnesiummethoxid keine Gelierung der Reaktionsmischungen auftrat. Synthesen bei hohen Temperaturen und erhöhten Drücken

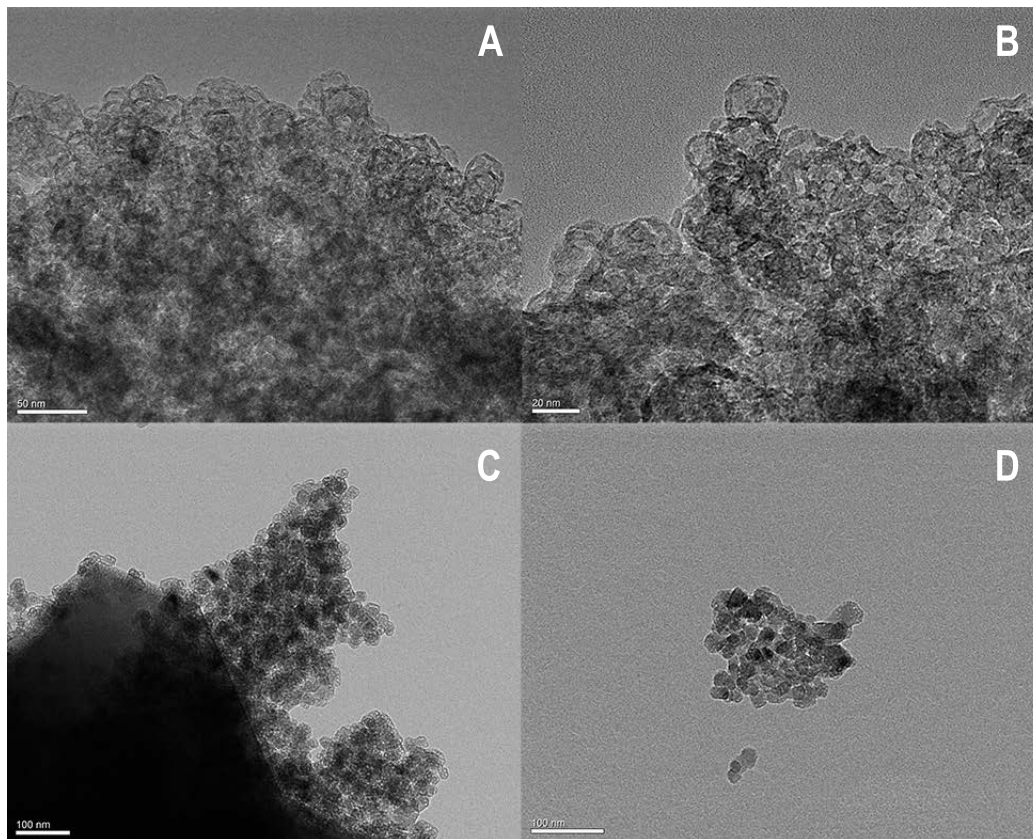


Abbildung 4.26: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen des Xerogels aus Probe 19 (180°C , 48 h, 0,3 M $\text{Mg}(\text{OTFA})_2$). Die Maßstäbe entsprechen 50 nm (A), 20 nm (B) und 100 nm (C, D).

waren durch die Verwendung von Autoklaven zugänglich. Durch diese Solvothermalsynthesen konnte eine deutliche Vergrößerung der Kristallite erreicht werden. Es zeigte sich, dass durch Variation der drei untersuchten Parameter Temperatur, Reaktionszeit und Präkursor unterschiedliche Kristallitgrößen zugänglich waren.

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass Veränderungen der MgF_2 Partikelgröße durch verschiedene Synthesestrategien realisiert werden können. Dabei spielt eine entscheidende Rolle, unter welchem Aspekt die Partikelgröße betrachtet wird. Wenn der Fokus der Untersuchung auf der Größe der Partikel im Sol, d.h. deren hydrodynamischem Durchmes-

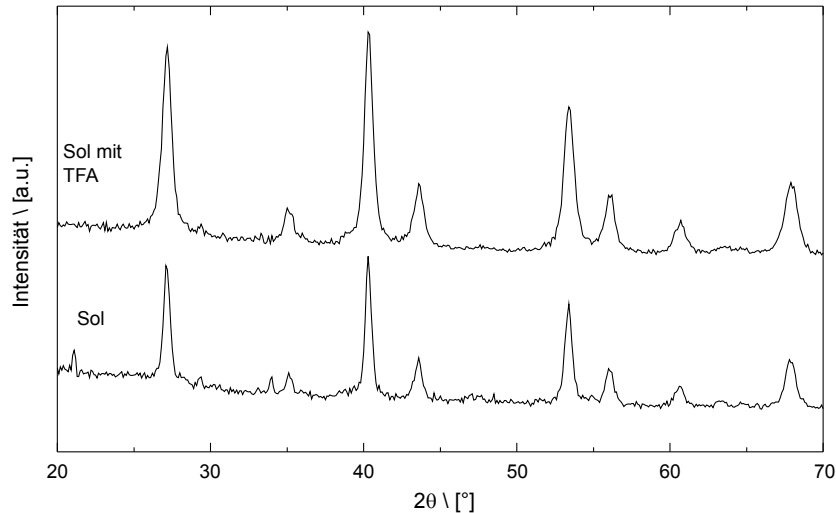


Abbildung 4.27: Röntgenpulverdiffraktogramme von Xerogelen aus Solvothermal-Synthesen, bei denen gealterte MgF_2 -Sole eingesetzt wurden (180°C , 72 h).

ser, liegt, so kann eine sequentielle Synthese durchgeführt werden. Dabei wurde durch wiederholte Zugabe von Präkursor und Fluorierungsmittel zu einem Magnesiumfluorid-Sol ein Anwachsen der hydrodynamischen Durchmesser erreicht. Dieser prinzipielle Trend war reproduzierbar, aber die konkreten hydrodynamischen Durchmesser variierten zwischen den einzelnen Messreihen. Durch ^{19}F -MAS-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die erhaltenen Xerogele vergleichbar mit Magnesiumfluorid-Xerogelen aus nicht sequentieller Synthese waren. Auch die ^{19}F -L-NMR-Spektren der Sole waren mit den Spektren anderer Magnesiumfluorid-Sole weitestgehend identisch. Auch die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente an den Xerogelen waren in guter Übereinstimmung mit zuvor bekannten Daten von Sol-Gel-Magnesiumfluorid. Aus diesen Ergebnissen ließ sich schließen, dass die hier eingeführte sequentielle Synthese zu Agglomeraten von Magnesiumfluorid-Solpartikeln führte, ohne ein Wachstum der Partikel oder Kristallite zu induzieren.

Mit dem Ziel der Vergrößerung der Kristallite wurden Synthesen bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Alle diese Synthesen erfolgten unter Verwendung von wasserfreiem Magnesiumchlorid als Präkursor. Anhand dieser Versuchsreihe konnte festgestellt werden, dass die Synthesen in der Mehrzahl der verwendeten Lösungsmittel zu phasenreinem Magnesiumfluorid mit kleinen Kristallitgrößen führte, die denen von MgF_2

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

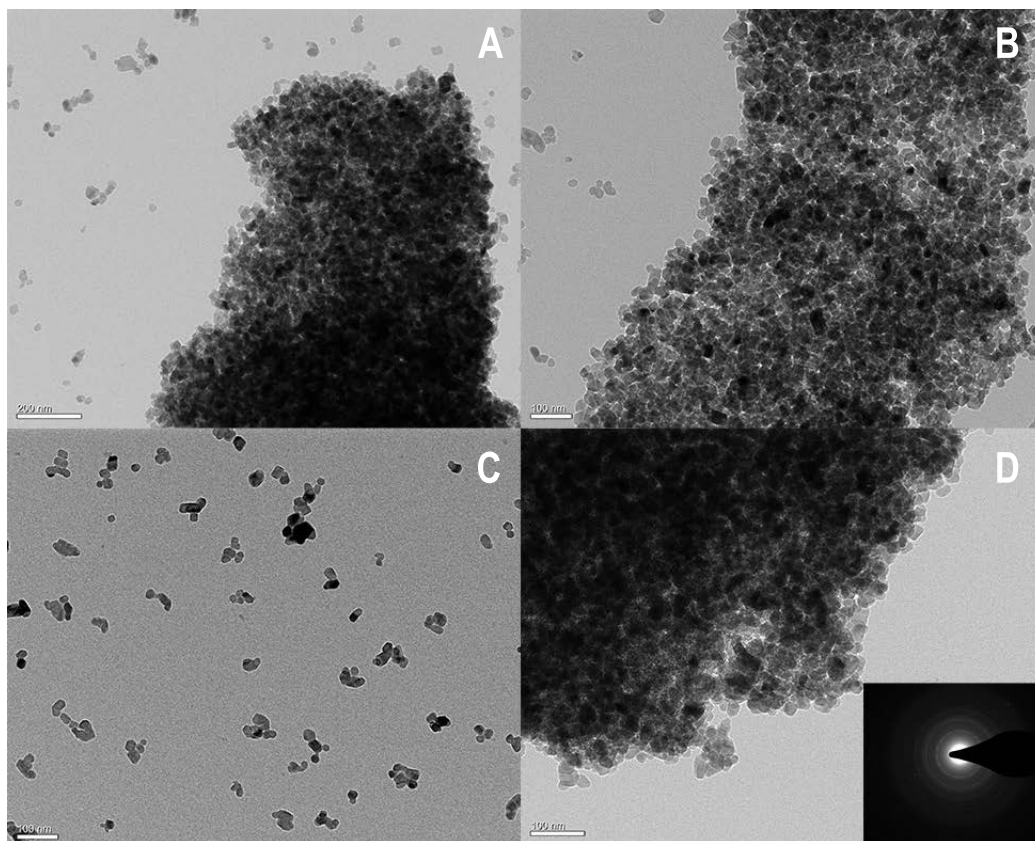


Abbildung 4.28: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen des Xerogels aus Probe 21 (180°C, 48 h, MgF₂-Sol mit TFA). Die Maßstäbe entsprechen 200 nm (A) und 100 nm (B, C, D).

aus klassischer Synthese in Methanol entsprachen. Die Auswahl an Lösungsmitteln umfasste auch einige Lösungsmittel, die eine im Vergleich zu Wasser und Methanol deutlich erhöhte MgF₂-Löslichkeit aufweisen. Doch auch die Verwendung dieser Lösungsmittel ergab keine Erhöhung der Kristallitgröße, sodass daraus geschlossen werden konnte, dass kein Anwachsen der Kristallite über eine gelöste Phase erfolgt. Infolgedessen konnte unter diesen Bedingungen ein Kristallwachstum über einen der *Ostwald*-Reifung analogen Mechanismus ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse all dieser Experimente deuten daraufhin, dass eine Vergrößerung der MgF₂-Solpartikel bei moderaten Reaktionsbedingungen nicht erzielt werden kann. Als mögliche Erklärung dafür muss angenommen werden, dass die Keimbildung für das MgF₂-System

Tabelle 4.4: Übersicht der Syntheseparameter der in Autoklaven synthetisierten Proben und der aus den Röntgendiffraktogrammen berechneten Kristallitgrößen. Alle Synthesen wurden in getrocknetem Methanol durchgeführt. Die Kristallitgrößen wurden mittels Rietveld-Verfeinerung errechnet. Ausnahmen bildeten die Proben 13, 16, 19 und 21, bei denen die Berechnung durch Anwendung der Scherrer-Gleichung, ohne Berücksichtigung der gerätebedingten Reflexverbreiterung, erfolgte.

Probe	Präkursor	T [°C]	t [h]	Kristallitgröße [nm]
1	Mg(OCH ₃) ₂	120	75	5
2	Mg(OCH ₃) ₂	150	72	5
3	Mg(OCH ₃) ₂	180	72	9
4	Mg(OCH ₃) ₂	190	72	8
5	Mg(OCH ₃) ₂	150	48	6
6	Mg(OCH ₃) ₂	150	144	6
7	Mg(OCH ₃) ₂ , stehend	180	24	7
8	Mg(OCH ₃) ₂ , liegend	180	24	10
9	Mg(OCH ₃) ₂	180	72	10
10	Mg(OCH ₃) ₂	180	72	9
11	Mg(OAc) ₂	180	72	7
12	Mg(OOCH) ₂ · 2 H ₂ O	180	72	11
13	Mg(OTFA) ₂	180	72	ca. 94
14	MgCl ₂	180	72	21
15	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	180	72	40
16	MgBr ₂ · 6 H ₂ O	180	72	ca. 17
17	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	180	97	12
18	Mg(OTFA) ₂	180	24	19
19	Mg(OTFA) ₂	180	48	ca. 80
20	MgF ₂ -Sol	180	72	11
21	MgF ₂ -Sol mit TFA	180	72	ca. 16

extrem schnell verläuft und somit eine sehr große Anzahl an Keimen gebildet wird. Infolgedessen spielt das Keimwachstum nur eine sehr untergeordnete Rolle. Im Einklang mit dieser Annahme wurde in Arbeiten von Du *et al.*^[117] festgestellt, dass die Bildung von Erdalkalimetallfluorid-Keimen in wasserfreien organischen Lösungsmitteln desto leichter erfolgte, je leichter die Erdalkalimetalle waren. Erklärt wurde diese Beobachtung mit der zunehmenden Basizität der Erdalkalimetalle innerhalb der Erdalkaligruppe. In einer Studie von Nandiyanto *et al.*^[118] wurde die Bildung von Magnesiumfluorid-Nanopartikeln durch Präzipitation von Magnesiumchlorid mit Natriumfluorid in wässriger Lösung untersucht. Dabei

4 Beeinflussung der Partikelgröße von Magnesiumfluorid

wurde festgestellt, dass hohe Konzentration an Fluorid-Ionen zu einer hohen Keimbildungsrate führte, wodurch die Bildung kleiner Partikel erzielt wurde. Für geringe Konzentrationen an Fluorid-Ionen wurde eine Bevorzugung des Keimwachstums beobachtet und größere Kristalle erhalten. Demzufolge würde eine langsame Zugabe des Fluorierungsmittels zu größeren Partikeln führen. Die Ergebnisse derartiger in der Arbeitsgruppe durchgeführte Experimente zeigten allerdings, dass dieser Ansatz im alkoholischen System nicht zum gewünschten Erfolg führte.

Um dennoch eine Vergrößerung der Kristallite zu erreichen, wurden Synthesen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. In einem ersten Schritt wurde dabei eine geringe Erhöhung der Temperatur auf die Siedetemperatur des als Lösungsmittel verwendeten Ethanols erzielt, indem die Synthesen bei Erhitzen zum Sieden unter Rückflusskühlung durchgeführt wurden. Über einen Zeitraum von 50 h Reaktionszeit konnte ein geringfügiges, kontinuierliches Anwachsen der Kristallitgröße beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde durch die Synthese unter solvothermalen Bedingungen in Autoklaven ermöglicht. In verschiedenen Versuchsreihen zeigte sich, dass durch Solvothermal-Synthesen die Kristallite vergrößert werden konnten. Die Variation der Reaktionstemperatur zeigte, dass mit zunehmender Temperatur bis zu 180°C und konstanter Reaktionszeit die Größe der Kristallite zunahm. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 190°C führte zu keiner weiteren Zunahme. Durch Variation der Reaktionszeit bei gleicher Temperatur wurde ein Optimum von 72 h bzw. drei Tagen erhalten. Eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit führte zu keinem weiteren Ansteigen der Kristallitgrößen. Als letzter Parameter wurden die verwendeten Präkursoren verändert. Die größten Kristallite konnten dabei unter Verwendung von Magnesiumtrifluoroacetat erzielt werden. Die Untersuchung verschiedener organischer und anorganischer Präkursoren führte zu keinem klaren Trend, bzgl. der entscheidenden Stoffeigenschaft der Präkursoren in Hinblick auf die zu erwartenden Kristallitgrößen. Wahrscheinlich ist das Zusammenspiel der Säurestärke und des MgF_2 -Löslichkeitsvermögens, der zu den Präkursoren korrespondierenden Säure, entscheidend für die erhaltene Kristallitgröße. In einem weiteren Experiment wurde gezeigt, dass auch in gealterten Solen durch solvothermale Behandlung größere Kristallite erzeugt werden können. Der Zusatz von Trifluoressigsäure zu einem gealterten Sol führte in diesem Experiment zu nochmals vergrößerten Kristalliten. Deshalb kann

vermutet werden, dass die Löslichkeit von Magnesiumfluorid in den entsprechenden Lösungsmitteln unter solvothermalen Bedingungen eine wichtige Rolle bezüglich des Kristallwachstums spielt. Infolgedessen kann hier ein Wachstum über einen *Ostwald*-Reifungsmechanismus oder Koaleszenz angenommen werden. Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie zeigten, dass die Partikel bei Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl morphologischen Veränderungen in Form der Bildung von Löchern und Hohlstrukturen unterliegen können.

5 Einfluss von Magnesiumfluorid auf die Kristallisation von Verbindungen mit Rutil-Struktur

Dieses Kapitel befasst sich mit gemischten Solen von Magnesiumfluorid und einer weiteren Komponente. Die Verwendung von Titandioxid als zweiter Komponente zeigte in Vorversuchen sehr interessante Ergebnisse. So wurde schon bei relativ niedrigen Temperaturen Titandioxid in der Rutil-Modifikation erhalten. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden systematische Untersuchungen am Magnesiumfluorid-Titandioxid-System durchgeführt. Dazu erfolgten Röntgenbeugungsexperimente und Festkörper-NMR-Experimente an erhaltenen Xerogelen. Diese werden im Folgenden dargestellt. Zudem wurde untersucht, ob auch andere Verbindungen, die in Rutil-Struktur kristallisieren, ähnliches Verhalten zeigten.

5.1 Titandioxid

Die Synthese der gemischten Systeme von Magnesiumfluorid mit Titandioxid erfolgte nach folgendem allgemeinem Syntheseprotokoll. Zuerst wurde ein Magnesiumfluorid-Sol durch Fluorolyse von Magnesiummethoxid in Methanol dargestellt. Zu diesem Sol wurde Titan*tri*-*iso*-propoxid (TTIP) zugesetzt und dieses dann durch Zusatz von vier Äquivalenten Wasser hydrolysiert. Durch Entfernen des Lösungsmittels wurden die nachfolgend untersuchten Xerogele erhalten.

Die erste synthetisierte Probe bestand aus äquimolaren Mengen Magnesiumfluorid und Titanoxid. Teile des erhaltenen Xerogels wurden bei Temperaturen von 200°C bis 800°C im Platintiegel an Luft calciniert. Von den auf diese Weise dargestellten Pulvern wurden Rönt-

gendiffraktogramme aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Das Diffraktogramm der uncalcinierten Teilprobe (s. Abb. 5.1 A) wies nur sehr breite Reflexe auf, die Magnesiumfluorid oder Rutil-Titandioxid zugeordnet wurden. Der Vergleich mit Diffraktogrammen von reinem *nano*-Magnesiumfluorid aus der Sol-Gel-Synthese zeigte als einzigen Unterschied verringerte Amplituden in der gemischten Probe. Diese Beobachtung konnte mit dem Vorliegen von amorphem Titandioxid neben *nano*-Magnesiumfluorid erklärt werden. Die Behandlung bei 200°C führte ebenso zu einem Diffraktogramm von Magnesiumfluorid wie zuvor beschrieben. Die Erhöhung der Behandlungstemperatur von 300 auf 500°C führte zu Beugungsdiagrammen mit zunehmenden Amplituden und abnehmenden Reflexbreiten. Die Reflexe lassen sich in diesen Fällen Magnesiumfluorid oder Titandioxid in Rutilstruktur zuordnen. Die weitere Steigerung der Temperatur auf 600°C ergab ein Pulver in dessen Diffraktogramm erneut verringerte Reflexbreiten bei gleichen Reflexlagen, sowie das Auftreten eines neuen Reflexes bei 32,9° beobachtet werden konnten. Die Zuordnung dieses Reflexes kann durch Vergleich mit den Diffraktogrammen der bei 700 und 800°C calcinierten Proben leichter erfolgen. In den beiden letztgenannten Diffraktogrammen treten noch weitere neue Reflexe auf, die sich eindeutig dem Magnesiumtitanat Geikielith ($MgTiO_3$, *pdf*:79-831) zuordnen lassen. Aufgrund dieser Beobachtung kann auch der Reflex bei 32,9° der 600°C-Teilprobe dem Geikielith zugeordnet werden. Während nach Behandlung bei 800°C ausschließlich das Mg-Titanat erhalten wurde, lagen in der 700°C-Probe zudem Reste von Titandioxid in der Rutil-Modifikation vor.

Als Vergleichsprobe wurde eine reine Titandioxid-Probe dargestellt. Die Calciniierung des erhaltenen Xerogels erfolgte analog zur Behandlung der zuvor vorgestellten MgF_2 - TiO_2 -Probe. Von den so behandelten Xerogelen wurden Röntgenpulverdiffraktogramme angefertigt, die in Abbildung 5.2 dargestellt sind. Den Diffraktogrammen ist zu entnehmen, dass ohne Calciniierung und bei Calciniierung bei 200°C amorphe Xerogele erhalten wurden. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, dass bei der zuvor betrachteten gemischten Magnesiumfluorid-Titandioxid-Probe (s. Abb. 5.1) ohne thermische Behandlung *nano*-Magnesiumfluorid neben amorphem Titandioxid vorlag. Die Behandlung des reinen Titandioxid-Pulvers bei 300°C führte ausschließlich zur Anatas-Modifikation des Titandioxids, bei 400°C wurden sehr geringe Anteile von Rutil erhalten. Beim Vergleich der beiden letztgenannten Diffraktogramme

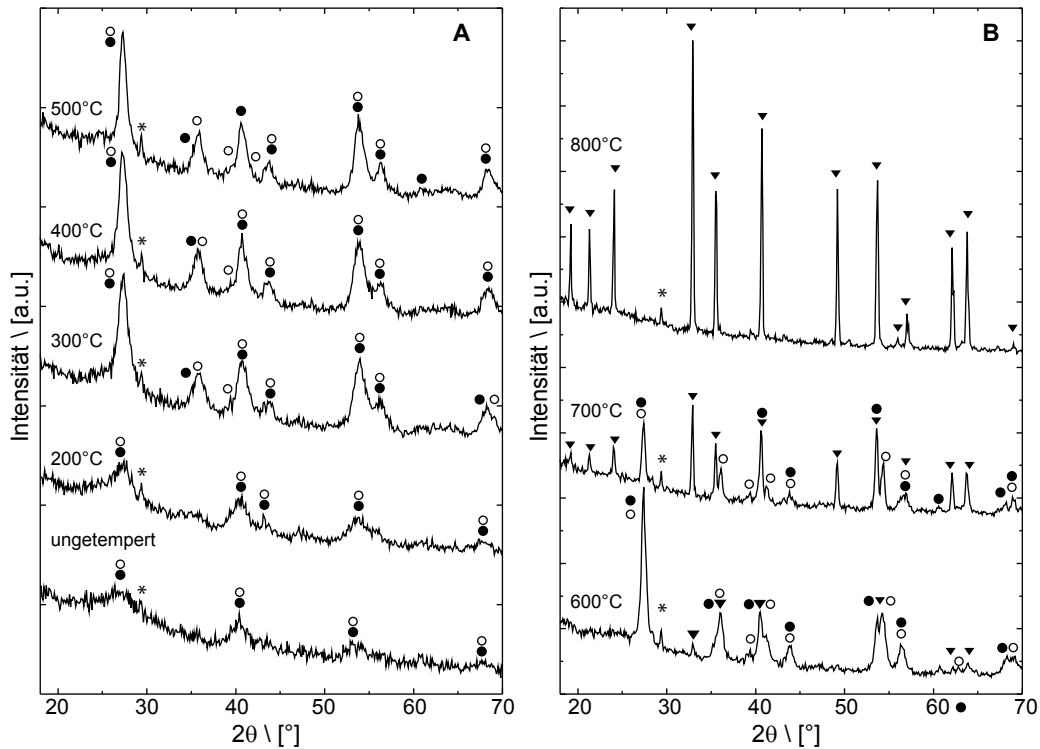


Abbildung 5.1: Röntgenpulverdiffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen calcinierten Xerogele, erhalten aus dem gemischten methanolischen $\text{MgF}_2\text{-TiO}_2$ -Sol (Zuordnung der Reflexe: ● Magnesiumfluorid, ○ Rutil, ▼ Geikielith und * Probenträger).

fällt auf, dass bei 300°C deutlich schmalere Reflexe erhalten wurden als bei 400°C . Diese Beobachtung kann mit der beginnenden Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil erklärt werden. In Folge der Umwandlung werden die zuvor gut kristallinen Anatas-Kristallite immer kleiner und breitere Reflexe werden erhalten. Nach Calcinierung bei 500 bis 800°C (s. Abb. 5.2 B) wurden Xerogele erhalten, deren Diffraktogramme die Existenz der Anatas- und der Rutil-Modifikation von Titandioxid nebeneinander belegen. Mit zunehmender Temperatur konnte eine Zunahme des Rutil-Anteils und dementsprechend eine Abnahme des Anatas-Anteils (s. Tabelle 5.1) beobachtet werden.

Der Vergleich dieser beiden Messreihen ergab folgende wichtige Beobachtungen. Zum Einen senkte das Vorhandensein von *nano*-Magnesiumfluorid die Temperatur bei der erstmals die Rutil-Modifikation des Titandioxids beobachtet werden konnte. Zum Anderen wurde auch die

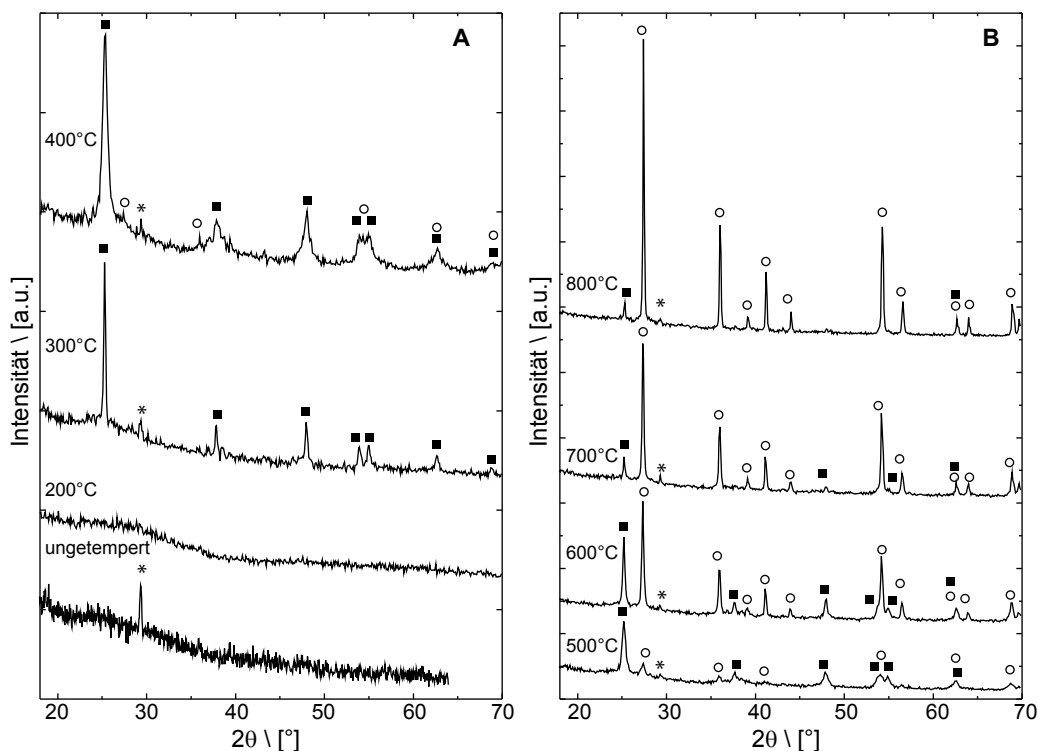


Abbildung 5.2: Röntgenpulverdiffraktogramme des bei verschiedenen Temperaturen calcinierten TiO_2 -Xerogels (Zuordnung der Reflexe: ■ Anatas, ○ Rutil und * Probenträger).

Bildung der Anatas-Modifikation unterdrückt. Unter Normalbedingungen kristallisiert Magnesiumfluorid in Rutil-Struktur, wohingegen Titandioxid bei Normalbedingungen in den Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit auftreten kann (siehe Kapitel 2.1.4). Demnach scheint es so, dass die vorliegenden Magnesiumfluorid-Kristallite die Bildung von Rutil-Titandioxid induzieren können. In weiteren Versuchen wurde deshalb untersucht, welche Menge Magnesiumfluorid zur Induktion der Rutil-Struktur im Titandioxid notwendig ist. Dazu wurden verschiedene Proben mit unterschiedlichen Anteilen Magnesiumfluorid in Bezug auf Titandioxid hergestellt. Die durch Trocknung gewonnenen Xerogele wurden bei 300°C calciniert und anschließend mittels Röntgenpulverdiffraktometrie vermessen. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Es zeigte sich, dass der Zusatz von 5 bis 50 mol% MgF_2 ausreichend war um die Ausbildung der Anatas-Modifikation zu verhindern. Aufgrund der geringen Mengen an zugesetztem Magnesiumfluorid, können die auftretenden

Tabelle 5.1: Auflistung der relativen Anteile von Anatas und Rutil in Abhängigkeit von der Calcinerungstemperatur der Titandioxidvergleichsprobe. Die Berechnung der Anteile erfolgte durch Profilanpassungen der Diffraktogramme mit der Rietveld-Methode.

Temperatur	Anteil Anatas in %	Anteil Rutil in %
400	94	6
500	77	23
600	20	80
700	10	90
800	5	95

Reflexe in den zugehörigen Diffraktogrammen nicht ausschließlich durch MgF_2 hervorgerufen worden sein. Demnach muss die Kristallisation der Rutil-Modifikation induziert worden sein. Wurde lediglich ein Zusatz von 1 mol% Magnesiumfluorid gewählt, so konnten eindeutig Reflexe von Anatas im Diffraktogramm identifiziert werden. Da aber auch in diesem Diffraktogramm Reflexe erhalten wurden die Rutil- TiO_2 oder MgF_2 zugeordnet werden konnten, muss von einem parallelen Vorliegen der Rutil-Modifikation ausgegangen werden. Die eingesetzte Menge Magnesiumfluorid war zu gering, um die Intensität der Reflexe zu erklären.

5.1.1 Alternative Synthesestrategien

Tabelle 5.2: Übersicht der durch mechanochemische Synthesen erhaltenen Proben und der dabei verwendeten Ausgangsverbindungen (Mahlbedingungen in allen Fällen: 5 Kugeln, 600 rpm, 4h).

Probe	MgF_2	TiO_2
M1	Sol-Gel	Sol-Gel
M2	kristallin	kristallin (Rutil)
M3	kristallin	kristallin (Anatas)
M4	Sol-Gel	Sol-Gel

Die Mechanochemie stellt eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Nanomaterialien dar. Im Folgenden wurde untersucht, ob durch mechanochemische Experimente vergleichbare Effekte der Induktion der Kristallstruktur möglich waren. Zur Darstellung der Proben wurden Magnesiumfluorid- und Titandioxid-Pulver (vgl. Tab. 5.2) im Stoffmengenverhält-

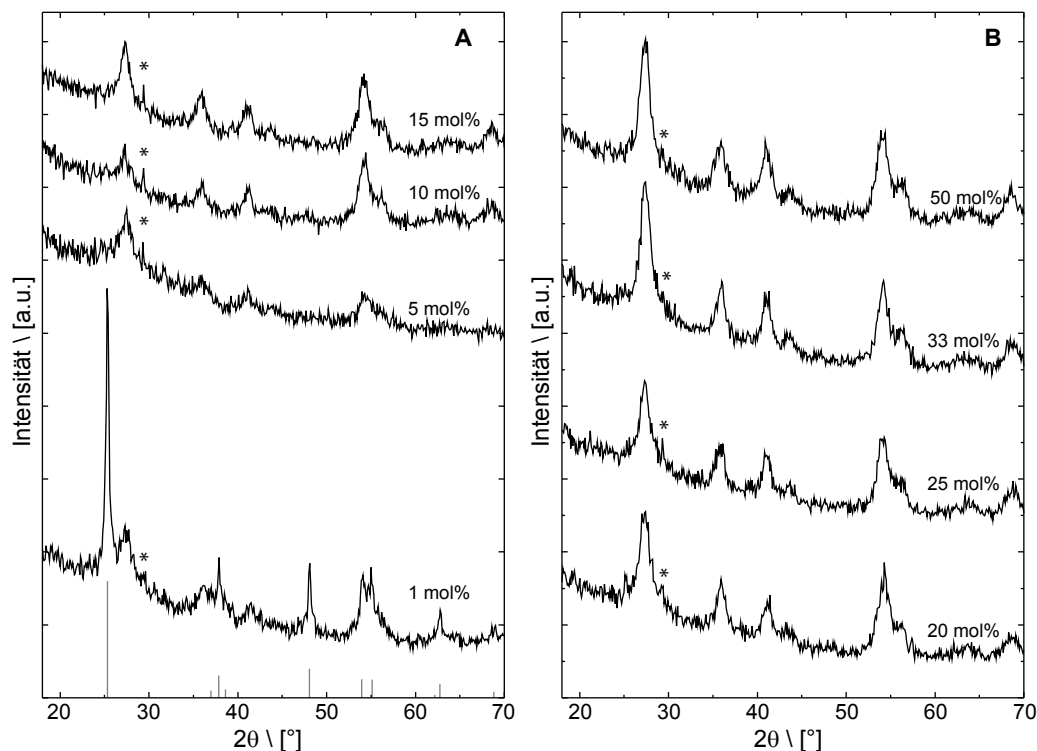


Abbildung 5.3: Röntgenpulverdiffraktogramme von Titandioxid-Xerogelen mit veränderlichen Anteilen an Magnesiumfluorid nach Calcinierung für 4 h bei 300°C. Die Reflexlagen von Anatas (*pdf*: 84-1286) sind als Referenz angegeben.

nis 1:2 vermischt und anschließend in der Planetenmühle miteinander vermahlen. Die erste Probe (M1) bestand dabei aus Sol-Gel- MgF_2 , welches mit Sol-Gel- TiO_2 gemischt wurde. Die anderen beiden Proben wurden durch die Mischung von kristallinem Magnesiumfluorid mit kristallinem Titandioxid erhalten. Dabei wurde in Probe M2 die Rutil-Modifikation und in Probe M3 die Anatas-Modifikation des Titandioxids verwendet. Die Vergleichsprobe M4 wurde durch manuelles Vermahlen von Sol-Gel- TiO_2 und Sol-Gel- MgF_2 im Mörser erhalten. Die Diffraktogramme der durch Mahlung erhaltenen Pulver sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Im Diffraktogramm der Probe M1 wurden ausschließlich Reflexe erhalten, die entweder Magnesiumfluorid oder Rutil zugeordnet werden konnten. Da die auftretenden Reflexe sehr große Linienbreiten aufweisen, war eine genaue Zuordnung der Reflexe zu einer Phase nur schwer möglich. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass in der Probe *nano*-Magnesiumfluorid neben Rutil oder amorphem Titandioxid vorlag. Das Diffraktogramm

der Probe M2 hingegen weist relativ schmale Reflexe auf, die Rutil-Titandioxid zugeordnet werden konnten. Bei genauerer Betrachtung fiel allerdings auf, dass die Reflexe an der Basis verbreitert waren. Dies lässt darauf schließen, dass in dieser Probe neben Rutil-TiO₂ (mit vergleichsweise großen Kristalliten) auch *nano*-Magnesiumfluorid vorlag. Die geringen Reflexbreiten der Rutil-Signale lassen sich durch die hohe Kristallinität des eingesetzten Rutils erklären. Während des Mahlens verringerte sich diese zwar, jedoch blieben vergleichsweise große Kristallite erhalten. Im Diffraktogramm der Probe M3 konnten Reflexe der Ausgangsverbindungen Magnesiumfluorid und Anatas identifiziert werden. Zudem wurde ein breiter Reflex bei 31° beobachtet. Dieser konnte der Hochdruckmodifikation TiO₂-II^[67] zugeordnet werden. Diese Modifikation des Titandioxids (*pdf*:21-1236) kristallisiert in der orthorhombischen α -PbO₂-Struktur (Raumgruppe Pbcn). Die Darstellung dieser Hochdruckmodifikation durch mechanochemische Synthese wurde bereits in der Literatur beschrieben^[119–121]. Für die Vergleichsprobe M4 wurden Reflexe von Anatas und Magnesiumfluorid erhalten. Aufgrund der höheren Calciniertemperatur wurden schmalere Reflexe bzw. größere Kristallite erhalten. Infolgedessen war eine Unterscheidung zwischen Reflexen von Magnesiumfluorid und Rutil besser möglich. Dabei konnten keine Hinweise für das Vorhandensein von Rutil gefunden werden.

Um das Spektrum an eingesetzten Synthesemethoden zu erweitern, wurden im Folgenden zwei Proben durch Mikrowellensynthese (20 bzw. 30 min bei 150°C) und eine Probe durch Behandlung im Autoklaven (150°C, 24 h) dargestellt. Das dabei gewählte MgF₂:TiO₂-Verhältnis betrug ebenfalls 1:2. In Abbildung 5.5 sind die Diffraktogramme der erhaltenen Xerogele dargestellt. Die Diffraktogramme der Mikrowellen-Proben weisen dabei lediglich breite Reflexe auf, die alle Rutil-Titandioxid oder Magnesiumfluorid zugeordnet wurden. Wie zuvor beschrieben ist davon auszugehen, dass die Reflexe durch Magnesiumfluorid hervorgerufen wurden, während das Titandioxid in amorpher Form vorlag. Die Synthese im Autoklaven führte zu schmaleren Reflexen im Diffraktogramm. Allerdings konnten die Reflexe bei 25, 38 und 48° eindeutig Anatas-Titandioxid zugeordnet werden. Alle weiteren Reflexe wurden durch MgF₂ oder Rutil-TiO₂ hervorgerufen.

Die Reflexbreiten der Signale der einzelnen Phasen sind vergleichbar groß, sodass angenommen werden kann, dass das Titandioxid nach der Synthese fast ausschließlich in der Anatas-

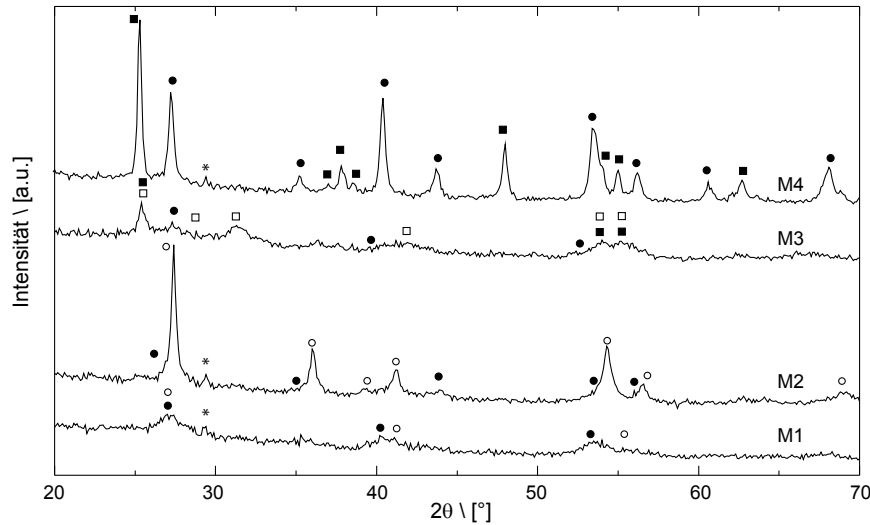


Abbildung 5.4: Röntgenpulverdiffraktogramme der durch Mahlung in der Planetenmühle erhaltenen Pulver aus Sol-Gel-Magnesiumfluorid und drei verschiedenen Titandioxid-Proben (Sol-Gel, Anatas, Rutil). (Zuordnung der Reflexe: ● Magnesiumfluorid, ○ Rutil, ■ Anatas, □ TiO_2 -II und * Probenträger)

Modifikation vorlag.

Bei Versuchen zur Reproduktion der Ergebnisse konnte ein interessanter Effekt beobachtet werden. Durch die Sol-Gel-Synthese wurde ein gemischtes MgF_2 : TiO_2 -Xerogel hergestellt. Ein Teil dieses Gemisches wurde unmittelbar nach der Synthese für vier Stunden bei $400^\circ C$ calciniert. Ein weiterer Teil desselben Pulvers wurde ungefähr sechs Monate später unter gleichen Bedingungen calciniert. Die Pulverdiffraktogramme der so behandelten Pulver sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Probe, die zum späteren Zeitpunkt calciniert wurde, Reflexe von Anatas im Diffraktogramm aufwies. Daraus konnte gefolgert werden, dass es während der Lagerung des Xerogels an Luft zu strukturellen Umorganisationen im Festkörper kam. Infolge der Umorganisation veränderte sich das Kristallisationsverhalten der Probe. Vergleichbare Beobachtungen konnten auch durch König *et al.* in Aluminiumfluorid-Alkogelen^[103] beobachtet werden. Anhand der durchgeführten Experimente zeigte sich, dass eine Induktion der Rutil-Struktur durch Magnesiumfluorid nur über die *in-situ*-Synthese von Titandioxid in einem Sol von *nano*-Magnesiumfluorid mit anschließender Calcinierung der Xerogele möglich war. Über alle anderen Synthesewege wur-

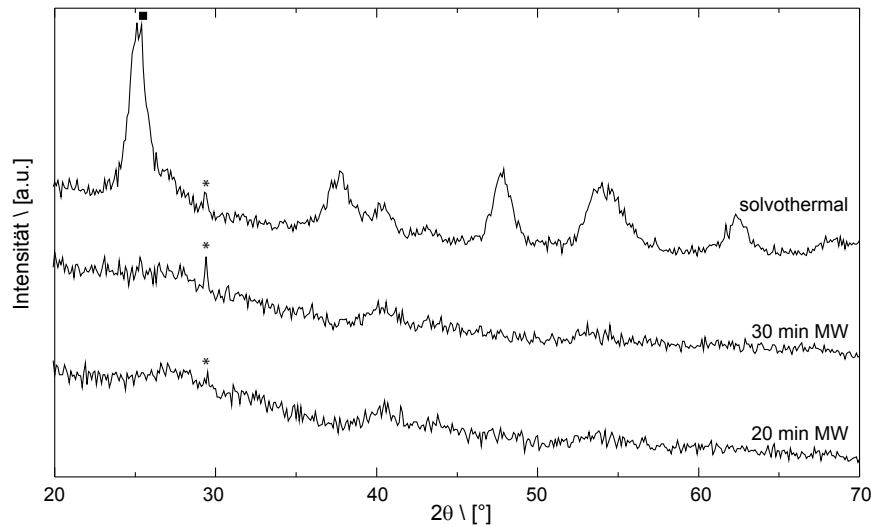


Abbildung 5.5: Röntgenpulverdiffraktogramme von Xerogelen aus Mikrowellen- und Solvothermal-synthesen. (*: Probenträger, ■: Anatas)

de entweder keine Kristallisation erreicht oder die Kristallisation der Anatas-Modifikation beobachtet.

5.1.2 ^{19}F -MAS-NMR-Spektroskopie

In den zuvor durchgeführten Experimenten wurde der Effekt von Magnesiumfluorid auf die Kristallisation von Titandioxid untersucht. Im Folgenden sollte durch ^{19}F -MAS-NMR-Experimente an den Xerogelen überprüft werden, ob die beobachteten Effekte auch durch Unterschiede in den auftretenden, lokalen Strukturen der Pulver zu erklären sind.

In einer ersten Reihe von Messungen wurden die ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der Xerogele aus den mechanochemischen Synthesen aufgenommen und in Abbildung 5.7 miteinander verglichen. Teil A der Abbildung zeigt dabei die zentralen Bereiche der einzelnen Spektren (Intensitäten wurden normiert), in denen jeweils ein breites Festkörpersignal mit einer chemischen Verschiebung von -198 ppm erhalten wurde. Dieses Signal steht für Fluor in der Rutil-Struktur des Magnesiumfluorids. Der Vergleich der drei Spektren zeigt nur minimale Unterschiede in den Linienformen. Die Übersichtsspektren dieser drei Proben sind hier nicht gezeigt, wiesen aber für die Proben mit den kristallinen Ausgangsstoffen (Proben M2 und M3) keine weiteren Signale auf. Das Spektrum der Probe M1, welche ausgehend von

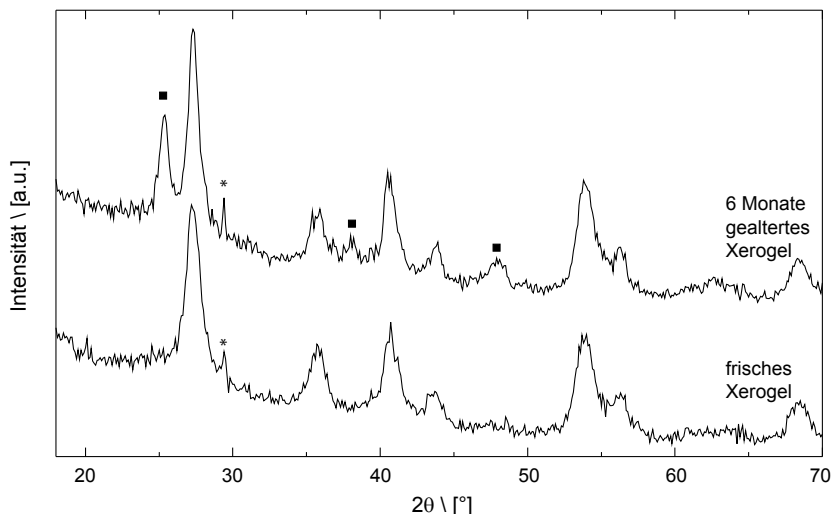


Abbildung 5.6: Röntgenpulverdiffraktogramme von über die Sol-Gel-Synthese erhaltenen Xerogelen, die nach unterschiedlich langen Alterungszeiten calciniert wurden. (*: Probenträger, ■: Anatase)

den Xerogelen synthetisiert wurde, zeigte noch eine weitere Resonanz bei -123 ppm. Diese wurde durch Kaliumfluorid^[122] hervorgerufen, welches als Verunreinigung bei der Synthese des Magnesiumfluorid-Sols durch die Reaktion von Fluorwasserstoff mit dem Glas des Reaktionsgefäßes entstand. Weiterhin wurde eine Schulter bei -176 ppm und ein breites Signal bei -156 ppm erhalten. Beide Signale deuten auf die Existenz von Fluor in einer MgF_2 -ähnlichen Koordination mit hohem Sauerstoffanteil hin. In Abbildung 5.7 B sind die durch Rotor-synchrone *spin-echo*-Experimente ($L0 = 20$) erhaltenen Spektren dieser Proben dargestellt. Prinzipiell sind sich die Spektren untereinander sehr ähnlich. In allen drei Spektren wurden breite Resonanzen mit Maxima bei -185, -161, -115 und -96 ppm erhalten. Zudem traten im Spektrum der Probe M1 relativ schmale Signale bei -145, -123 und -82 ppm auf. Die Resonanz bei -123 ppm, welche die größte Amplitude dieser drei Signale besitzt, kann wie zuvor beschrieben Kaliumfluorid zugeordnet werden. Für die anderen beiden schmalen Signale ist ebenfalls davon auszugehen, dass diese durch Verunreinigungen hervorgerufen werden. Da diese Signale nicht in den Übersichtsspektren zu beobachten waren, kann ihr Anteil an der Gesamtprobe als sehr gering angenommen werden. Für alle drei der schmalen Signale kann festgehalten werden, dass deren Spin-Spin-Relaxation langsamer abläuft als

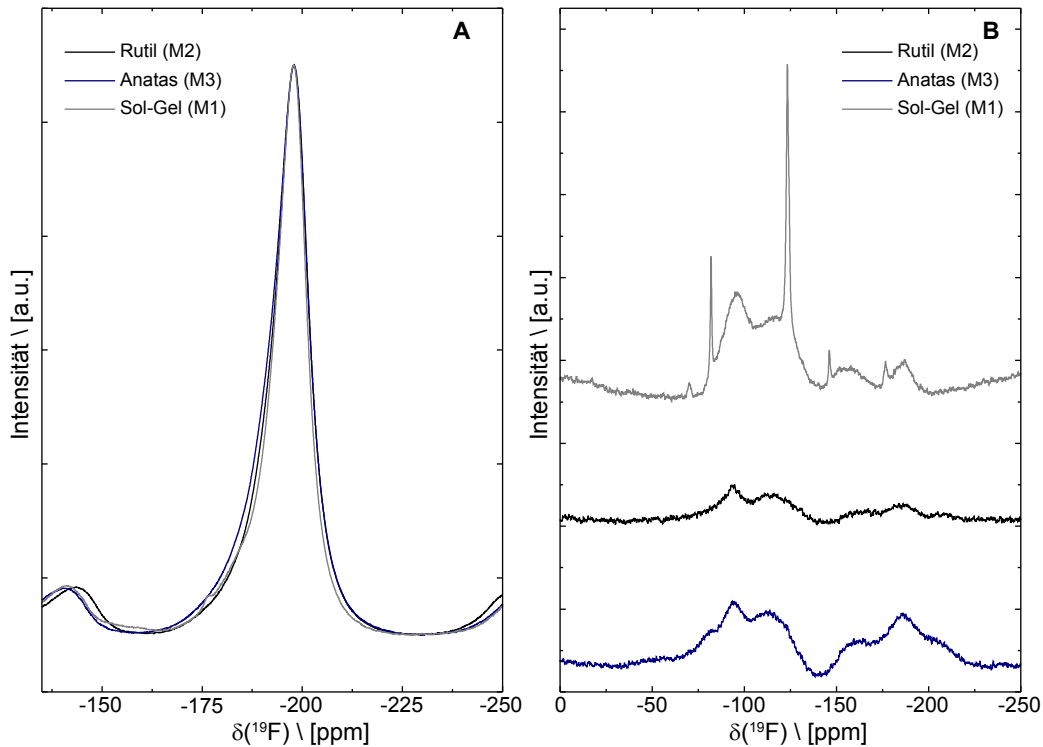


Abbildung 5.7: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der durch Mechanochemie erhaltenen $\text{MgF}_2:\text{TiO}_2$ Pulver. A: zentraler Bereich der Spektren (Intensität normiert auf 1), B: Spektren der Rotor-synchronen *spin-echo*-Experimente mit $L_0 = 20$, zentraler Bereich.

im *nano*-Magnesiumfluorid. Das breite Signal bei -185 ppm kann Fluor in einer chemischen Umgebung, die vergleichbar mit Magnesiumfluorid ist, zugeordnet werden^[39]. Dabei besitzt das Fluor drei Magnesiumionen als nächste Nachbarn ($[\text{FMg}_3]$) und einen erhöhten Anteil an Sauerstoff in der zweiten Koordinationssphäre. Eine chemische Umgebung der Form $[\text{FMg}_6]$ ist ursächlich für die Resonanz mit dem Maximum bei -161 ppm. Dabei ist die Koordination des Magnesiums MgO-artig, d.h. es liegt ein hoher Anteil an Magnesium in der ersten und ein hoher Anteil an Sauerstoff in der zweiten Koordinationssphäre um das Fluor vor. Das Signal bei -96 ppm liegt außerhalb des von Scholz *et al.*^[39] beschriebenen Bereiches. Demnach muss diese Resonanz durch eine chemische Umgebung verursacht werden, die weder mit Magnesiumfluorid noch mit Magnesiumoxid vergleichbar ist. Es ist vorstellbar, dass dieses Signal durch Fluor mit einem hohen Anteil an Sauerstoff in der zweiten Koordinationssphäre

re und gleichzeitiger Anwesenheit eines weiteren Kations hervorgerufen wird. Das Vorliegen von Titandioxid in dieser Probe erlaubt diese Annahme. So kann das Vorhandensein des Oxids zum Einen den hohen Anteil an Sauerstoff erklären als auch die Existenz eines weiteren Kations, in diesem Fall Ti^{4+} . Dieser Argumentation folgend kann das breite Signal bei -96 ppm Fluor-Spezies an den Phasengrenzen von Magnesiumfluorid und Titandioxid zugeordnet werden. Dieses Signal wurde in allen drei Proben detektiert und deutet darauf hin, dass in allen Proben Magnesiumfluorid-Titandioxid-Grenzflächen existierten.

In der Abbildung 5.8 sind die ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von gemischten $MgF_2:TiO_2$ Xero-

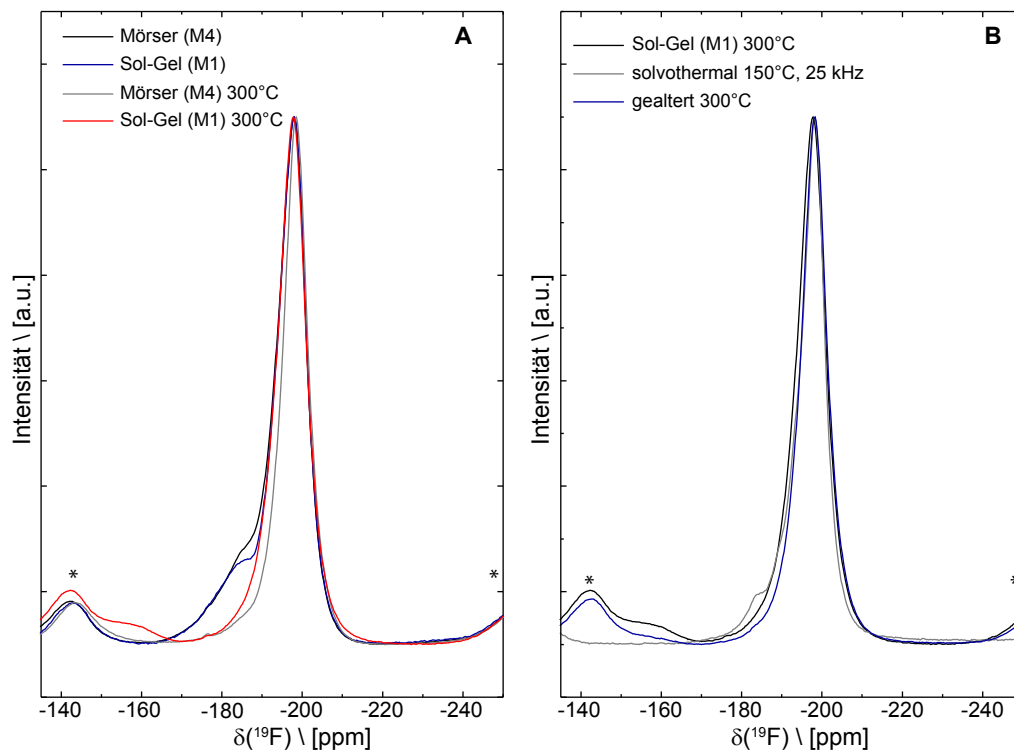


Abbildung 5.8: Vergleich der ^{19}F -MAS-NMR-Spektren verschiedener $MgF_2:TiO_2$ Pulver (Intensität aller Spektren normiert auf 1). A: Zentrale Signale von unbehandelten und calcinierten Pulvern, die durch Sol-Gel-Synthese und durch manuelles Mahlen im Mörser erhalten wurden. B: Zentrale Signale von thermisch unterschiedlich behandelten Pulvern.

gelen gezeigt, die auf unterschiedliche Weise präpariert wurden. In Teil A dieser Abbildung sind die Spektren der Proben M1 und M4 vor und nach der Calcinierung bei $300^\circ C$ einander

gegenüber gestellt. Die Spektren der uncalcinierten Proben wiesen dabei das für Fluor in Magnesiumfluorid typische Signal bei -198 ppm auf, welches jeweils eine breite Schulter mit einem Maximum bei ungefähr -181 ppm besaß. Zwischen beiden Spektren gab es lediglich geringe Unterschiede in den Amplituden der jeweiligen Schulter. Diese war in der Probe M4 (manuelle Vermahlung von Xerogelen) etwas stärker ausgeprägt. Der Vergleich dieser beiden Spektren mit denen, die nach der Calciniierung erhalten wurden, zeigt den Effekt der Calciniierung deutlich. So konnte in beiden Fällen eine Verminderung der Schulter beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass durch die thermische Behandlung die lokalen Strukturen des Fluors in der Probe denen des Fluors in Magnesiumfluorid ähnlicher wurden. Die geringste Linienbreite aller Spektren in dieser Abbildung wies die Probe M4 nach Calciniierung auf. Das sprach dafür, dass dieses Xerogel das am geringsten gestörte war. Das Spektrum der Probe M1 (Sol-Gel-Synthese) nach Calciniierung besaß zudem noch ein breites Signal bei ungefähr -160 ppm. Dieses deutet auf Magnesiumfluorid-ähnliche Strukturen mit hohen Sauerstoffanteilen hin. Ein weitestgehend identisches Spektrum konnte für das Xerogel erhalten werden, welches erst sechs Monate nach der Synthese (*via* Sol-Gel) calciniert wurde (s. Abb. 5.8 B). Diese beiden Spektren unterscheiden sich lediglich durch die Amplitude des Signals bei -160 ppm voneinander. Dabei trat dieses Signal im Spektrum der nach sechs Monaten calcinierten Probe weniger stark auf. Von dem durch Solvothormal-Synthese erhaltenen Xerogel wurde ebenfalls ein Spektrum aufgenommen, welches neben dem Signal von Fluor in Magnesiumfluorid keine weiteren Signale aufwies. Zusätzlich wurde lediglich eine Schulter mit einem Maximum bei -185 ppm detektiert.

5.1.3 Elektrochemische Eigenschaften

Titandioxid stellt ein interessantes Elektrodenmaterial für die Verwendung in Lithiumionen-Batterien (LIB) dar und wird seit ungefähr 20 Jahren intensiv untersucht. Dabei macht vor allem die hohe theoretische Kapazität ($336 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, entspricht Insertion von einem Lithium-Ion je Formeleinheit) und das geringe Potential des Redoxpaares $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ (bzgl. Li^+/Li) im Vergleich zu anderen Anodenmaterialien, die nicht auf Kohlenstoffverbindungen basieren, Titandioxid zu einem interessanten Anodenmaterial. Magnesiumfluorid hingegen ist ein

5 MgF_2 -Einfluss auf die Kristallisation von Verbindungen mit Rutil-Struktur

Isolator, der zur Verwendung als Elektrodenmaterial in LIB nicht geeignet ist. Mit den zuvor synthetisierten MgF_2/TiO_2 -Materialien wurden elektrochemische Experimente durchgeführt, um zu überprüfen, ob diese prinzipiell als Anodenmaterialien in LIB verwandt werden können.

Dazu wurde erneut ein Magnesiumfluorid-Sol dargestellt, mit zwei Äquivalenten (bezogen auf Magnesium) Titandioxid-Präkursor versetzt und dieser anschließend mit Wasser hydrolysiert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des durch Entfernung des Lösungsmittels gewonnenen Xerogels ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Es wurden ausschließlich Reflexe beobachtet, die entweder MgF_2 oder Rutil- TiO_2 zugeordnet werden konnten. Dieses Diffraktogramm wurde mittels Rietveld-Verfeinerung analysiert, um die Anteile an Magnesiumfluorid und Rutil zu bestimmen. Es wurden Kristallitgrößen von 10 nm für Magnesiumfluorid und 6 nm für Rutil berechnet. Das Verhältnis der beiden Phasen zueinander wurde mit 1:2 ermittelt. Dasselbe Verhältnis wurde durch ICP-MS-Experimente (Daten hier nicht gezeigt) bestimmt. Diese Ergebnisse bestätigen, dass in dem dargestellten Xerogel keine weitere kristalline Phase vorlag. Während der Rietveld-Verfeinerung wurde eine sehr große Unsicherheit für den isotropen thermischen Auslenkungsfaktor (B_{iso}) der Magnesiumposition im MgF_2 erhalten. Trotzdem wurde insgesamt eine sehr gute Qualität der Verfeinerung erreicht. Ein Erklärungsansatz für den großen Fehler könnte der Austausch von Titan gegen Magnesium im Rutil oder der Austausch von Magnesium gegen Titan im MgF_2 sein. Die Einführung dieser gemischten Phasen führte während der Verfeinerung ebenfalls zu Ergebnissen mit großen Unsicherheiten, sodass diese Möglichkeit unwahrscheinlich erscheint. Weiterhin könnten anisotrope thermische Auslenkungen aufgetreten sein. Für die Einführung von anisotropen Faktoren in die Verfeinerung war die Qualität der erhaltenen Daten bei diesen zwei Verbindungen mit relativ leichten Atomen, kleinen Kristallitgrößen und sehr ähnlichen Zellparametern nicht gut genug.

Weiterhin wurden TEM-Untersuchungen an diesem Xerogel durchgeführt (s. Abb. 5.10). In der Abbildung ist zu erkennen, dass in dem Xerogel Agglomerate von Partikeln mit Größen von 10 bis 15 nm vorlagen. Die Partikel weisen dabei keine bevorzugte Form auf. In den einzelnen Aufnahmen konnten keine Netzebenen beobachtet werden, es konnten allerdings Beugungsringe während der Elektronenbeugungsexperimente erhalten werden (s. Abb. 5.10 C), die das Vorliegen einer polykristallinen Probe anzeigen. Aufgrund der fehlenden Kalibrierung

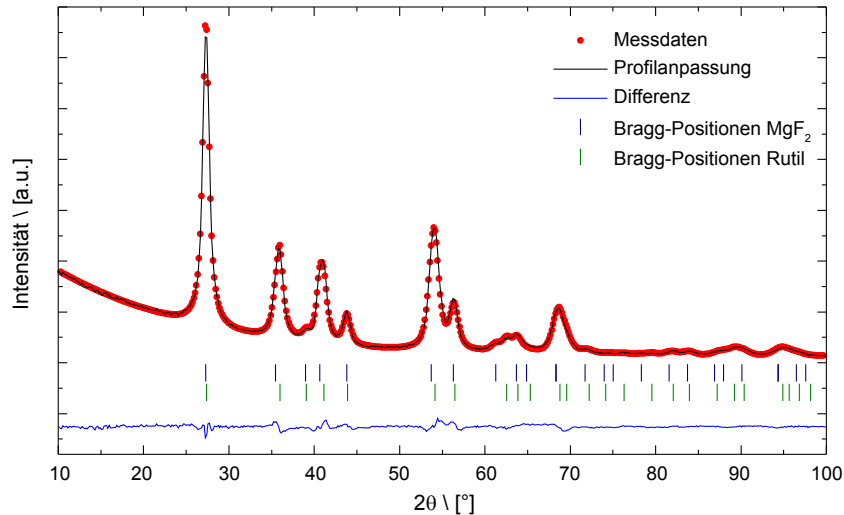


Abbildung 5.9: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms des $\text{TiO}_2\text{:MgF}_2$ -Xerogels. Die Bragg-Positionen von MgF_2 (blau) und Rutil (grün) sind als vertikale Balken angegeben. Die roten Kreise geben die Messdaten wieder. Die durchgezogene schwarze stellt die gefitteten Daten und die durchgezogene blaue Linie die Differenz zwischen Messdaten und gefitteten Daten dar.

des Maßstabes konnte keine Zuordnung des Beugungsmusters zu einer kristallinen Phase vorgenommen werden. Es wurden weiterhin EDX-Experimente zur Bestimmung des Ti:Mg-Verhältnisses an drei ausgewählten TEM-Aufnahmen durchgeführt. Dabei wurde in allen Fällen ein Verhältnis von ungefähr 2:1 erhalten, welches dem Verhältnis der eingesetzten Metallalkoxide entspricht (s. Abb. 7, S. 130).

Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Es wurden insgesamt 55 Messzyklen mit verschiedenen Entlade- bzw. Lade-Raten (1C, 2C, 5C, 10C und erneut 1C) durchgeführt, von denen jeweils elf mit gleicher Entlade-/Lade-Rate ausgeführt wurden. In Teil A dieser Abbildung sind jeweils die ersten Lade- und Entlade-Profile bei galvanostatischer Messung der einzelnen Lade-/Entlade-Raten aufgetragen. Die Form der Profile zeigt die Insertion von Lithium-Ionen in Rutil an. Übereinstimmend mit der Literatur wurden keine Hinweise auf eine Konversionsreaktion gefunden^[123,124]. In Abbildung 5.11 B sind die erhaltenen Kapazitäten in Abhängigkeit von der Zyklenzahl bei verschiedenen Entlade-/Lade-Raten gezeigt. Es zeigte sich, dass bei Raten von 1C Kapazitäten

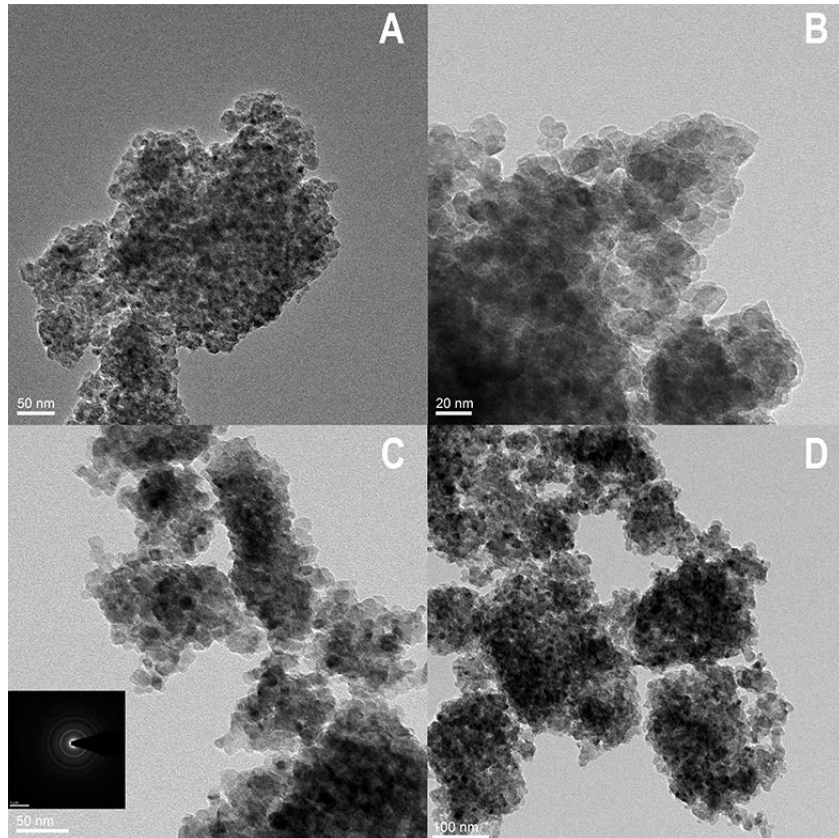


Abbildung 5.10: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen des TiO_2 : 50 mol% MgF_2 -Xerogels. Die Maßstäbe entsprechen 50 nm (A, C), 20 nm (B) und 100 nm (D).

von ungefähr $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten wurden. Bei größeren Raten betragen die Kapazitäten $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (2C), $105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (5C) und $80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (10C). Die Reduzierung der Raten auf den Anfangswert von 1C ergab eine Kapazität von $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Anhand der Kapazitäten bei Raten von 1C konnte eine Insertion von $0,48 \text{ Li}^+$ pro Formeleinheit TiO_2 berechnet werden. Aufgrund der sehr geringen Unterschiede zwischen den Entlade- und Lade-Kapazitäten kann eine hohe Effizienz des Materials festgestellt werden. Das Ansteigen der Kapazitäten innerhalb der einzelnen Reihen mit gleicher Entlade-/Lade-Rate ist durch die Elektrolytdiffusion begründet, die eine endliche Zeit benötigt. Die gestiegene Kapazität bei Rückkehr zu Raten von 1C lässt sich damit erklären, dass erst nach Durchlaufen der Zyklen 12 bis 44 eine maximale Benetzung der Partikel mit Elektrolyt erreicht wurde. Infolgedessen wur-

de die höchste Kapazität erst während der letzten Zyklen erreicht. Insgesamt kann für die hier durchgeführten Experimente festgehalten werden, dass die Verwendung des hier dargestellten TiO_2 :50 mol% MgF_2 -Xerogels als Anode in Lithium-Ionen-Batterien möglich ist. Die bestimmten Kapazitäten sind mit Literaturwerten aus aktuellen Studien^[123–129] vergleichbar. Dabei muss angemerkt werden, dass an dem hier untersuchten Material keinerlei Optimierung hinsichtlich des elektrochemischen Verhaltens durchgeführt wurde.

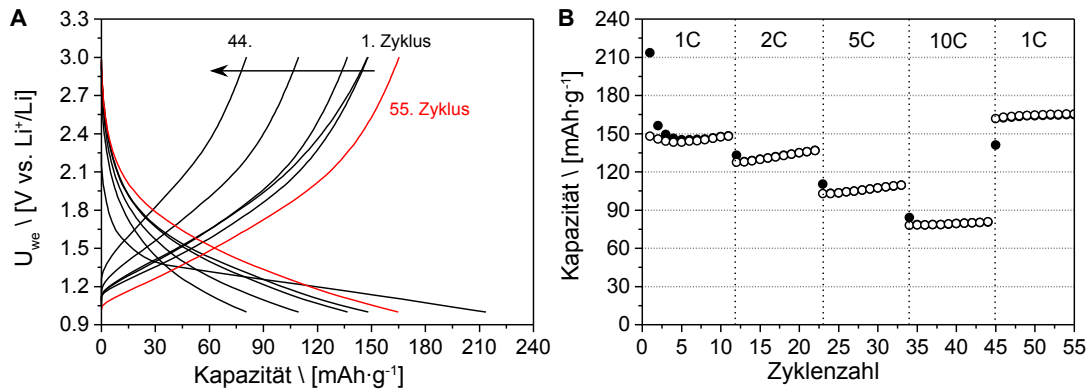


Abbildung 5.11: Graphische Darstellung der Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen des 50 mol% MgF_2 : TiO_2 -Xerogels. A: Lade- und Entlade-Profile bei galvanostatischer Messung und B: Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl bei verschiedenen Entlade-/Lade-Raten (●: Entladen, ○: Laden).

5.1.4 Fazit

Durch die Synthese von gemischten Magnesiumfluorid-Titandioxid-Solen konnte ab einem Magnesiumfluorid-Gehalt von 5 mol% die Kristallisation der Rutilstruktur in Titandioxid induziert werden. Bei kleineren MgF_2 -Anteilen wurde die Kristallisation von Anatas beobachtet. Zur Vertiefung des Verständnisses wurden vergleichbare Proben durch mechanochemische Synthesen, Mikrowellen- und Solvothermalsynthesen dargestellt. Alle alternativen Synthesewege führten dabei nicht zur Kristallisation von Titandioxid in Rutilstruktur. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die so dargestellten Rutil-basierten Materialien prinzipiell als Anodenmaterial in Lithiumionen-Batterien verwendet werden könnten.

5.2 Andere Verbindungen mit Rutil-Struktur

In den zuvor durchgeführten Experimenten konnte der Einfluss von Magnesiumfluorid auf die Kristallisation von Titandioxid gezeigt werden. Aufbauend auf diesen Versuchen wurde untersucht, ob sich die Beobachtungen auch auf andere Verbindungen, die in Rutil-Struktur kristallisieren, erweitern lassen. Zinkfluorid stellt eine weitere Verbindung dar, die über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese leicht zugänglich ist. Ein methanolisches Zinkfluorid-Sol wurde durch die Fluorolyse von wasserfreiem Zinkacetat in Methanol erhalten. Ein Teil dieses Sols wurde zur Verwendung als Vergleichsprobe in das Xerogel überführt. Der andere Teil wurde mit Titandioxid-Präkursor (Stoffmengenverhältnis $Zn:Ti = 1:1$) versetzt und danach hydrolysiert. Anschließend wurde durch Entfernung des Lösungsmittels ein Xerogel erhalten, welches bei $400^\circ C$ für vier Stunden calciniert wurde. Durch Röntgenbeugungsexperimente an den Xerogelen wurden die in Abbildung 5.12 gezeigten Diffraktogramme erhalten. Das Diffraktogramm der unbehandelten Probe wies keine Reflexe auf, sodass das erhaltene Zinkfluorid in amorpher Form vorlag. Das Diffraktogramm des gemischten Xerogels aus Zinkfluorid und Titandioxid zeigte eindeutig Reflexe von Zinkfluorid und der Anatas-Modifikation des Titandioxids. Als Ergebnis dieses Versuches kann festgehalten werden, dass Zinkfluorid auf diesem Weg nicht die Kristallisation in Rutilstruktur zu induzieren vermag.

Da die Zellparameter von Zinkfluorid deutlich von denen des Rutils abweichen, wurde nach alternativen Verbindungen gesucht. Dabei gelangte Nickel(II)-fluorid in den Fokus des Interesses, da dieses ebenfalls in Rutilstruktur kristallisiert, aber kleinere Zellparameter als Zinkfluorid (s. Tab. 2.1, S. 15) aufweist. Als großes Problem bei der Synthese von NiF_2 stellte sich dessen große Hygroskopie heraus. Allerdings besitzt nur das wasserfreie NiF_2 Rutil-Struktur, alle bekannten Hydrate kristallisieren in anderen Strukturen. Durch den hier gewählten Syntheseweg der Hydrolyse von TTIP mit Wasser, war es nicht möglich, wasserfreies Nickelfluorid zu erhalten. Eine Überprüfung des Einflusses auf Titandioxid war deshalb nicht möglich. Cobalt(II)-fluorid^[65] wäre ebenfalls als geeignete Verbindung in Betracht gekommen, allerdings ist auch dieses sehr hygroskopisch und deren Hydrate besitzen andere Kristallstrukturen.

In einer letzten Versuchsreihe wurde versucht, die Stishovit-Modifikation in Siliciumdioxid

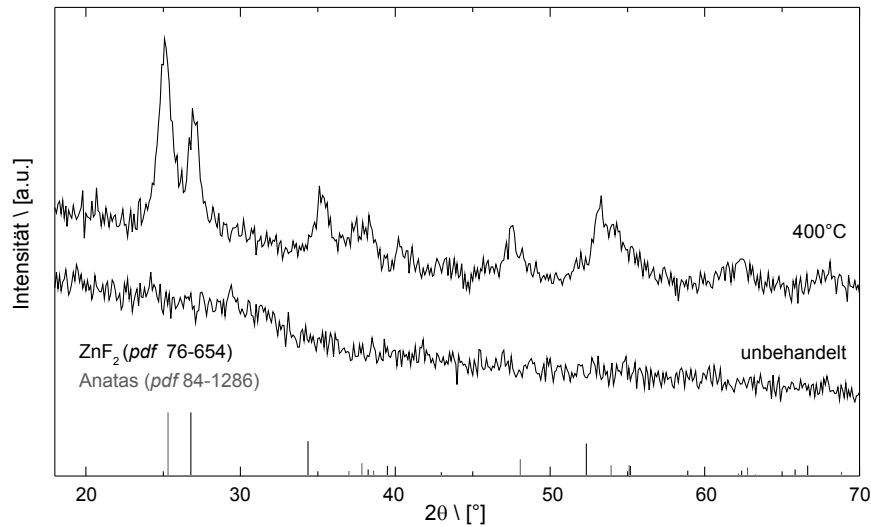


Abbildung 5.12: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{ZnF}_2:\text{TiO}_2$ -Xerogelen direkt nach der Synthese und nach Calcinierung bei 400°C .

durch Zusatz von Magnesiumfluorid zu induzieren. Wie aufgrund der deutlich unterschiedlichen Zellparameter (s. Tab. 2.1, S. 15) zu erwarten war, konnten nach Calcinierung bei 500 und 700°C in den Röntgenpulverdiffraktogrammen (s. Anhang, Abb. 8, S. 130) keine Reflexe von Stishovit und anderen kristallinen SiO_2 -Modifikationen erhalten werden. Nach Calcinierung bei 800°C wurden Reflexe des Magnesiumsilicatfluorids Norbergit ($\text{Mg}_3\text{SiO}_4\text{F}_2/\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgF}_2$, pdf: 71-2401) erhalten. Zusätzlich zu den stark unterschiedlichen Zellparametern muss festgehalten werden, dass Stishovit eine Hochdruckmodifikation darstellt, die synthetisch bei Drücken ab 9 GPa ^[81,130] erhalten werden kann. Eine Kristallisation bei Normaldruck und moderaten Calcinierungstemperaturen war deshalb nicht zu erwarten.

5.3 Mechanismus der Strukturinduktion

Für den hier untersuchten Effekt der Ausbildung einer bevorzugten kristallinen Phase gibt es in der Literatur weitere Beispiele. Das prominenteste und am meisten untersuchte System ist Aluminiumoxid. In Hinblick auf die Verwendung in Keramiken ist dabei die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Modifikation Korund aufgrund der hohen Sinterdichten und großen Härte ein technisch wichtiges Produkt. Das Ziel verschiedener Studien bestand in der Herabsetzung der Sin-

tertemperatur, wie sie in dieser Arbeit auch für die Bildung von Rutil erreicht wurde. Die prinzipiellen Strategien dies im Korund-System zu erreichen, bestanden und bestehen in der Verringerung der Korngröße durch die Verwendung von Nanomaterialien^[131], dem Zusatz von Impfkristallen und der Dotierung der Aluminiumoxid-Vorstufen mit Metallfluoriden oder Ionen, die oktaedrisch koordiniert werden. Die oktaedrische Koordination spielt deshalb eine Rolle, da Aluminium im Korund ebenfalls oktaedrisch koordiniert vorliegt. Für die Dotierung mit Eisen(III)-Ionen konnte gezeigt werden, dass sich deren Koordinationszahl während der verschiedenen Phasentransformationen bei der Korund-Bildung nicht veränderte und diese als Nukleationszentren für Korund wirkten^[132]. Ein vergleichbarer Effekt auf die Nukleation von TiO_2 mit oktaedrisch koordiniertem Ti^{4+} aus dem tetraedrisch koordinierten Ti^{4+} im TTIP^[133] könnte in Verbindung mit der Verwendung von Nanomaterialien eine Verringerung der Bildungstemperatur von TiO_2 erklären. Allerdings kann die Unterdrückung der Anatas-Bildung damit nicht erklärt werden, da das Ti^{4+} sowohl in der Anatas- als auch in der Rutil-Modifikation oktaedrisch koordiniert vorliegt. Beim Einsatz von Impfkristallen aus Materialien wie $\alpha-Fe_2O_3$ ^[134,135], $\alpha-Cr_2O_3$ ^[136] aber auch $\alpha-Al_2O_3$ ^[137] selbst wird die Wirkung auf die Aluminiumoxid-Vorläufer ebenfalls durch die hohe Ähnlichkeit der Kristallstrukturen untereinander erklärt. Yarbrough und Roy^[138] konnten zeigen, dass Korund epitaktisch auf $\alpha-Fe_2O_3$ -Impfkristallen aufwuchs. Die Dotierung mit verschiedenen Metallfluoriden wie $\alpha-AlF_3$ ^[139,140], ZnF_2 ^[139,140] und MgF_2 ^[139,141] führte ebenfalls zu einer signifikanten Verringerung der Sintertemperatur von Korund. Häufig wurde dabei die Bildung der gasförmigen Verbindung AlOF, die den Massentransport während der Phasentransformation beschleunigt, als Ursache für die Senkung der Sintertemperatur angesehen^[140,142]. Bei der Dotierung von Korundvorläufern mit MgF_2 konnten ¹⁹F-NMR-spektroskopisch Hinweise auf die Bildung von an Aluminiumoxid-Oberflächen gebundenem Fluor erhalten werden^[141]. Darauf aufbauend wurde die Bildung einer dünnen MgF_2 -Schicht auf den Korund-Kristalliten angenommen, infolgedessen die Sintertemperatur verringert wurde. Für ZnF_2 wurde die mögliche Bildung einer festen Lösung mit erhöhter Oxid-Ionen-Mobilität als Erklärung diskutiert^[140]. Für Magnesiumfluorid und Rutil ist die Bildung von festen Lösungen nicht bekannt. Von den aufgeführten Erklärungsansätzen, die für das Aluminiumoxid-System diskutiert werden, scheint das epitaktische Aufwachsen von Titandioxid auf Magnesiumfluorid die sinn-

vollste Erklärung zu sein. Magnesiumfluorid würde demnach als Impfkristall wirken und aufgrund der identischen Kristallstruktur mit sehr ähnlichen Zellparametern die Kristallisation von TiO_2 in Rutil-Struktur induzieren. Im Vergleich zum Korund-System wurden im Rutil-System geringfügig höhere Dotierungsgrade benötigt (5 mol% MgF_2 im Vergleich zu 2% Fe^{3+} oder Fe_2O_3 ^[138]). Bei der Betrachtung der Zellparameter der einzelnen Verbindungen fällt allerdings auf, dass die Parameter von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bzw. $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ungefähr 5% bzw. 4% größer sind als die von Korund. Für das Rutil-System werden sowohl für Magnesiumfluorid (1% für a und b; 3% für c) als auch für Zinkfluorid (2% für a und b; 6% für c) geringere Unterschiede der Zellparameter in Bezug zu Rutil erhalten. Somit ist nicht ersichtlich, warum ZnF_2 es nicht vermag die Rutil-Struktur zu induzieren.

Während der gesamten Experimente konnten keine Beweise für das Auftreten von TiOF_2 erhalten werden, obwohl dessen Existenz bekannt ist^[143]. In *spin-echo*-NMR-Experimenten wurden allerdings Signale erhalten, die Fluor in einer MgF_2 -ähnlichen Umgebung mit erhöhtem Sauerstoff-Anteil bei gleichzeitiger Nähe zu einem weiteren Kation zugeordnet wurden. Jedoch konnten diese Signale auch in Proben nachgewiesen werden, in denen Anatas vorlag. Ein detaillierter Vergleich dieses Signals in den verschiedenen Proben stellte sich als sehr schwierig heraus, da nur sehr geringe Intensitäten erhalten wurden. Die komplette Unterdrückung der Ausbildung der Anatas-Struktur war ein weiterer beobachteter Effekt bei Dotierung mit MgF_2 . Möglicherweise ist dieser Effekt vergleichbar zu den von Gebauer *et al.*^[144] beschriebenen amorphen Calciumcarbonat-Phasen (ACC Phasen), bei denen eine Nahordnung in der amorphen Phase auftritt, die der Fernordnung in den kristallinen Polymorphen entspricht. Auch für Calciumphosphat^[145] sind solche Pränukleationscluster bekannt. Im hier untersuchten System könnte also eine Vorprägung des amorphen Titandioxids angenommen werden, die durch das Impfen mit MgF_2 hervorgerufen wird. Infolgedessen könnte es zur Ausbildung der Rutil-Struktur kommen. Trotzdem spielt die Art der Synthese offensichtlich eine entscheidende Rolle bei der Induktion der Rutil-Struktur. Es kann angenommen werden, dass durch die Sol-Gel-Synthese eine sehr homogene Verteilung von MgF_2 und amorphem TiO_2 erreicht wurde. Mit dieser Annahme erscheint es allerdings auch möglich, dass über die verschiedenen anderen hier untersuchten Syntheserouten ebenfalls anteilig Rutil- TiO_2 gebildet wird. Da dies nicht der Fall war, müssen weitere Faktoren einen Einfluss haben. Sehr

wahrscheinlich kommt es bei der Zugabe des TTIPs zum MgF_2 zu Reaktionen von TTIP mit terminalem Fluor oder nicht umgesetzten Alkoxidgruppen im MgF_2 . Infolgedessen würden kovalente Anbindungen entstehen, die ein epitaktisches Wachstum erleichtern würden. In der Literatur wird bei Dotierung von TiO_2 mit verschiedenen Metall-Ionen oder Nichtmetallen in der überwiegenden Anzahl der Publikationen die Ausbildung von Anatas, Gemischen von Anatas und oder Gemischen von Anatas, Rutil und Brookit berichtet (siehe Ref. ^[61] und dort beschriebene Referenzen).

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Syntheseprotokoll entwickelt, das die Synthese von *nano*-Titan-dioxid in Rutil-Struktur bei lediglich $300^\circ C$ ermöglicht. Dabei wurde ein Titandioxid-Sol in Gegenwart eines Magnesiumfluorid-Sols dargestellt. Nach Überführen dieses gemischten Sols in das Xerogel konnte Rutil- TiO_2 bei vergleichsweise niedrigen Calciniertemperaturen erhalten werden. Arbeiten von Banfield und Zhang ^[66] zeigten, dass Anatas für Partikel kleiner 14 nm die stabilste Modifikation von Titandioxid ist. Die hier erhaltenen Röntgendiffraktogramme deuten nach Calciniertung bei $300^\circ C$ auf Kristallitgrößen von maximal 5 nm hin. Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Existenz von Rutil in den Titandioxid-Xerogelen ungewöhnlich. Um die Kristallisation von Rutil zu induzieren waren mindestens 5 mol% Magnesiumfluorid nötig. Eine Magnesiumfluorid-freie Titandioxid-Probe kristallisierte bei Calciniertung bei 300 und $400^\circ C$ ausschließlich in der Anatas-Modifikation. Die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil setzte ab Temperaturen von $500^\circ C$ ein und war auch nach Calciniertung bei $800^\circ C$ nicht abgeschlossen. Zum weiteren Verständnis des beobachteten Phänomens wurde versucht dieses durch alternative Synthesewege zu reproduzieren. Sowohl mechanochemische, Solvothermal- als auch Mikrowellen-Synthesen führten dabei nicht zur Ausbildung der Rutil-Modifikation. Der Versuch, die Rutil-Struktur durch das Vermahlen der separat hergestellten Xerogele von *nano*- MgF_2 und *nano*- TiO_2 zu induzieren, misslang ebenfalls. In ^{19}F -MAS-*spin-echo*-NMR-Experimenten konnte in verschiedenen Proben ein Signal bei ca. -92 ppm erhalten werden, dass Fluor in einer vorwiegend Sauerstoff-kordinierten lokalen Umgebung mit einem weiteren Kation in der dritten Koordinationsphäre zugeord-

net wurde. Es wird angenommen, dass dieses Signal durch Spezies an der Phasengrenze von MgF_2 und TiO_2 hervorgerufen wird. Es wurde weiterhin gezeigt, dass die getrockneten Xerogele einer Alterung unterliegen. Infolge der Alterung konnten in Xerogelen, die erst nach längerer Lagerung calciniert wurden, Anteile von Anatas nachgewiesen werden. Im Rahmen der durchgeführten Experimente konnte die Bildung des Magnesiumtitanats Geikielith (MgTiO_3) bei vergleichsweise geringen Temperaturen und Normaldruck beobachtet werden. Am Beispiel der Verwendung als Anodenmaterial für LIB wurde untersucht, ob die gemischten MgF_2 -Rutil-Xerogele vergleichbare Ergebnisse erzielen können wie in der Literatur beschriebene Rutil-Materialien. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass diese Materialien vergleichbare elektrochemische Eigenschaften wie Literatur-bekanntes Materialien besitzen und somit eine Verwendung derer als Anodenmaterial in LIB prinzipiell möglich ist.

Durch Verwendung von Zinkfluorid wurde untersucht, ob das bei Zusatz von Magnesiumfluorid beobachtete Verhalten auch bei anderen Komponenten mit Rutil-Struktur auftritt. In diesen Experimenten zeigte sich, dass ZnF_2 nicht die Kristallisation in Rutil-Struktur zu induzieren vermag. Die Ursache dafür besteht höchstwahrscheinlich in den größeren Zellparametern der Elementarzelle von ZnF_2 .

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit drei verschiedenen Themenschwerpunkten. Im ersten Teil werden mechanistische Untersuchungen der Fluorolyse von Magnesiummethoxid mit in Methanol gelöstem Fluorwasserstoff beschrieben. Die Anwendung der ^{19}F -NMR-Spektroskopie als analytische Methode lieferte Informationen über lokale Strukturen, die bestehende Erkenntnisse zu kristallinen Intermediaten, Partikelgrößen und Morphologien ergänzen. Dazu wurde die Reaktion und Alterung drei verschiedener Sole über einen Zeitraum von jeweils sechs Monaten mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen Fluorgehalten die in der Literatur beschriebene $[\text{Mg}_6\text{F}_2]$ -Dicuban-Einheit^[43] in der Reaktionsmischung auftritt und mit zunehmender Alterungszeit weiterreagiert. Weiterhin konnte in Übereinstimmung mit DLS-Experimenten das Auftreten von Agglomeraten durch das Auftreten eines sehr breiten Signals nachgewiesen und darüber hinaus die lokale Umgebung des Fluors in den Agglomeraten als eine gestörte MgF_2 -Umgebung in Rutil-Struktur beschrieben werden. Neben diesen Agglomeraten wurden bei hohen Fluorgehalten der Sole Signale von Fluor in MgF_2 -Nanopartikeln erhalten. Weiterhin wurde ein Signal erhalten, welches adsorbiertem, nicht umgesetztem Fluorwasserstoff zuzuordnen ist. Mit zunehmender Alterungszeit wurde ein Verschwinden dieses Signals beobachtet und demzufolge eine langsame Reaktion des Fluorwasserstoffs. Durch $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ -CP-FK-NMR-Experimente konnten immobilisierte Kohlenstoff-Spezies in den Solen nachgewiesen werden. Durch ^{19}F -NMR-MAS-Experimente an den Solen wurde der endgültige Nachweis erbracht, dass auch im Sol MgF_2 -Partikel vorliegen. Dies stellt die erstmalige Beschreibung von MAS-Experimenten an Dispersionen von Partikeln in einem Lösungsmittel, d.h. einem Sol, dar. Die Fluorolyse von wasserfreiem Magnesiumchlorid in Methanol und Ethanol wurde ebenfalls mechanistisch untersucht. Dabei kamen ebenfalls NMR-, sowie Röntgenbeugungstechniken zum Einsatz.

Beide Techniken ergaben einheitlich, dass während der Fluorolyse keine teilweise fluorierten Spezies auftreten. Stattdessen deuten alle Ergebnisse daraufhin, dass im Verlauf der Fluorolyse zu jeder Zeit Gemische von Magnesiumchlorid und Magnesiumfluorid vorliegen. In weiteren Untersuchungen zum Mechanismus der Fluorolyse, insbesondere der Fluorolyse des Magnesiummethoxids, würde die ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie eine interessante Methode darstellen um den Mechanismus auch in Hinsicht auf die lokalen Mg-Umgebungen aufzuklären. Allerdings ist die Durchführung von ^{25}Mg -NMR-Experimenten deutlich schwieriger. Ursachen dafür sind die für ^{25}Mg charakteristische große quadrupolare Verbreiterung, das geringe gyromagnetische Verhältnis und die geringe natürliche Häufigkeit. Infolgedessen gestalten sich bereits die ^{25}Mg -NMR-Messungen von gut geordneten Festkörpern als sehr schwierig und benötigen möglichst starke Magnetfelder bis zu 20 T. Das Auftreten von gestörten Nanopartikeln erschwert die Experimente zusätzlich. Eine weitere interessante Fragestellung für weitergehende Studien betrifft die adsorbierte Fluorwasserstoff-Spezies. Einerseits stellt sich die Frage nach der konkreten Zusammensetzung der Spezies und andererseits die Frage nach den Zentren an denen diese adsorbiert. Hier könnten durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen an den Solen eventuell Informationen gewonnen werden. Allerdings stellt die große Menge an Lösungsmittel eine Schwierigkeit für die Auswertung der Experimente dar. Es ist zu erwarten, dass das verwendete Methanol extrem breite Schwingungsbanden ergibt. Diese breiten Banden können das Gewinnen weiterer Informationen aus den Spektren erschweren, da sie die Schwingungsbanden der MgF_2 -Partikel überdecken.

Die Charakterisierung der Gelierung von MgF_2 -Solen und des Gel-Zustandes stellt eine weitere Thematik von Interesse dar. Durch die NMR-Spektroskopie mit verschiedenen Kernen als Sonden könnten auftretende lokale Strukturen identifiziert und somit ein besseres Verständnis der Gelierung erreicht werden. Vergleichbare Arbeiten am AlF_3 wurden bereits erfolgreich durchgeführt^[25]. Allerdings stellt sich auch hier die Frage inwieweit die ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie bei derart komplexen Systemen eingesetzt werden kann.

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich mit der Entwicklung von Syntheseprotokollen, die eine gezielte Veränderung der Größe der im Sol auftretenden Solpartikel oder ein Anwachsen der Kristallitgröße der im Xerogel vorliegenden Partikel zum Ziel hatten. Es gelang durch eine sequentielle Synthese MgF_2 -Sole darzustellen, in denen die Solpartikel im Vergleich zu

nicht-sequentiellen Synthesen größere hydrodynamische Durchmesser hatten. Die durchgeführten Experimente zeigten, dass die Strategie prinzipiell eine Veränderung der Partikelgrößen zulässt, eine genaue Einstellung von zuvor ausgewählten Größen konnte allerdings nicht erreicht werden. Die Charakterisierung mittels XRD und NMR-Spektroskopie zeigte, dass die erhaltenen Sole und Xerogele sich ansonsten nicht von denen aus klassischer Synthese erhaltenen unterscheiden. Mit dem Ziel, eine Vergrößerung der Kristallite in den Solen und Xerogelen zu erreichen, wurden drei weitere Strategien verfolgt. Bei der ersten wurde versucht bei Normalbedingungen durch Veränderung des Lösungsmittels(systems) eine Vergrößerung zu erzielen. Mit dieser Synthesestrategie konnte trotz der Vielzahl an verschiedenen Lösungsmitteln kein Anwachsen der Kristallitgröße beobachtet werden. Die anderen beiden Strategien wurden bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. So wurde ein geringes Anwachsen der Kristallitgröße in einem durch Fluorolyse von MgCl_2 erhaltenem MgF_2 -Sol durch Sieden unter Rückflußkühlung erreicht. Auf diesem Weg wurden die Kristallitgrößen von anfangs 3 nm auf 6 nm nach einer Behandlung von 50 h erhöht. Den letzten synthetischen Ansatz stellten Synthesen unter solvothermalen Bedingungen dar, durch die je nach Wahl der Parameter Kristallite mit Größen von bis zu 90 nm erhalten werden konnten. Es stellte sich heraus, dass die Wahl des Präkursors den größten Einfluss auf die final erhaltenen Kristallite hatte. Die größten Kristallite wurden bei Verwendung von *in-situ* dargestelltem $\text{Mg}(\text{OTFA})_2$ erhalten. Der Vergleich der erhaltenen Kristallitgrößen in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Präkursoren deutet darauf hin, dass weder die Säurestärke noch die Löslichkeit von MgF_2 in der zum Präkursor korrespondierenden Säure allein ausschlaggebend für die Größe der Kristallite ist. Vielmehr scheint es das Zusammenspiel dieser beiden Eigenschaften zu sein, welche die Kristallitgröße bestimmt. Um zukünftig eine bessere Kontrolle der Partikel- und Kristallitgrößen zu erhalten ist es von besonderer Bedeutung, die Nukleation während der Fluorolyse besser zu kontrollieren bzw. diese zu limitieren. Es wurde bereits zuvor durch Noack^[44] gezeigt, dass nach der Nukleationsphase kein Wachstum der Partikel mehr stattfindet. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von MgF_2 in Alkoholen erscheint es sehr schwierig die Nukleation zurückzudrängen. Nachdem durch solvothermale Synthesen verschiedene Kristallitgrößen erhalten werden konnten, sollten nun in weiterführenden Experimenten die Beschichtungseigenschaften der so erhaltenen Sole untersucht werden. Dazu

gehört zuerst die Überprüfung, ob diese Sole zum Beschichten von verschiedenen Substraten geeignet sind und dann die Charakterisierung der hergestellten Schichten. Insbesondere sind die optischen Eigenschaften, v.a. die Brechungsindices, mit Hilfe der Ellipsometrie zu bestimmen. Zudem sollte untersucht werden, ob das gezielte Einsetzen von Solen mit Solpartikeln unterschiedlicher Kristallitgrößen tatsächlich zur Erhöhung der Feststoffgehalte der Schichten führen kann. Die Herstellung von gemischten Beschichtungen z.B. aus CaF_2 und MgF_2 sollte versucht werden. Falls diese Experimente erfolgreich verlaufen sollten, sind daran anschließend die optischen und mechanischen Eigenschaften dieser Schichten zu bestimmen.

Im letzten Teil der Arbeit wurde der Einfluss von Sol-Gel- MgF_2 auf die Kristallisation von Sol-Gel- TiO_2 untersucht. Das entwickelte Syntheseprotokoll umfasste dabei die Synthese eines TiO_2 -Sols in Gegenwart eines zuvor dargestellten methanolischen Magnesiumfluorid-Sols. Für MgF_2 -Anteile von mindestens 5 mol% konnten in daraus erhaltenen Xerogelen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ausschließlich MgF_2 und Rutil- TiO_2 (Kristallitgröße < 5 nm) nach der Calcinierung nachgewiesen werden. Diese Beobachtung wurde bei vergleichsweise geringen Calcinierungstemperaturen ab 300°C gemacht. Interessant war weiterhin die Unterdrückung der Kristallisation der Anatas-Modifikation, die sonst bei Kristallitgrößen kleiner als 14 nm stabiler ist. In Vergleichsexperimenten ohne Zusatz von Magnesiumfluorid, wurde bei Calcinierungstemperaturen von 300°C phasenreines Anatas- TiO_2 erhalten. Des Weiteren wurden verschiedene andere Synthesewege (mechanochemische, Solvothermal- und Mikrowellen-Synthesen) zur Darstellung gemischter TiO_2 - MgF_2 -Systeme gewählt. Diese führten allerdings alle zu Pulvern, in denen die Anatas-Modifikation trotz Vorhandenseins von MgF_2 nachgewiesen werden konnte. Durch Untersuchungen mit der ^{19}F -MAS-*spin-echo*-NMR-Spektroskopie konnte in Proben aus verschiedenen Synthesewegen ein Signal erhalten werden, welches einer Fluor-Spezies an der Phasengrenze von TiO_2 und MgF_2 zugeordnet wurde. Eine Korrelation dieses Signals mit den auftretenden TiO_2 -Modifikationen war nicht möglich. Ein möglicher Mechanismus der Vermittlung der Kristallstruktur stellt ein epitaktisches Wachstum von Rutil- TiO_2 auf MgF_2 dar, der anteilig durch die Reaktion des TiO_2 -Präkursors mit terminalen Fluor-Positionen auf den MgF_2 -Solpartikeln begünstigt wird. Weiterhin könnte durch den Zusatz von MgF_2 eine Art Vorprägung des amorphen Xerogels analog zu den im Calciumcarbonat-System bekannten *prenucleation clusters*^[146] auftreten. Der

Einfluss der Unterschiede zwischen den Zellparametern der eingesetzten Verbindungen wurde ebenfalls untersucht. Die Verwendung von Zinkfluorid, welches größere Zellparameter als TiO_2 und MgF_2 besitzt, führte zur Ausbildung der Anatas-Modifikation. Die weitere Aufklärung der Strukturvermittlung sollte im Mittelpunkt weiterer Untersuchungen stehen. Dabei ist die Suche nach Hinweisen oder Belegen für das Auftreten von Grenzflächen zwischen den Phasen entscheidend. Weiterhin ist es dabei von Bedeutung, Vergleiche zwischen Proben mit und ohne Rutil- TiO_2 zu ziehen. Möglicherweise können hier über schwingungsspektroskopische Methoden Informationen gewonnen werden, insbesondere falls kovalente Bindungen zwischen den Phasen auftreten sollten. In SAXS-Experimenten^[147] konnte gezeigt werden, dass amorphes TiO_2 eine Nahordnung aufweist, die Anatas und Brookit ähnelt. Es wäre interessant, die in diesem Abschnitt dargestellten Proben mit Rutil- TiO_2 vor der Calcinierung (d.h. im amorphen Zustand) in analogen Experimenten zu vermessen und zu überprüfen, ob der Zusatz von MgF_2 diese Nahordnung verändert.

Bezugnehmend auf die am Anfang dieser Arbeit formulierten Zielstellungen konnten folgende Fortschritte erzielt werden:

- Es wurden weitere Einblicke in den Mechanismus der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von Magnesiumfluorid durch NMR-spektroskopische Untersuchungen, unter statischen Messbedingungen und MAS-Bedingungen, erhalten. Dadurch konnten die vorhandenen Erkenntnisse durch Informationen zu auftretenden lokalen Strukturen erweitert werden.
- Die gezielte Veränderung der Kristallitgröße wurde durch Solvothermalsynthesen erreicht. Weiterhin wurde eine sequentielle Synthese eingeführt, mit der die hydrodynamischen Durchmesser der Solpartikel vergrößert werden konnten.
- Durch die Sol-Gel-Synthese von gemischten $\text{TiO}_2:\text{MgF}_2$ -Systemen konnten bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen Rutil- TiO_2 -Partikel im Nanometerbereich erhalten werden, während die Ausbildung der Anatas-Modifikation unterdrückt wurde. Untersuchungen zum Mechanismus der Strukturinduktion deuten auf ein epitaktisches Wachstum von *nano*- TiO_2 auf *nano*- MgF_2 hin.

7 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die Syntheseprotokolle der durchgeführten Synthesen beschrieben. Weiterhin werden die eingesetzten Messgeräte und -parameter detailliert aufgelistet.

7.1 Synthesevorschriften

7.1.1 Allgemeines

Ein Großteil der nachfolgend beschriebenen Synthesen erfolgte unter Ausschluss von Feuchtigkeit und mit Argon-Schutzgasatmosphäre durch Anwendung bekannter Standard-Schlenk-Arbeitstechniken. Diese umfassten die Herstellung der HF-Lösungen, die Trocknung von Methanol und sämtliche Synthesen in denen $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ eingesetzt wurde, mit Ausnahme der Solvothermal-Synthesen. Die Synthesen ausgehend von Magnesiumchlorid erfolgten nicht unter Schutzgasatmosphäre. Die im Kapitel 4.2 beschriebenen Umsetzungen sowie alle Solvothermal-Synthesen (s. Kapitel 4.3.2) erfolgten in nicht getrockneten Lösungsmitteln ohne Schutzgasatmosphäre. Alle eingesetzten Chemikalien sind käuflich zu erwerben und wurden, sofern nicht explizit angegeben, ohne weitere Behandlung eingesetzt.

7.1.2 Herstellung von alkoholischen Fluorwasserstoff-Lösungen

In einer eisgekühlten PP-Flasche wurde das zuvor getrocknete Lösungsmittel (Methanol oder Ethanol) vorgelegt. In einem kontinuierlichen Argon-Gasstrom wurde Fluorwasserstoff in das Lösungsmittel geleitet. Die Aufbewahrung der erhaltenen Lösungen erfolgte unter Schutzgasatmosphäre bei 4°C. Die Konzentration der dargestellten Lösungen wurden mittels Titration mit verdünnter Natriumhydroxid-Lösung gegen Phenolphthalein bestimmt.

7.1.3 Trocknung von Methanol

Unter Rühren wurden Magnesiumhackspäne in industriell vorgetrocknetem Methanol unter Gasentwicklung aufgelöst. Die erhaltene Suspension wurde 24 Stunden lang unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Das so getrocknete Methanol wurde abdestilliert und über Molekularsieb (3 Å Porengröße) in einer Argon-Schutzgasatmosphäre bis zur Verwendung gelagert.

7.1.4 Magnesiummethoxid

Die Synthese von Magnesiummethoxid-Stammlösungen verschiedener Konzentrationen (0,1 M bis 0,5 M) erfolgte durch Suspension von Magnesiumhackspänen in wasserfreiem Methanol. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden lang gerührt und der Reaktionsrundkolben dabei in einem Wasserbad gekühlt. Unter Gasentwicklung lösten sich die Magnesiumspäne auf und eine klare bis schwach getrübe Lösung wurde erhalten.

7.1.5 Magnesiumfluorid-Sole aus $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$

In einem ersten Schritt wurde die zuvor dargestellte $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ -Lösung unter Rühren in einem Schlenkgefäß vorgelegt und gegebenenfalls mit trockenem Methanol verdünnt. Anschließend wurden 2 Äq. (bezogen auf Mg) einer methanolischen Fluorwasserstoff-Lösung unter Rühren langsam zugegeben. In Folge der Fluorolyse stieg die Viskosität der Reaktionsmischung an und eine Trübung setzte ein. In Abhängigkeit von der Konzentration des Sols und der Ansatzgröße verringerten sich die Viskosität und Trübung langsam wieder. Nach abgeschlossener Alterung wurden transparente, farblose Sole erhalten.

Stufenweise Fluorierung von Magnesiummethoxid

Die einzelnen Reaktionsmischungen für die L-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (siehe Kapitel 3.1.1) wurden durch die Umsetzung einer methanolischen Lösung von Magnesiummethoxid (30 mL, 6 mmol, 0,2 M) mit insgesamt elf Portionen wasserfreier, methanolischer Fluorwasserstoff-Lösung (jeweils 0,1 mL, 1 mmol, 13,2 M) vorgenommen. Vor jedem weiteren Zusatz von Fluorwasserstoff-Lösung wurde ein ^{19}F -L-NMR-Spektrum aufgenommen. Für

Mg:F- Verhältnisse zwischen 1:0,4 und 1:1,5 wurden sichtbar trübe Reaktionsmischungen erhalten.

7.1.6 Magnesiumfluorid-Sole aus MgCl_2

In 30 mL des gewählten Lösungsmittels wurden 580 mg (6 mmol) wasserfreies Magnesiumchlorid suspendiert. Unter Rühren wurden 0,78 mL (12 mmol) einer 15,6 M methanolischen HF-Lösung zugegeben. Die so dargestellten Reaktionsmischungen wurden erst trüb und klar im Verlauf der Alterung wieder auf. Je nach Lösungsmittel wurden klare Sole oder mehr oder weniger stark getrübe Suspensionen erhalten.

Stufenweise Fluorierung von Magnesiumchlorid

Für die mechanistischen Untersuchungen mittels L-NMR-Spektroskopie wurde jeweils 1,0 g (10 mmol, 1 Äq.) wasserfreies Magnesiumchlorid in 50 mL Ethanol oder 50 mL trockenem Methanol gelöst. Die Fluorolyse erfolgte in Schritten von 0,2 Äq. Fluorwasserstoff. In Ethanol wurden dazu je Schritt 0,11 mL einer 18,25 M ethanolischen HF-Lösung und in Methanol 0,1 mL einer 19,3 M methanolischen HF-Lösung zugesetzt. Zwischen den einzelnen Fluorierungsschritten wurden die Mischungen für jeweils 14 h gerührt.

Die Synthese der drei mit XRD untersuchten Proben (s. Abb. 3.17) erfolgte durch Lösen von jeweils 600 mg (6 mmol) wasserfreiem MgCl_2 in je 25 mL Ethanol. Anschließend erfolgte die Fluorolyse durch Zugabe von 0,16 mL (3 mmol, 0,5 Äq.), 0,32 mL (6 mmol, 1,0 Äq.) bzw. 0,48 mL (9 mmol, 1,5 Äq.) einer 19,3 M methanolischen HF-Lösung.

Es wurden ausschließlich klare, transparente Sole erhalten.

7.1.7 Solvothermal-Synthesen

Die Solvothermal-Synthesen von Magnesiumfluorid-Solen erfolgten in Edelstahl-Autoklaven, die durch die Feinmechanische Werkstatt des Instituts für Chemie angefertigt wurden. Diese besaßen einen PTFE-Einsatz, der ebenfalls in der Institutswerkstatt hergestellt wurde, mit einem ungefähren Volumen von 20 mL. In allen Synthesen wurde jeweils ein Gesamtvolumen von 10 mL Probe eingesetzt. Nach Herstellung der Präkursor-Lösung wurde methanolische

Tabelle 7.1: Solvothermal: Übersicht Präkursormengen

Präkursor	Masse Präkursor [mg]
MgCl ₂	286
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	610
MgBr ₂ · 6 H ₂ O	877
Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	771
Mg(OAc) ₂	427
Mg(OOCH) ₂ · 2 H ₂ O	452

HF-Lösung zugesetzt und die Autoklaven unmittelbar zusammengesetzt, fest verschlossen und in einen „Memmert ULE 400“ Wärmeschrank gestellt. Die Autoklaven wurden bei unterschiedlichen Temperaturen für unterschiedliche Reaktionszeiten im Ofen belassen und unmittelbar nach Abschluss der Reaktion aus dem Wärmeschrank genommen. Anschließend wurden die Autoklaven zum Abkühlen auf Raumtemperatur in einen Abzug gestellt.

In allen Synthesen betrug die Konzentration 0,3 M bezogen auf den Mg-Gehalt im Präkursor. Die dazu verwendeten Mengen der einzelnen festen Präkursoren sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. In diesen Fällen erfolgte die Fluorolyse durch Zugabe von 0,32 mL (6 mmol, 18,55 M) einer methanolischen HF-Lösung. Alle Synthesen ausgehend von Magnesiummethoxid erfolgten durch Fluorolyse von 10 mL einer 0,3 M methanolischen Mg(OCH₃)₂-Lösung. Die *in-situ* Herstellung von Mg(OTFA)₂ erfolgte durch Zusatz von 5 mL TFA zu 5 mL einer 0,5 M Mg(OCH₃)₂-Lösung. Die Fluorolyse aller Proben wurde durch Zugabe von 0,32 mL HF-Lösung (6 mmol, 18,55 M in Methanol) durchgeführt.

Zwei Proben wurden unter Verwendung von gealterten MgF₂-Solen synthetisiert. Dabei wurden 10 mL eines 0,1 M Sols bzw. 5 mL eines 0,1 M Sols und 5 mL TFA eingesetzt und die so erhaltenen Proben im Autoklaven behandelt.

7.1.8 TiO₂:MgF₂-Systeme

Zur Synthese dieser gemischten Systeme wurde jeweils zuerst ein klares MgF₂-Sol nach o.g. Synthese ausgehend von Mg(OCH₃)₂ dargestellt. Anschließend wurde TTIP unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung trübte sich schwach. Nach Zugabe von 4 Äq. entionisiertem Wasser (bezogen auf TTIP) wurde eine stark getrübe Suspension erhalten. In

Tabelle 7.2: Übersicht der eingesetzten Menge an Reaktanden

Anteil MgF_2	n MgF_2 -Sol [mmol]	V (n) TTIP [mL (mmol)]	m (n) Wasser [g (mmol)]
1 mol%	0,2	6 (20)	1,5 (80)
5 mol%	1	6 (20)	1,5 (80)
10 mol%	2	6 (20)	1,5 (80)
15 mol%	3	6 (20)	1,5 (80)
20 mol%	4	6 (20)	1,5 (80)
25 mol%	5	6 (20)	1,5 (80)
33 mol%	7	6 (20)	1,5 (80)
50 mol%	10	6 (20)	1,5 (80)
100 mol%	10	3 (10)	0,75 (40)

Tabelle 7.2 sind alle auf diesem Weg dargestellten Proben und die eingesetzten Mengen der Reaktanden aufgeführt. Die Trocknung der Suspensionen durch Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum führte zu weißen Xerogelen.

7.1.9 TiO_2

Zu einer Mischung aus 100 mL Methanol und 1,44 g (80 mmol, 4 Äq.) Wasser wurden unter Rühren 6 mL (20 mmol) TTIP gegeben. Es wurde eine stark getrübbte Suspension erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels lag ein weißes Pulver vor.

7.1.10 $\text{TiO}_2\text{:ZnF}_2$ -Systeme

Ein transparentes Zinkfluorid-Sol wurde durch die Fluorolyse von in 50 mL wasserfreiem Methanol gelöstem Zinkacetat (1,84 g, 10 mmol) mit 0,9 mL (20 mmol) einer methanolischen HF-Lösung erhalten. Nachdem dieses Sol für 20 h gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von 3 mL (10 mmol) TTIP und anschließend 1,0 mL (56 mmol) entionisiertem Wasser. Durch Entfernung des Lösungsmittels wurde ein weißes Xerogel erhalten.

7.1.11 $\text{SiO}_2\text{:MgF}_2$ -Sol/Xerogel

Die Darstellung des MgF_2 -Sols erfolgte im Rahmen des T-Rex-Projektes durch die Firma Solvay Fluor. Dabei wurde $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ getrocknet (Restwassergehalt kleiner 0,1 Äq.),

7 Experimenteller Teil

in Ethanol gelöst und mit einer 10%-igen ethanolischen HF-Lösung fluoriert. Das Mg:F-Verhältnis im Sol betrug 1:1,74. Das so synthetisierte transparente Sol wurde mit 2,34 g (16 mmol, 1 Äq.) TEOS umgesetzt und ein klares Sol erhalten. Durch Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein weißes Xerogel erhalten. Teile dieses Xerogels wurden bei unterschiedlichen Temperaturen calciniert.

7.1.12 Darstellung der Xerogele

Zur Darstellung der Xerogele wurden die entsprechenden Lösungsmittel im Vakuum unter Rühren entfernt. Dabei wurden die Reaktionsmischungen schrittweise bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erwärmt. Die einzige Variation von diesem Protokoll wurde für die Probe aus 1-Octanol vorgenommen. Dabei wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der präzipitierte Feststoff anschließend bei 80°C im Trockenschrank für 16 h getrocknet.

7.1.13 Mikrowellensynthesen

Die Mikrowellensynthesen wurden in einer „Monowave 300“ der Firma Anton Paar durchgeführt. Die Proben wurden für 20 bzw. 30 min bei 150°C unter Rühren (600 rpm) behandelt. Die Aufheizrampe wurde mit 20°C festgelegt und die Leistung der Einstrahlung automatisch vom Gerät kontrolliert.

7.1.14 Mechanochemische Experimente

Die mechanochemischen Synthesen erfolgten in einer „Pulverisette P7 Premium Line“ der Firma Fritsch. Dabei wurden jeweils 266 mg (3 mmol) MgF_2 und 682 mg (6 mmol) TiO_2 eingesetzt. Im Versuch M1 wurden zuvor hergestellte Xerogele der Verbindungen eingesetzt. Die Synthesen M2 und M3 erfolgten unter Verwendung von kristallinem MgF_2 der Firma Acros und kristallinem TiO_2 der Firma Sigma-Aldrich (M2: Rutil; M3: Anatas). Die Mahlungen erfolgten jeweils mit 5 Kugeln bei 600 rpm, für vier Stunden (4 · 1 h, dazwischen 30 min Unterbrechung).

Die Probe M4 wurde durch manuelles, intensives Vermahlen von zuvor dargestellten MgF_2 - und TiO_2 -Xerogelen in einem Achat-Mörser dargestellt.

7.1.15 Calcinierung

Die Calcinierung der Proben erfolgte in offenen Platin-Tiegeln an Luft in einem Ofen vom Typ „Thermolyne 48000 Furnace“ der Firma Barnstead International. Nach vier Stunden Calcinierung wurden die Proben aus dem Ofen entnommen. Die Abkühlung der Proben erfolgte ebenfalls an Luft.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 Flüssig-NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -Flüssig-NMR-Spektren erfolgte durch die NMR-spektroskopische Abteilung des Instituts für Chemie. Die Durchführung der ^{19}F -NMR-Experimente ($\nu_{Larmor}(^{19}\text{F}) = 282.4 \text{ MHz}$) erfolgte an einem Bruker DPX 300-Spektrometer. Ein Bruker AV 400-Spektrometer wurde für die ^1H - ($\nu_{Larmor}(^1\text{H}) = 400,1 \text{ MHz}$) und ^{13}C -NMR-Untersuchungen ($\nu_{Larmor}(^{13}\text{C}) = 100,6 \text{ MHz}$) verwandt. Die Aufnahme aller Flüssig-NMR-Spektren erfolgte unter Verwendung von Standard-Messbedingungen für Pulslänge- und Relaxationszeiten. Die Spektren wurden gegen den in abgeschmolzenen *lock-in*-Röhrchen zugeetzten Standard C_6D_6 referenziert.

7.2.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Messungen aller Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 400 ($B_0 = 9,4 \text{ T}$) durchgeführt. Die Vermessung von Solen erfolgte fast ausschließlich unter statischen Bedingungen ($\nu_{rot} = 0 \text{ Hz}$) in einem 4 mm- ZrO_2 Rotor. Die Vermessung der Sole unter MAS-Bedingungen erfolgte nach Befüllen von verschließbaren PVC-*inserts*, die in die 4 mm Rotoren eingesetzt wurden. Die so präparierten Rotoren wurden dann bei Rotationsfrequenzen von bis zu 13 kHz vermessen.

Untergrundsignale des Probenkopfes konnten durch die Anwendung der „depth“-Pulsfolge^[148] erfolgreich unterdrückt werden. Die statischen $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ -*cross-polarisation*-Experimente wurden mit einer Kontaktzeit von 1 ms durchgeführt (Pulswiederholzeit 5 s, 10800 Einzelscans). In *spin-echo*-Experimenten wurde die „cjrsecho“ Pulssequenz mit variierenden Ro-

torperioden L0 angewandt.

Die ^{19}F -Resonanzen ($I(^{19}\text{F}) = 1/2$, $\nu_{Larmor}(^{19}\text{F}) = 376,4 \text{ MHz}$) der chemischen Verschiebung wurden gegen kristallines α -Aluminiumfluorid der Firma Aldrich als sekundären Standard gemessen und die chemische Verschiebung gegen Trichlorfluormethan angegeben. Für die ^1H -($I(^1\text{H}) = 1/2$, $\nu_{Larmor}(^1\text{H}) = 400,1 \text{ MHz}$) und die ^{13}C -NMR-Experimente ($I(^{13}\text{C}) = 1/2$, $\nu_{Larmor}(^{13}\text{C}) = 100,6 \text{ MHz}$) wurde Adamantan als sekundärer Standard verwendet und die chemische Verschiebung gegen Tetramethylsilan angegeben.

Die Simulation der ^{19}F -FK-NMR-Spektren erfolgte mit der Software „dmfit 2009“^[101].

7.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Aufzeichnung der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte mithilfe eines „XRD 3003 TT“ der Firma Seifert unter Verwendung von Kupfer-Strahlung ($\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$, Ni-Filter) und eines Szintillationsdetektors. Die Messungen wurden in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt, wobei die Probenträger zusätzlich rotiert wurden. Die Zuordnung der erhaltenen Reflexe wurde durch Vergleich mit bekannten kristallinen Verbindungen der JCPDS-ICCD-*pdf2*-Datenbank^[108] vorgenommen.

Die Vermessung der gemischten MgF_2 - TiO_2 -Probe (Stoffmengenverhältnis 1:2), deren elektrochemische Eigenschaften bestimmt wurden, erfolgte an einem „STOE Stadi MP“-Diffraktometer. Die Messung wurde in Transmission unter Verwendung von $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ Strahlung ($\lambda = 1,540560 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$) durchgeführt. Als Monochromator wurde ein $\text{Ge}(111)$ -Kristall verwendet. Die Detektion erfolgte durch einen „Mythen 1K“-Detektor der Firma Dectris.

7.2.4 Verfeinerung der Kristallstrukturen

Die Verfeinerungen der Kristallstrukturen wurden mithilfe der Software FullProf^[149] unter Anwendung der Rietveld-Methode durchgeführt. Ausgangspunkt für die Verfeinerung der experimentellen Daten stellten die in Tabelle 6 (s. S. 133) aufgeführten Referenzdaten aus der JCPDS-ICDD Datenbank dar. Die Verfeinerung erfolgte mit TCH pseudo-Voigt Funktionen. Die instrumentell bedingte Reflexverbreiterung wurde durch die Vermessung und

Verfeinerung eines Si-Standards berücksichtigt. Die dafür erhaltenen Parameter sind im Anhang (siehe S. 133) aufgeführt. Die Halbwertsbreiten (FWHM) der Reflexe bestanden aus Gauß- (H_G , Gleichung 7.1) und Lorenz-Funktionen (H_L , Gleichung 7.2) der nachfolgend ausgeführten Form.

$$H_G^2 = \left[U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2(\alpha_D) \right] \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (7.1)$$

$$H_L = [X + \xi D_{ST}(\alpha_D)] \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (7.2)$$

Die einzelnen Parameter der Gleichungen beschreiben die Spannung (U , α_D , X) und die Größe (Y) der Kristallite. Die Funktion $D_{ST}(\alpha_D)$ wurde durch Stephens^[150] beschrieben. Der Parameter ξ stellt einen Koeffizienten dar, der den Beitrag von Lorenz-Verteilungen zur Spannung der Kristallite simuliert. Weiterhin wurden harmonische kubische Funktionen zur Beschreibung des Untergrunds in den Diffraktogrammen genutzt.

7.2.5 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die DLS-Experimente zur Bestimmung der Hydrodynamischen Partikelgrößen wurden mit einem „Zetasizer Nano ZS“ der Firma Malvern durchgeführt. Die Vermessung der einzelnen Sole erfolgte dabei bei 25 °C in PMMA-Küvetten, die mit Licht eines He-Ne-Lasers ($\lambda = 633 \text{ nm}$, 4 mW) bestrahlt wurden. Das auftretende Streulicht wurde bei einem Streuwinkel von 173 ° detektiert. Diese Art der Detektion in Rückwärtsstreuung diente der Vermeidung von Mehrfachstreuung an den Solpartikeln. Teilweise wurden die Sole vor Vermessung filtriert (Typ: S450; 450 nm Nylonfilter, Carl Roth) um Staubpartikel oder größere Agglomerate zu entfernen, deren Streulicht das Streulicht der kleineren Partikel überdeckten. Dadurch konnten die Proben auf das Vorhandensein von kleinen Partikeln überprüft werden. Die Vermessung der Proben erfolgte im Regelfall in einer Reihe von drei Einzelmessreihen aus jeweils 10 bis 20 Einzelmessungen à 10 s. Die Einzelmessreihen wurden durch die Geräte-Software und deren integrierter Auswertungsalgorithmen ausgewertet und als Mittelwert angegeben. Die, für die Auswertung der DLS-Messungen benötigte, Viskosität wurde mit einem Kugelfall-

Microviskosimeter vom Typ „Viscometer AVMn“ der Firma Anton Paar bestimmt.

7.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Untersuchungen wurden an einem „CM 200“ der Firma Philips, unter Verwendung einer LaB₆-Kathode, bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden die erhaltenen Xerogele in Methanol suspendiert und für 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Danach wurden wenige Tropfen der Suspension auf ein TEM-Netz (Kohlefilm 300 mesh auf 3,05 mm Cu-Netzen) gegeben und dieses an Luft getrocknet.

7.2.7 Elektrochemische Experimente

Die Messungen der Lade-Entlade-Profile erfolgten mit einem Bio-Logic „VMP3“ Potentiostat/Galvanostat bei Raumtemperatur bei verschiedenen Lade- und Entladeraten (1 C bis 10 C) in einem Potentialbereich von 1,0 bis 3,0 V (vs. Li⁰/Li⁺). Dazu wurde eine Zweielektroden Zelle (EL-Cell GmbH) in einer Argon gefüllten Glovebox (MBraun) vorbereitet. Das synthetisierte TiO₂:MgF₂-Material wurde als Arbeitsanode mit Lithium-Folie (Alfa Aesar, 99,9%) als Gegen- und Referenzelektrode eingesetzt. Die Arbeitselektrode wurde durch Vermischen des TiO₂:MgF₂-Xerogels mit *carbon black* (Timcal, Super C) und Poly(vinylidendifluorid) (PVDF, Alfa Aesar) im Massenverhältnis 70:10:20 in N-Methylpyrrolidon (NMP, Alfa Aesar, >99%) hergestellt. Die erhaltene Paste wurde auf Aluminiumfolie verteilt, mit einer Walzenpresse gepresst und in Scheiben geschnitten. Die so hergestellten Scheiben wurden vor der Verwendung für 16 h bei 120°C in einem Büchi Glasofen im Vakuum getrocknet. Glasfaser-Filter der Firma Whatman wurden als Separator eingesetzt. Der eingesetzte Elektrolyt bestand aus 1M LiPF₆ (ABCR, 99,9% battery grade) in einem wasserfreien Gemisch aus Ethylencarbonat (ABCR, 99%), Propylencarbonat (ABCR, 99%) und Dimethylcarbonat (ABCR, 99%) im Volumenverhältnis von 1:1:1.

7.3 Verwendete Chemikalien

Tabelle 7.3: Auflistung der verwendeten Chemikalien, deren Hersteller und Spezifikationen, nach Aggregatzustand gruppiert.

Substanz	Hersteller	Reinheit/Spezifikation
Magnesium, Hackspäne	Chempur	99,5 %, 2-5 mm
Magnesiumacetat, wasserfrei	AppliChem	
Magnesiumbromid-Hexahydrat	Riedel-de-Haën	
Magnesiumchlorid, wasserfrei	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Magnesiumchlorid-Hexahydrat	Fluka	> 99,0 %
Magnesiumfluorid	Acros	85 % pure
Magnesiumformiat-Dihydrat	Fluka	p.a.
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	Sigma-Aldrich	98 %
Titandioxid, Anatas	Aldrich	99+ % 325 mesh, Anatas
Titandioxid, Rutil	Aldrich	99,99 %, Rutil
Argon	Air-Liquide	Ar 5.0
Fluorwasserstoff	Solvay	

7 Experimenteller Teil

Aceton	Fluka	PESTANAL
Acetonitril	Aldrich	HPLC grade
<i>n</i> -Butanol	unbekannt	
<i>s</i> -Butanol	ABCR	
<i>t</i> -Butanol	Riedel-de-Haën	
Cyclohexan	Fluka	
Dichlormethan	Fluka	
Dimethylcarbonat (Kap. 5.1.3)	ABCR	99 %
Dimethylcarbonat (Kap. 4.2)	Sigma	reagent plus
1,4-Dioxan	Acros	99,5 % stabilisiert
Ethanol	Roth	≥ 99,8 % ca. 1% MEK
Methanol	Sigma-Aldrich	≥ 99,6 %
Methoxy- <i>iso</i> -propanol	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %
1-Octanol	J.T. Baker	
Salpetersäure, konzentriert	J.T. Baker	
Salzsäure, konzentriert	J.T. Baker	
Tetraethyl- <i>ortho</i> -silicat	Aldrich	reagent grade
Tetrahydrofuran	Roth	99,9 %
Titantetra- <i>iso</i> -propoxid	ABCR	98 %
Toluol	Roth	
Trifluoressigsäure	Roth	≥ 99,9 %
Wasserstoffperoxid-Lösung	Sigma-Aldrich	30 wt% in H ₂ O

Zusätzliche Abbildungen

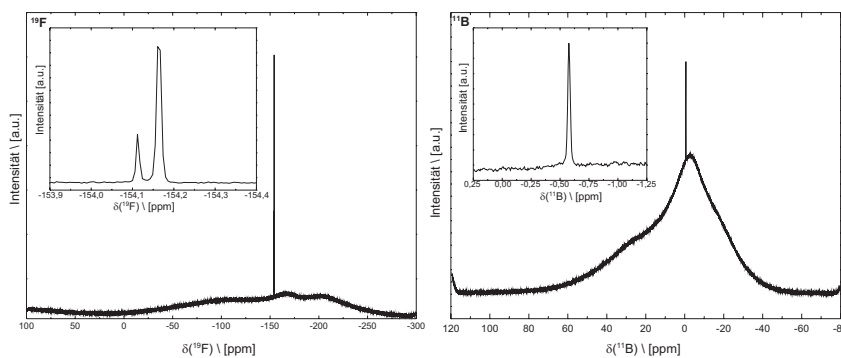


Abbildung 1: ^{19}F und ^{10}B -L-NMR-Spektrum einer methanolischen Lösung von KBF_4 (*insets*: jeweils Vergrößerung der erhaltenen Signale).

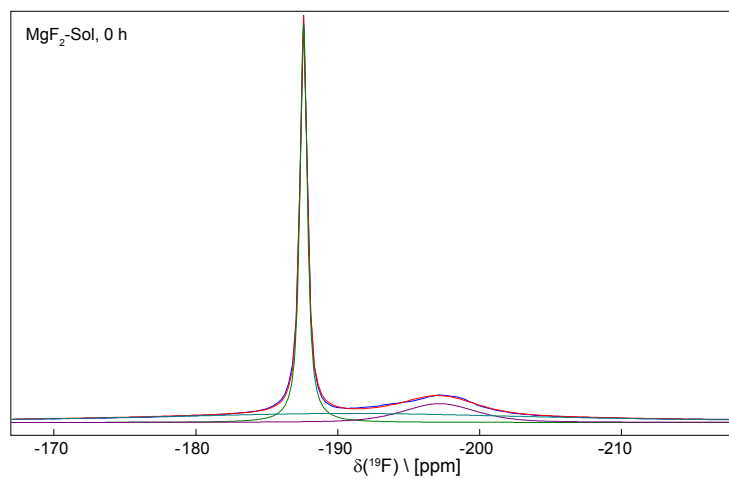


Abbildung 2: Simulation des statisch gemessenen ^{19}F -FK-NMR-Spektrums des methanolischen $\text{MgF}_2\text{-Sols}$ unmittelbar nach der Fluorolyse. (blaue Linie: gemessenes Spektrum; rote Linie: Summation der simulierten Linien)

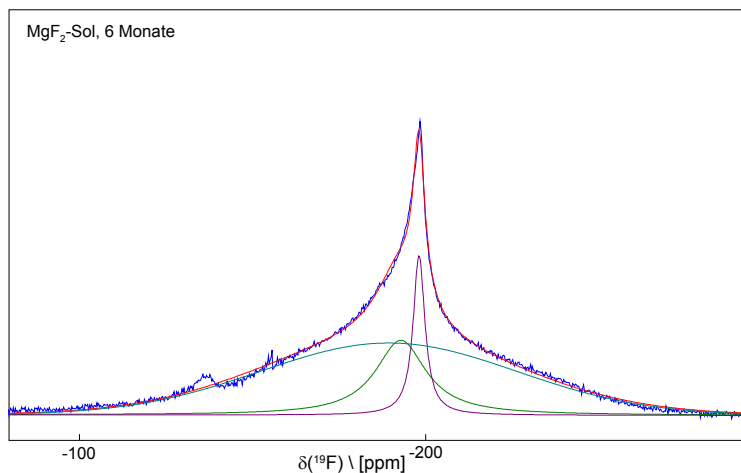


Abbildung 3: Simulation des statisch gemessenen ¹⁹F-FK-NMR-Spektrums des methanolischen MgF₂-Sols nach sechs Monaten Alterung. (blaue Linie: gemessenes Spektrum; rote Linie: Summation der simulierten Linien)

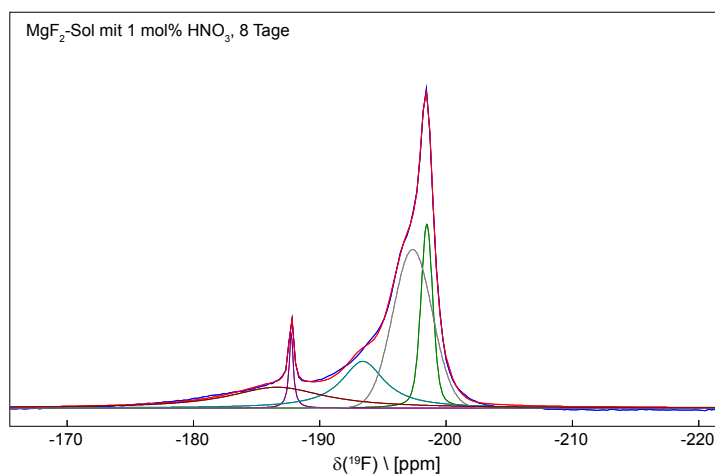


Abbildung 4: Simulation des statisch gemessenen ¹⁹F-FK-NMR-Spektrums des methanolischen MgF₂-Sols nach acht Tagen Alterung. (blaue Linie: gemessenes Spektrum; rote Linie: Summation der simulierten Linien)

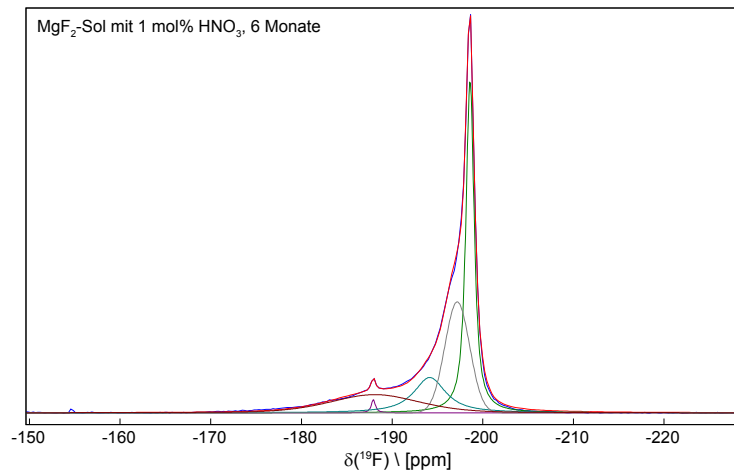


Abbildung 5: Simulation des statisch gemessenen ^{19}F -FK-NMR-Spektrums des methanolischen MgF_2 -Sols nach sechs Monaten Alterung. (blaue Linie: gemessenes Spektrum; rote Linie: Summation der simulierten Linien)

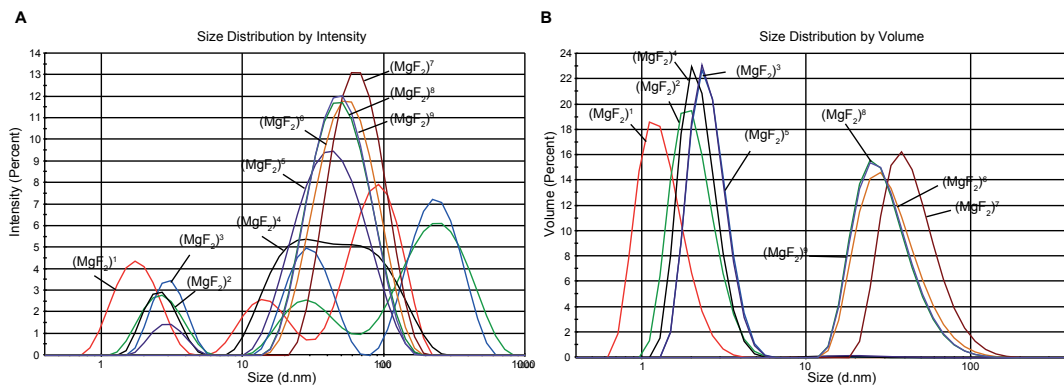


Abbildung 6: A: Intensitäts- und B: Volumengewichtete DLS-Größenverteilung der Probenreihe IV.

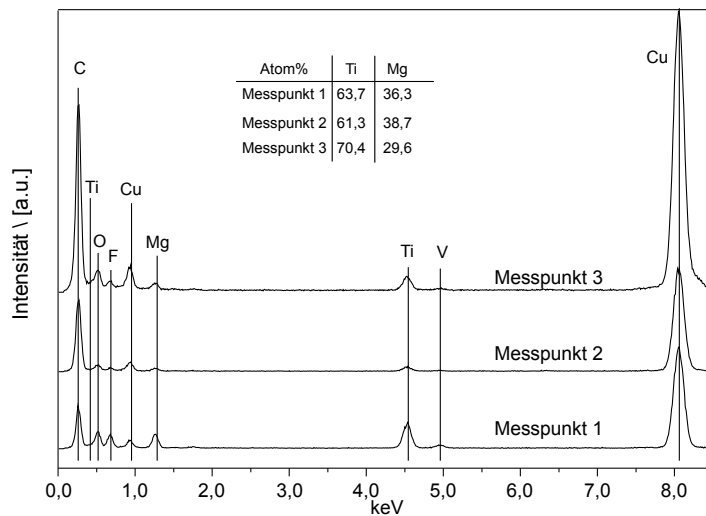


Abbildung 7: Durch EDX-Spektroskopie bestimmte Elementzusammensetzung an drei unterschiedlichen Punkten des 50 mol% MgF₂: TiO₂-Pulvers.

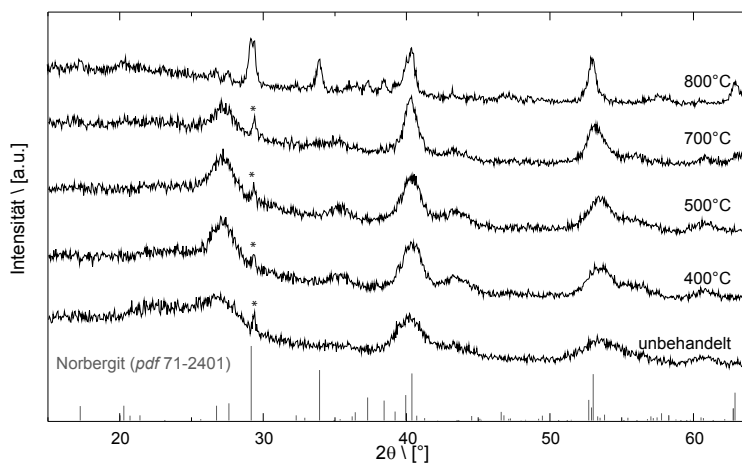


Abbildung 8: Röntgenpulverdiffraktogramme von MgF₂:SiO₂-Xerogelen direkt nach der Synthese und nach Calcinierung bei 400, 500, 700 und 800°C. Zum Vergleich sind die Reflexpositionen von Norbergit (Mg₃SiO₄F₂, pdf: 71-2401) angegeben.

Simulationen ausgewählter NMR-Spektren

Tabelle 4: Übersicht der Parameter der Simulationen ausgewählter ^{19}F -NMR-Spektren des MgF_2 -Sols (s. Kap. 3). G/L gibt das Gauß/Lorenz-Verhältnis der einzelnen Linien an.

MgF ₂ -Sol, 0 h				
$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	-187,59	-197,17	-190,67	
Zuordnung	HF _{ads}	MgF ₂	breit	
Amplitude [a.u.]	5211,73	245,31	116,48	
width [ppm]	0,62	6,07	35,12	
G/L	0,18	0,55	0	
Anteil in %	39,61	15,76	44,63	
MgF ₂ -Sol, 7 Tage				
$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	-186,38	-197,41	-178,00	-226,28
Zuordnung	HF _{ads}	MgF ₂	breit 1	breit 2
Amplitude [a.u.]	77,69	52,76	76,01	30,64
width [ppm]	1,75	7,61	67,11	42,76
G/L	0	0	0,24	1,00
Anteil in %	2,28	6,68	76,18	14,86
MgF ₂ -Sol, 6 Monate				
$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]		-198,09	-192,81	-189,35
Zuordnung		MgF ₂	breit 1	breit 2
Amplitude [a.u.]		125,66	58,94	56,77
width [ppm]		4,11	17,76	87,48
G/L		0	0,00	0,98
Anteil in %		10,49	20,40	69,11

Simulationen ausgewählter NMR-Spektren

Tabelle 5: Übersicht der Parameter der Simulationen ausgewählter ^{19}F -NMR-Spektren des $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3\text{-Sols}$ (s. Kap. 3). G/L gibt das Gauß/Lorenz-Verhältnis der einzelnen Linien an.

MgF ₂ -HNO ₃ -Sol, 0 h						
$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	-187,70	-197,38	-189,22	-193,52		
Zuordnung	HF _{ads}	MgF ₂	breit 1	breit 2		
Amplitude [a.u.]	623,45	492,56	154,04	128,39		
width [ppm]	0,86	4,31	19,37	4,06		
G/L	0,0	0,58	0,0	0,58		
Anteil in %	5,87	32,74	53,32	8,06		
MgF ₂ -HNO ₃ -Sol, 8 Tage						
$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	-187,88	-198,66	-185,76	-197,05	-194,76	-181,88
Zuordnung	HF _{ads}	MgF ₂	breit 1	breit 2	breit3	breit 4
Amplitude [a.u.]	77,69	1205,94	87,38	536,63	388,82	42,70
width [ppm]	0,54	1,67	9,94	2,10	6,24	15,85
G/L	0,00	0,00	0,00	1,00	0,92	0,41
Anteil in %	5,48	32,63	12,91	12,54	27,82	8,62
MgF ₂ -HNO ₃ -Sol, 6 Monate						
$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	-187,93	-198,59	-194,15	-197,18	-188,09	
Zuordnung	HF _{ads}	MgF ₂	breit 1	breit 2	breit 3	
Amplitude [a.u.]	71,33	1790,80	191,25	598,68	98,28	
width [ppm]	0,53	1,08	4,20	3,21	11,59	
G/L	0,00	0,17	0,09	1,00	0,68	
Anteil in %	0,80	38,07	15,84	27,33	17,96	

Parameterübersicht der Rietveld-Verfeinerungen

Tabelle 6: Übersicht der Zellparameter der Referenzverbindungen.

pdf-Nummer	41-1443	21-1276	21-1272
Material	MgF ₂	Rutil	Anatas
a,b [pm]	4,625	4,5933	3,7852
c [pm]	3,052	2,9592	9,5139
Pos. Kation [x;y;z]	0; 0; 0	0; 0; 0	0; 0,250; 0,375
Pos. Anion [x;y;z]	0,303; 0,303; 0	0,306; 0,306; 0	0; 0,250; 0,2079
B _{iso} (Kation)	0,7	0,7	0,390
B _{iso} (Anion)	1,0	0,7	0,613

Tabelle 7: Übersicht der Verfeinerungsparameter für die (MgF₂)^a Xerogelee aus sequentieller Synthese (s. Kap. 4.1).

Parameter der Instrumentenfunktion: U=0,0315, V=-0,0497, W=0,0205, X=0,1203.

Parameter	(MgF ₂) ³	(MgF ₂) ⁶	(MgF ₂) ⁹
a,b [pm]	4,694(5)	4,684(6)	4,76(1)
c [pm]	3,044(3)	3,041(3)	3,049(5)
Pos. F [x;y;z]	0,300(2); 0,300(2); 0	0,297(2); 0,297(2); 0	0,285(2); 0,285(2); 0
B _{iso} (Mg)	3,5(4)	3,1(4)	4,5(5)
B _{iso} (F)	2,0(5)	2,0(0)	2,0(0)
d [nm]	3,4	2,8	2,7
R _{Bragg}	3,22	5,68	3,34
χ ²	0,202	0,240	0,314

Parameterübersicht der Rietveld-Verfeinerungen

Tabelle 8: Übersicht der Verfeinerungsparameter der MgF₂- Xerogele aus verschiedenen Lösungsmitteln (s. Kap. 4.2).

Parameter der Instrumentenfunktion: U=0,0315, V=-0,0497, W=0,0205, X=0,1203.

Parameter	MeOH	EtOH	<i>n</i> -BuOH	<i>s</i> -BuOH
a,b [pm]	4,674(4)	4,678(4)	4,710(7)	4,672(4)
c [pm]	3,045(2)	3,047(2)	3,045(4)	3,046(3)
Pos. F [x;y;z]	0,299(1); 0,299(1); 0	0,299(1); 0,299(1); 0	0,298(2); 0,298(2); 0	0,299(1); 0,299(1); 0
<i>B</i> _{iso} (Mg)	3,5(4)	3,3(4)	2,9(5)	3,4(4)
<i>B</i> _{iso} (F)	1,7(4)	1,5(4)	0,7(6)	1,6(5)
d [nm]	3,0	3,4	2,9	3,5
<i>R</i> _{Bragg}	1,57	2,81	3,94	3,18
χ^2	0,169	0,193	0,250	0,174
Parameter	<i>t</i> -BuOH	OcOH	MiP	TFA
a,b [pm]	4,694(5)	4,649(4)	4,701(7)	4,652(4)
c [pm]	3,051(3)	3,046(2)	3,042(4)	3,048(2)
Pos. F [x;y;z]	0,297(2); 0,297(2); 0	0,301(2); 0,301(2); 0	0,299(2); 0,299(2); 0	0,299(1); 0,299(1); 0
<i>B</i> _{iso} (Mg)	2,8(4)	4,7(5)	3,2(5)	2,1(4)
<i>B</i> _{iso} (F)	0,5(5)	3,0(5)	1,2(6)	0,1(5)
d [nm]	3,1	4,7	3,1	4,4
<i>R</i> _{Bragg}	3,96	6,48	3,42	3,71
χ^2	0,177	0,177	0,207	0,180
Parameter	HF-Überschuss	THF	1,4-Dioxan	Aceton
a,b [pm]	4,663(4)	4,680(4)	4,671(4)	4,659(3)
c [pm]	3,055(2)	3,054(2)	3,049(2)	3,046(2)
Pos. F [x;y;z]	0,299(1); 0,299(1); 0	0,298(1); 0,298(1); 0	0,299(1); 0,299(1); 0	0,300(1); 0,300(1); 0
<i>B</i> _{iso} (Mg)	2,4(4)	2,7(4)	3,1(4)	3,0(3)
<i>B</i> _{iso} (F)	0,2(5)	0,5(4)	0,6(5)	1,3(4)
d [nm]	4,1	4,1	4,3	5,3
<i>R</i> _{Bragg}	4,50	5,20	5,57	3,46
χ^2	0,185	0,231	0,205	0,175

Parameter	Toluol	Cyclohexan	DMC	DCM
a,b [pm]	4,681(7)	4,658(5)	4,667(4)	4,657(6)
c [pm]	3,049(4)	3,043(3)	3,046(3)	3,043(3)
Pos. F [x;y;z]	0,298(2); 0,298(2); 0	0,301(2); 0,301(2); 0	0,300(1); 0,300(1); 0	0,300(2); 0,300(2); 0
$B_{iso}(Mg)$	3,7(5)	3,3(4)	3,4(4)	3,1(6)
$B_{iso}(F)$	1,6(6)	1,8(5)	1,7(5)	1,2(7)
d [nm]	2,4	4,1	3,8	3,8
R_{Bragg}	1,19	3,63	3,24	2,42
χ^2	0,140	0,154	0,161	0,177

Tabelle 9: Übersicht der Verfeinerungsparameter der MgF_2 -Xerogele, die durch Synthese bei erhöhten Temperaturen erhalten wurden (s. Kap. 4.3.1). Parameter der Instrumentenfunktion: $U=0,0315$, $V=-0,0497$, $W=0,0205$, $X=0,1203$.

Parameter	0 h	8 h	18 h
a,b [pm]	4,678(4)	4,652(3)	4,649(2)
c [pm]	3,047(2)	3,049(2)	3,051(2)
Pos. F [x;y;z]	0,299(1); 0,299(1); 0	0,300(1); 0,300(1); 0	0,300(1); 0,300(1); 0
$B_{iso}(Mg)$	3,3(4)	3,3(3)	2,8(3)
$B_{iso}(F)$	1,5(4)	1,7(4)	2,0(0)
d [nm]	3,4	4,5	5,2
R_{Bragg}	2,81	2,93	6,66
χ^2	0,193	0,169	0,233
Parameter	25 h	50 h	
a,b [pm]	4,648(2)	4,648(2)	
c [pm]	3,049(1)	3,049(1)	
Pos. F [x;y;z]	0,301(1); 0,301(1); 0	0,301(1); 0,301(1); 0	
$B_{iso}(Mg)$	3,2(3)	3,2(3)	
$B_{iso}(F)$	2,0(3)	1,7(4)	
d [nm]	5,3	5,7	
R_{Bragg}	1,19	1,64	
χ^2	0,139	0,130	

Parameterübersicht der Rietveld-Verfeinerungen

Tabelle 10: Übersicht der Verfeinerungsparameter der MgF₂- Xerogele, die durch Solvothermal-Synthesen gewonnen wurden (s. Kap. 4.3.2). Parameter der Instrumentenfunktion: ^a: U=0,0315, V=-0,0497, W=0,0205, X=0,1203; ^b: U=0,0494, V=-0,0555, W=0,0181, X=0,164.

Parameter	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
a,b [pm]	4,647(3)	4,642(2)	4,637(2)	4,638(4)
c [pm]	3,051(2)	3,050(1)	3,048(1)	3,049(1)
Pos. F [x;y;z]	0,302(1); 0,302(1); 0	0,302(1); 0,302(1); 0	0,303(1); 0,303(1); 0	0,303(1); 0,303(1); 0
B _{iso} (Mg)	3,1(5)	2,5(4)	2,6(3)	3,4(3)
B _{iso} (F)	1,8(4)	1,2(4)	1,8(3)	2,5(3)
d [nm]	4,9	5,3	9,2	8,4
R _{Bragg}	2,85	16,1	3,51	3,04
χ ²	0,153	0,672	0,199	0,186
Parameter	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a
a,b [pm]	4,645(2)	4,642(2)	4,647(3)	4,638(1)
c [pm]	3,050(1)	3,047(1)	3,056(2)	3,051(1)
Pos. F [x;y;z]	0,302(1); 0,302(1); 0	0,303(1); 0,303(1); 0	0,298(2); 0,298(2); 0	0,302(1); 0,302(1); 0
B _{iso} (Mg)	3,1(3)	2,7(4)	3,2(5)	3,1(1)
B _{iso} (F)	2,0(4)	1,9(4)	2,4(6)	2,1(3)
d [nm]	5,9	6,1	6,7	9,6
R _{Bragg}	1,08	0,795	11,4	3,26
χ ²	0,158	0,163	0,286	0,167
Parameter	9 ^a	10 ^a	11 ^a	12 ^a
a,b [pm]	4,636(1)	4,641(2)	4,642(2)	4,637(2)
c [pm]	3,049(1)	3,052(1)	3,050(1)	3,050(1)
Pos. F [x;y;z]	0,303(1); 0,303(1); 0	0,302(1); 0,302(1); 0	0,301(1); 0,301(1); 0	0,300(2); 0,300(2); 0
B _{iso} (Mg)	2,8(3)	2,6(3)	2,7(3)	3,0(4)
B _{iso} (F)	2,1(3)	1,4(3)	1,4(4)	1,3(4)
d [nm]	9,5	8,8	7,4	10,5
R _{Bragg}	4,00	2,88	4,16	10,40
χ ²	0,187	0,183	0,237	0,272
Parameter	13 ^b	14 ^a	15 ^a	16 ^b
a,b [pm]	4,6296(1)	4,627(1)	4,626(1)	4,6333(3)
c [pm]	3,0543(1)	3,052(0)	3,052(1)	3,0533(3)
Pos. F [x;y;z]	0,3026(1); 0,3026(1); 0	0,303(1); 0,303(1); 0	0,302(3); 0,302(3); 0	0,3025(1); 0,3025(1); 0
B _{iso} (Mg)	1,09(4)	2,5(2)	2,6(7)	0,91(3)
B _{iso} (F)	1,00(4)	2,0(3)	1,9(8)	0,49(3)
d [nm]	94,1	21,2	40,2	17
R _{Bragg}	3,05	3,83	24,1	3,25
χ ²	21,0	0,169	0,181	5,26

Parameter	17 ^a	18 ^a	19 ^b	20 ^a
a,b [pm]	4,630(1)	4,630(1)	4,6294(2)	4,633(1)
c [pm]	3,050(1)	3,050(0)	3,0538(1)	3,050(1)
Pos. F [x;y;z]	0,302(1); 0,302(1); 0	0,301(1); 0,302(1); 0	0,3026(2); 0,3026(2); 0	0,302(1); 0,302(1); 0
B _{iso} (Mg)	2,8(3)	3,2(3)	0,84(6)	2,6(3)
B _{iso} (F)	2,6(3)	2,2(3)	0,63(6)	1,6(3)
d [nm]	12,5	18,7	80	11,3
R _{Bragg}	2,76	10,80	7,76	3,22
χ ²	0,257	0,578	44,1	0,169
Parameter	21 ^b			
a,b [pm]	4,6359(4)			
c [pm]	3,0527(3)			
Pos. F [x;y;z]	0,3019(1); 0,3019(1); 0			
B _{iso} (Mg)	1,10(3)			
B _{iso} (F)	0,32(3)			
d [nm]	16			
R _{Bragg}	3,87			
χ ²	4,46			

Tabelle 11: Übersicht der Verfeinerungsparameter der TiO₂- Xerogele, die aus Gemischen der Modifikationen Rutil und Anatas bestanden (s. Kap. 5.1). Parameter der Instrumentenfunktion: U=0,0315, V=-0,0497, W=0,0205, X=0,1203.

Parameter	400°C	500°C	600°C
a _A ,b _A [pm]	3,788(2)	3,790(1)	3,792(1)
c _A [pm]	9,494(5)	9,520(3)	9,536(2)
Pos. O _A [x;y;z]	0; 0,250(-); 0,167(1)	0; 0,250(-); 0,167(1)	0; 0,250(-); 0,167(1)
B _{iso} (Ti _A)	2,1(1)	2,6(1)	3,0(2)
B _{iso} (O _A)	2,2(2)	2,9(2)	3,4(4)
Anteil	94(2)	77(1)	20(1)
R _{Bragg,A}	4,75	2,49	3,35
a _R ,b _R [pm]	4,595(3)	4,599(1)	4,603(1)
c _R [pm]	2,955(3)	2,962(1)	2,965(1)
Pos. O _R [x;y;z]	0,297(8); 0,297(8); 0	0,304(2); 0,304(2); 0	0,304(1); 0,304(1); 0
B _{iso} (Ti _R)	2,0(-)	1,8(2)	2,0()
B _{iso} (O _R)	2,0(-)	1,8(3)	1,9()
Anteil	6(1)	23(1)	80(2)
R _{Bragg,R}	13,5	4,52	4,14
χ ²	13,9	8,10	6,52

Parameterübersicht der Rietveld-Verfeinerungen

Parameter	700°C	800°C	
a_A, b_A [pm]	3,793(1)	3,793(1)	
c_A [pm]	9,535(3)	9,527(4)	
Pos. O_A [x;y;z]	0; 0,250(-); 0,168(3)	0; 0,250(-); 0,177(8)	
$B_{iso}(Ti_A)$	3,8(7)	7(1)	
$B_{iso}(O_A)$	3,1(9)	4(1)	
Anteil	10(1)	5(1)	
$R_{Bragg,A}$	9,47	18,8	
a_R, b_R [pm]	4,603(1)	4,603(1)	
c_R [pm]	2,965(1)	2,966(1)	
Pos. O_R [x;y;z]	0,302(1); 0,302(1); 0	0,300(1); 0,300(1); 0	
$B_{iso}(Ti_R)$	2,2(1)	2,9(2)	
$B_{iso}(O_R)$	2,8(2)	3,6(3)	
Anteil	90(1)	95(3)	
$R_{Bragg,R}$	4,84	8,60	
χ^2	14,7	20,3	

Tabelle 12: Übersicht der Verfeinerungsparameter des gemischten $TiO_2:50\text{ mol\% } MgF_2$ -Xerogels, welches für die elektrochemischen Experimente verwendet wurde (s. Kap. 5.1.3). Parameter der Instrumentenfunktion: $U = 0,0054$; $V = -0,0032$; $W = 0,0011$; $X = 0,0277$.

Parameter	
a_R, b_R [pm]	3,793(7)
c_R [pm]	9,48(1)
Pos. O_R [x;y;z]	0,302(1); 0,302(1); 0
$B_{iso}(Ti_R)$	2,7(2)
$B_{iso}(O_R)$	0,7(2)
Anteil	67(3)
d_R [nm]	6,5
$R_{Bragg,R}$	1,79
a_M, b_M [pm]	4,615(3)
c_M [pm]	3,024(2)
Pos. F [x;y;z]	0,303(3); 0,303(3); 0
$B_{iso}(Mg)$	0,5(4)
$B_{iso}(F)$	4,2(6)
Anteil	33(4)
d_M [nm]	10,3
$R_{Bragg,M}$	2,05
χ^2	6,60

Literaturverzeichnis

- [1] BERNE, B.J. ; PECORA, R.: *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*. New York : Wiley, 1976.
- [2] DINNEBIER, R.E. ; BILLINGE, S.J.L.: *Powder Diffraction, Theory and Practice*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [3] ECKERT, H.: Solid state nuclear magnetic resonance: a versatile tool in solid state chemistry and materials science. In: *Bunsen-Magazin* 5 (2008), S. 159–179.
- [4] KEMNITZ, E. ; RÜDIGER, S.: The fluorolytic sol-gel route to metal fluorides - a versatile process opening a variety of application fields. In: *Dalton Transactions* 9 (2008), Nr. 9, S. 1117–1127.
- [5] EBELMEN: Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. In: *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 57 (1846), Nr. 3, S. 319–355.
- [6] BRINKER, C.J. ; SCHERER, G.W.: *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing*. San Diego : Academic Press Inc., 1990.
- [7] HENCH, L.L. ; WEST, J.K.: The sol-gel process. In: *Chemical Reviews* 90 (1990), Nr. 1, S. 33–72.
- [8] SCHUBERT, U. ; HÜSING, N.: *Synthesis of Inorganic Materials*. Bd. Third Edition. Weinheim : Wiley VCH, 2012.
- [9] VIOUX, A.: Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides. In: *Chemistry of Materials* 9 (1997), Nr. 11, S. 2292–2299.

- [10] NIEDERBERGER, M. ; BARTL, M.H. ; STUCKY, G.D.: Benzyl Alcohol and Titanium Tetrachloride - A Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Preparation of Crystalline and Luminescent Titania Nanoparticles. In: *Chemistry of Materials* 14 (2002), Nr. 10, S. 4364–4370.
- [11] WARD, D.A. ; KO, E.I.: Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995), Nr. 2, S. 421–433.
- [12] SCHWARZ, J.A. ; CONTESCU, C. ; CONTESCU, A.: Methods for Preparation of Catalytic Materials. In: *Chemical Reviews* 95 (1995), Nr. 3, S. 477–510.
- [13] AEGERTER, M.A. ; ALMEIDA, R. ; SOUTAR, A. ; TADANAGA, K. ; YANG, H. ; WATANABE, T.: Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 47 (2008), Nr. 2, S. 203–236.
- [14] WAGEMAKER, M. ; MULDER, F.M.: Properties and Promises of Nanosized Insertion Materials for Li-Ion Batteries. In: *Accounts of Chemical Research* 46 (2013), Nr. 5, S. 1206–1215.
- [15] O'REGAN, B. ; GRÄTZEL, M.: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. In: *Nature* 353 (1991), Nr. 6346, S. 737–740.
- [16] FLORES, I.C. ; FREITAS, J.N. de ; LONGO, C. ; DE PAOLI, M.-A. ; WINNISCHOFER, H. ; NOGUEIRA, A.F.: Dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes and a solid-state electrolyte. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189 (2007), S. 153–160.
- [17] LEE, S. ; CHO, I.-S. ; LEE, J.H. ; KIM, D.H. ; KIM, D.W. ; KIM, J.Y. ; SHIN, H. ; LEE, J.-K. ; JUNG, H.S. ; PARK, N.-G. ; KIM, K. ; KO, M.J. ; HONG, K.S.: Two-Step Sol-Gel Method-Based TiO₂ Nanoparticles with Uniform Morphology and Size for Efficient Photo-Energy Conversion Devices. In: *Chemistry of Materials* 22 (2010), Nr. 6, S. 1958–1965.
- [18] STÖBER, W. ; FINK, A. ; BOHN, E.: Controlled growth of monodisperse silica spheres

- in the micron size range. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968), Nr. 1, S. 62–69.
- [19] MATIJEVIC, E.: Monodispersed colloids: art and science. In: *Langmuir* 2 (1986), Nr. 1, S. 12–20.
- [20] MATIJEVIC, E.: Preparation and properties of uniform size colloids. In: *Chemistry of Materials* 5 (1993), Nr. 4, S. 412–426.
- [21] XIA, Y. ; GATES, B. ; YIN, Y. ; LU, Y.: Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. In: *Advanced Materials* 12 (2000), Nr. 10, S. 693–713.
- [22] KEMNITZ, E. ; GROSS, U. ; RÜDIGER, S. ; SHEKAR, C. S.: Amorphous Metal Fluorides with Extraordinary High Surface Areas. In: *Angewandte Chemie International Edition* 42 (2003), Nr. 35, S. 4251–4254.
- [23] RÜDIGER, S. ; ELTANANY, G. ; GROSS, U. ; KEMNITZ, E.: Real sol-gel synthesis of catalytically active aluminium fluoride. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 41 (2007), Nr. 3, S. 299–311.
- [24] KÖNIG, R. ; SCHOLZ, G. ; THONG, N. H. ; KEMNITZ, E.: Local Structural Changes at the Formation of Fluoride Sols and Gels: A Mechanistic Study by Multinuclear NMR Spectroscopy. In: *Chemistry of Materials* 19 (2007), Nr. 9, S. 2229–2237.
- [25] KÖNIG, R. ; SCHOLZ, G. ; KEMNITZ, E.: New inserts and low temperature - Two strategies to overcome the bottleneck in MAS NMR on wet gels. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 32 (2007), Nr. 3, S. 78–88.
- [26] KRISHNA MURTHY, J. ; GROSS, U. ; RÜDIGER, S. ; KEMNITZ, E. ; WINFIELD, J.M.: Sol-gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride. In: *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006), Nr. 3, S. 739–746.
- [27] KRÜGER, H. ; KEMNITZ, E. ; HERTWIG, A. ; BECK, U.: Moderate temperature sol-gel deposition of magnesium fluoride films for optical UV-applications: A study on

- homogeneity using spectroscopic ellipsometry. In: *physica status solids* 205 (2007), Nr. 4, S. 821–824.
- [28] GUO, Y. ; WUTTKE, S. ; VIMONT, A. ; DATURI, M. ; LAVALLEY, J.-C. ; TEINZ, K. ; KEMNITZ, E.: Novel sol-gel prepared zinc fluoride: synthesis, characterisation and acid-base sites analysis. In: *J. Mater. Chem.* 22 (2012), Nr. 29, S. 14587–14593.
- [29] NOACK, J. ; TEINZ, K. ; SCHAUMBERG, C. ; FRITZ, C. ; RÜDIGER, S. ; KEMNITZ, E.: Metal fluoride materials with complex pore structure and organic functionality. In: *J. Mater. Chem.* 21 (2011), Nr. 2, S. 334–338.
- [30] KEMNITZ, E.: *Manufacture of calcium fluoride sol solution for coating surface of glass, involves providing calcium precursor to portion of non-aqueous solvent, and adding remainder of solvent and anhydrous hydrogen fluoride to precursor.* 2013
- [31] SCHMIDT, L. ; EMMERLING, F. ; KIRMSE, H. ; KEMNITZ, E.: Sol-gel synthesis and characterisation of nanoscopic strontium fluoride. In: *RSC Adv.* 4 (2014), S. 32–38.
- [32] KRISHNA MURTHY, J. ; GROSS, U. ; RÜDIGER, S. ; KEMNITZ, E.: FeF₃/MgF₂: novel Lewis acidic catalyst systems. In: *Applied Catalysis A: General* 278 (2004), Nr. 1, S. 133–138.
- [33] DI CARLO, L. ; CONTE, D.E. ; KEMNITZ, E. ; PINNA, N.: Microwave-assisted fluorolytic sol-gel route to iron fluoride nanoparticles for Li-Ion batteries. In: *Chem. Commun.* 50 (2014), Nr. 4, S. 460–462.
- [34] SCHMIDT, L. ; DIMITROV, A. ; KEMNITZ, E.: A new approach to prepare nanoscopic rare earth metal fluorides: the fluorolytic sol-gel synthesis of ytterbium fluoride. In: *Chem. Commun.* 50 (2014), S. 6613–6616.
- [35] AHRENS, M. ; SCHOLZ, G. ; KEMNITZ, E.: Synthesis and Crystal Structure of RbKLiAlF₆ - the First Al-Elpasolite with Three Different Alkali Metals. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 634 (2008), Nr. 15, S. 2978–2981.

- [36] AHRENS, M. ; SCHOLZ, G. ; KEMNITZ, E.: An empirical model to calculate ^{19}F isotropic chemical shifts in alkali-hexafluoroaluminates. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 130 (2009), Nr. 4, S. 383–388.
- [37] KOHL, J. ; WIEDEMANN, D. ; NAKHAL, S. ; BOTTKKE, P. ; FERRO, N. ; BREDOW, T. ; KEMNITZ, E. ; WILKENING, M. ; HEITJANS, P. ; LERCH, M.: Synthesis of ternary transition metal fluorides Li_3MF_6 via a sol-gel route as candidates for cathode materials in lithium-ion batteries. In: *J. Mater. Chem.* 22 (2012), S. 15819–15827.
- [38] KOHL, J. ; NAKHAL, S. ; FERRO, N. ; BOTTKKE, P. ; WILKENING, M. ; BREDOW, T. ; HEITJANS, P. ; LERCH, M.: Low-Temperature Synthesis, Characterization, and Stability of Spinel-Type Li_2NiF_4 and Solid-Solutions $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 639 (2013), Nr. 2, S. 326–333
- [39] SCHOLZ, G. ; STOSIEK, C. ; NOACK, J. ; KEMNITZ, E.: Local fluorine environments in nanoscopic magnesium hydr(oxide) fluorides studied by ^{19}F MAS NMR. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 132 (2011), Nr. 12, S. 1079–1085.
- [40] SCHOLZ, G. ; STOSIEK, C. ; FEIST, M. ; KEMNITZ, E.: Magnesium Hydroxide Fluorides: New Materials with Adjustable Composition and Properties. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 14 (2012), S. 2337–2340.
- [41] THOMS, H. ; EPPLE, M. ; VIEBROCK, H. ; RELLER, A.: Magnesium alcoholates as precursors for magnesia. In: *J. Mater. Chem.* 5 (1995), Nr. 4, S. 589–594.
- [42] STARIKOVA, Z. A. ; YANOVSKY, A. I. ; TUREVSKAYA, E. P. ; TUROVA, N. Y.: The structure of the crystal solvate of magnesium methoxide with methanol, $\text{Mg}(\text{OMe})_2 \cdot 3.5\text{MeOH}$. In: *Polyhedron* 16 (1997), Nr. 6, S. 967–974.
- [43] WUTTKE, S. ; LEHMANN, A. ; SCHOLZ, G. ; FEIST, M. ; DIMITROV, A. ; TROYANOV, S. I. ; KEMNITZ, E.: Investigation of the fluorolysis of magnesium methoxide. In: *Dalton Transactions* 24 (2009), Nr. 24, S. 4729–4734.
- [44] NOACK, J. ; EMMERLING, F. ; KIRMSE, H. ; KEMNITZ, E.: Sols of nanosized magnesium

- fluoride: formation and stabilisation of nanoparticles. In: *J. Mater. Chem.* 21 (2011), Nr. 38, S. 15015–15021.
- [45] WUTTKE, S. ; SCHOLZ, G. ; RÜDIGER, S. ; KEMNITZ, E.: Variation of sol-gel synthesis parameters and their consequence for the surface area and structure of magnesium fluoride. In: *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), Nr. 47, S. 4980–4988.
- [46] WUTTKE, S. ; COMAN, S.M. ; KRÖHNERT, J. ; JENTOFT, F.C. ; KEMNITZ, E.: Sol-gel prepared nanoscopic metal fluorides - a new class of tunable acid-base catalysts. In: *Catalysis Today* 152 (2010), S. 2–10.
- [47] KEMNITZ, E. ; WUTTKE, S. ; COMAN, S.M.: Tailor-Made MgF₂-Based Catalysts by Sol-Gel Synthesis. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 31 (2011), Nr. 31, S. 4773–4794.
- [48] KRÜGER, H. ; KEMNITZ, E. ; HERTWIG, A. ; BECK, U.: Transparent MgF₂-films by sol-gel coating: Synthesis and optical properties. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), Nr. 12, S. 4175–4177.
- [49] FUJIHARA, S. ; TADA, M. ; KIMURA, T.: Preparation and characterization of MgF₂ thin film by a trifluoroacetic acid method. In: *Thin Solid Films* 304 (1997), Nr. 1-2, S. 252–255.
- [50] FUJIHARA, S. ; NAITO, H. ; KIMURA, T.: Visible photoluminescence of ZnO nanoparticles dispersed in highly transparent MgF₂ thin-films via sol-gel process. In: *Thin Solid Films* 389 (2001), Nr. 1-2, S. 227–232.
- [51] PERALES, F. ; HERRERO, J.M. ; JAQUE, D. ; HERAS, C. de l.: Improvement of MgF₂ thin coating films for laser applications. In: *Optical Materials* 29 (2007), Nr. 7, S. 783–787.
- [52] FRAGALA, M.E. ; TORO, R.G. ; ROSSI, P. ; DAPPORTO, P. ; MALANDRINO, G.: Synthesis, Characterization, and Mass Transport Properties of a Self-Generating Single-Source Magnesium Precursor for MOCVD of MgF₂ Films. In: *Chemistry of Materials* 21 (2009), Nr. 10, S. 2062–2069.

- [53] STOSIEK, C.: *Struktur und Eigenschaften von nanoskopischen Metall(hydroxid)fluorid-Aluminiumoxid-Kompositen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2010
- [54] NOACK, J. ; FRITZ, C. ; FLÜGEL, C. ; HEMMANN, F. ; GLÄSEL, H.-J. ; KAHLE, O. ; DREYER, C. ; BAUER, M. ; KEMNITZ, E.: Metal fluoride-based transparent nanocomposites with low refractive indices. In: *Dalton Trans.* 42 (2013), S. 5706–5710.
- [55] DIMITROV, A. ; WUTTKE, S. ; TROYANOV, S. ; KEMNITZ, E.: $\text{Mg}_6\text{F}_2(\text{OMe})_{10}(\text{MeOH})_{14}$ - ein Alkoxidfluorid eines Erdalkalimetalls 13. In: *Angewandte Chemie* 120 (2008), Nr. 1, S. 196–198.
- [56] KARG, M.: *Optimierung der Eigenschaften von Magnesiumfluorid - Solen zur Herstellung transparenter Schichten*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2010
- [57] NOACK, J. ; SCHEURELL, K. ; KEMNITZ, E. ; GARCIA-JUAN, P. ; RAU, H. ; LACROIX, M. ; EICHER, J. ; LINTNER, B. ; SONTHEIMER, T. ; HOFMANN, T. ; HEGMANN, J. ; JAHN, R. ; LÖBMANN, P.: MgF_2 antireflective coatings by sol-gel processing: Film preparation and thermal densification. In: *J. Mater. Chem.* 22 (2012), S. 18535–18541.
- [58] WEVERS, M.A.C. ; SCHÖN, J.C. ; JANSEN, M.: Characteristic regions on the energy landscape of MgF_2 . In: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 34 (2001), Nr. 19, S. 4041.
- [59] HAINES, J. ; LEGER, J. M. ; GORELLI, F. ; KLUG, D. D. ; TSE, J. S. ; LI, Z. Q.: X-ray diffraction and theoretical studies of the high-pressure structures and phase transitions in magnesium fluoride. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 134110.
- [60] KANCHANA, V. ; VAITHEESWARAN, G. ; RAJAGOPALAN, M.: High-pressure structural phase transitions in magnesium fluoride studied by electronic structure calculations. In: *Journal of Alloys and Compounds* 352 (2003), S. 60–65.
- [61] CHEN, X. ; MAO, S.S.: Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. In: *Chemical Reviews* 107 (2007), Nr. 7, S. 2891–2959.

- [62] MACWAN, D.P. ; DAVE, P.N. ; CHATURVEDI, S.: A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. In: *Journal of Materials Science* 46 (2011), Nr. 11, S. 3669–3686.
- [63] HORN, M. ; SCHWERDTFEGER, C.F. ; MEAGHER, E.P.: Refinement of the structure of anatase at several temperatures. In: *Z. Kristallogr.* 136 (1972), S. 273–281.
- [64] BAUR, W. H.: Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit, TiO₂. In: *Acta Crystallographica* 14 (1961), Nr. 3, S. 214–216.
- [65] BAUR, W. H. ; KHAN, A. A.: Rutile-type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures. In: *Acta Crystallographica Section B* 27 (1971), Nr. 11, S. 2133–2139.
- [66] ZHANG, H. ; BANFIELD, J.F.: Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. In: *J. Mater. Chem.* 8 (1998), Nr. 9, S. 2073–2076.
- [67] BENDELIANI, N.A. ; POPOVA, S.V. ; VERESHCHAGIN, L.F.: New Modification of Titanium Dioxide obtained at high pressures. In: *Geochemistry International* 3 (1966), Nr. 3, S. 387–390.
- [68] SATO, H. ; ENDO, S. ; SUGIYAMA, M. ; KIKEGAWA, T. ; SHIMOMURA, O. ; KUSABA, K.: Baddeleyite-Type High-Pressure Phase of TiO₂. In: *Science* 251 (1991), Nr. 4995, S. 786–788.
- [69] MATTESINI, M. ; ALMEIDA, J. S. ; DUBROVINSKY, L. ; DUBROVINSKAIA, N. ; JOHANSSON, B. ; AHUJA, R.: High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO₂ polymorph. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 212101.
- [70] DUBROVINSKAIA, N.A. ; DUBROVINSKY, L.S. ; AHUJA, R. ; PROKOPENKO, V.B. ; DMITRIEV, V. ; WEBER, H.-P. ; OSORIO-GUILLEN, J. M. ; JOHANSSON, B.: Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure TiO₂ Polymorph. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 275501

- [71] DUBROVINSKY, L. S. ; DUBROVINSKAIA, N. A. ; SWAMY, V. ; MUSCAT, J. ; HARRISON, N. M. ; AHUJA, R. ; HOLM, B. ; JOHANSSON, B.: Materials science: The hardest known oxide. In: *Nature* 410 (2001), Nr. 6829, S. 653–654.
- [72] MARCHAND, R. ; BROHAN, L. ; TOURNOUX, M.: TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. In: *Materials Research Bulletin* 15 (1980), Nr. 8, S. 1129–1133.
- [73] LATROCHE, M. ; BROHAN, L. ; MARCHAND, R. ; TOURNOUX, M.: New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂. In: *Journal of Solid State Chemistry* 81 (1989), Nr. 1, S. 78–82.
- [74] AKIMOTO, J. ; GOTOH, Y. ; OOSAWA, Y. ; NONOSE, N. ; KUMAGAI, T. ; AOKI, K. ; TAKEI, H.: Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type Li_{0.5}TiO₂, a New Polymorph of Titanium Dioxide: TiO₂(R). In: *Journal of Solid State Chemistry* 113 (1994), Nr. 1, S. 27–36.
- [75] SWAMY, V. ; KUZNETSOV, A. ; DUBROVINSKY, .S. ; McMILLAN, P.F. ; PRAKAPENKA, V.B. ; SHEN, G. ; MUDDLE, B.C.: Size-Dependent Pressure-Induced Amorphization in Nanoscale TiO₂. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), S. 135702.
- [76] SWAMY, V. ; HOLBIG, E. ; DUBROVINSKY, L.S. ; PRAKAPENKA, V. ; MUDDLE, B.C.: Mechanical properties of bulk and nanoscale TiO₂ phases. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008), Nr. 9, S. 2332–2335.
- [77] MACHON, D. ; DANIEL, M. ; PISCHEDDA, V. ; DANIELE, S. ; BOUVIER, P. ; LEFLOCH, S.: Pressure-induced polyamorphism in TiO₂ nanoparticles. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), Nr. 14, S. 140102.
- [78] KRÜGER, H.: *Niedertemperatur Sol-Gel Verfahren für optische Schichtsysteme auf Basis von Magnesiumfluorid und Titandioxid*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2008.
- [79] DISLICH, H. ; HUSSMANN, E.: Amorphous and crystalline dip coatings obtained from

- organometallic solutions: Procedures, chemical processes and products. In: *Thin Solid Films* 77 (1981), S. 129–140.
- [80] ELLINGER, F. H. ; HOLLEY, C. E. ; MCINTEER, B. B. ; PAVONE, D. ; POTTER, R. M. ; STARITZKY, E. ; ZACHARIASEN, W. H.: The Preparation and Some Properties of Magnesium Hydride. In: *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955), Nr. 9, S. 2647–2648.
- [81] STISHOV, S.M. ; BELOV, N.V.: Crystalline Structure of the new close-grained Modification of Silica, SiO₂. In: *Doklady Akademii Nauk* 143 (1962), S. 951–954.
- [82] HOWARD, C.J. ; SABINE, T.M. ; DICKSON, F.: Structural and thermal parameters for rutile and anatase. In: *Acta Crystallographica Section B* 47 (1991), Nr. 4, S. 462–468.
- [83] WECHSLER, B. A. ; VON DREELE, R. B.: Structure refinements of Mg₂TiO₄, MgTiO₃ and MgTi₂O₅ by time-of-flight neutron powder diffraction. In: *Acta Crystallographica Section B* 45 (1989), Nr. 6, S. 542–549.
- [84] KUMAR, S.G. ; RAO, K.S.R.K.: Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. In: *Nanoscale* 6 (2014), S. 11574–11632.
- [85] SHANNON, R.D. ; PASK, J.A.: Topotaxy in the anatase-rutile transformation. In: *American Mineralogist* 49 (1964), S. 1707–1717.
- [86] HANAOR, D.A.H. ; SORRELL, C.C.: Review of the anatase to rutile phase transformation. In: *Journal of Materials Science* 46 (2011), Nr. 4, S. 855–874.
- [87] LAMER, Victor K. ; DINEGAR, Robert H.: Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. In: *Journal of the American Chemical Society* 72 (1950), Nr. 11, S. 4847–4854.
- [88] OSTWALD, W.: Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 34 (1900), S. 495–503.

- [89] PENG, Z.A. ; PENG, X.: Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals. In: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), Nr. 7, S. 1389–1395.
- [90] WATZKY, M.A. ; FINKE, R.G.: Nanocluster Size-Control and “Magic Number“ Investigations. Experimental Tests of the “Living-Metal Polymer“ Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters Centering about Four Sequential Magic Numbers. In: *Chemistry of Materials* 9 (1997), Nr. 12, S. 3083–3095.
- [91] THANH, N.T.K. ; MACLEAN, N. ; MAHIDDINE, S.: Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. In: *Chemical Reviews* 114 (2014), Nr. 15, S. 7610–7630.
- [92] MESCHEDÉ, D. ; GERTHSEN, C. (Hrsg.): *Gerthsen Physik*. Springer, 2006
- [93] SCHERRER, P.: Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 2 (1918), S. 98–100.
- [94] RIETVELD, H. M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. In: *Acta Crystallographica* 22 (1967), Nr. 1, S. 151–152.
- [95] RIETVELD, H. M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. In: *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969), Nr. 2, S. 65–71.
- [96] KARG, M. ; SCHOLZ, G. ; KÖNIG, R. ; KEMNITZ, E.: Mechanistic insight into formation and changes of nanoparticles in MgF₂ sols evidenced by liquid and solid state NMR. In: *Dalton Transactions* 41 (2012), Nr. 8, S. 2360–2366.
- [97] KAUFHOLD, O. ; STASCH, A. ; PAPE, T. ; HEPP, A. ; EDWARDS, P.G. ; NEWMAN, P.D. ; HAHN, F.E.: Metal Template Controlled Formation of [11]ane-P₂C^{NHC} Macrocycles. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), Nr. 1, S. 306–317.
- [98] PENNO, D. ; KOSHEVOY, I.O. ; ESTEVAN, F. ; SANAU, M. ; UBEDA, M.A. ; PEREZ-PRIETO, J.: Synthesis of a New C₃-Symmetric Tripodal P4-Tetradentate Ligand and

- Its Application to the Formation of Chiral Metal Complexes. In: *Organometallics* 29 (2010), Nr. 3, S. 703–706.
- [99] ATHERTON, M.J. ; FAWCETT, J. ; HOLLOWAY, J.H. ; HOPE, E.G. ; KARACAR, A. ; RUSSELL, D.R. ; SAUNDERS, G.C.: Carbon-fluorine and -hydrogen bond activation and carbon-carbon bond formation in η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-rhodium and -iridium phosphine complexes; crystal structures of $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+\text{BF}_4^-$ (M = Rh or Ir). In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 15 (1996), S. 3215–3220.
- [100] LATASTE, E. ; LEGEIN, C. ; BODY, M. ; BUZARE, J.-Y. ; TRESSAUD, A. ; DEMOURGUES, A.: Highly Fluorinated Silica Obtained by Direct F₂-Gas Fluorination: Stability and Unprecedented Fluorosilicate Species Revealed by Solid State NMR Investigations. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 43, S. 18652–18660.
- [101] MASSIOT, D. ; FAYON, F. ; CAPRON, M. ; KING, I. ; LE CALVÉ, S. ; ALONSO, B. ; DURAND, J.-O. ; BUJOLI, B. ; GAN, Z. ; HOATSON, G.: Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR spectra. In: *Magnetic Resonance in Chemistry* 40 (2002), S. 70–76.
- [102] KÖNIG, R. ; SCHOLZ, G. ; PAWLIK, A. ; JÄGER, C. ; ROSSUM, B. van ; KEMNITZ, E.: Identification of $\text{AlF}_x(\text{OR})_y$ Species in Strongly Disordered Aluminum Isopropoxide Fluoride Solids: A Field-Dependent MAS NMR Study. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 35, S. 15576–15585.
- [103] KÖNIG, R. ; SCHOLZ, G. ; KEMNITZ, E.: The fluorolytic sol-gel reaction of aluminium alkoxides: a multinuclear MAS NMR study of structural influences of the synthesis parameters. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 56 (2010), S. 145–156.
- [104] KOHLRAUSCH, F.: Über gesättigte Lösungen schwerlöslicher Salze. II. Teil: Die gelösten Mengen mit ihrem Temperaturgang. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre* 64 (1908), S. 129–169.

- [105] DADABAEVA, G. ; IKRAMI, D.D.: . In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 32 (1987), S. 428–430.
- [106] TITOVA, K.V. ; KOLMAKOVA, E.I. ; ROSOLOVSKII, V.Y.: . In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 33 (1988), S. 902–903.
- [107] JACHE, A.W. ; CADY, G.H.: Solubility of Fluorides of Metals in Liquid Hydrogen Fluoride. In: *J. Phys. Chem.* 56 (1952), Nr. 9, S. 1106–1109.
- [108] DIFFRACTION DATA, PA 19073-3273 U. f.: *PDF2-Database (Sets 1-51 plus 79-89)*
- [109] BRÜCKNER, R.: *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*. 3. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2006.
- [110] LI, G. ; LI, L. ; BOERIO-GOATES, J. ; WOODFIELD, B.F.: Grain-growth kinetics of rutile TiO₂ nanocrystals under hydrothermal conditions. In: *Journal of Materials Research* 18 (2003), Nr. 11, S. 2664–2669.
- [111] WANG, L. ; LI, Y.: Controlled Synthesis and Luminescence of Lanthanide Doped NaYF₄ Nanocrystals. In: *Chemistry of Materials* 19 (2007), Nr. 4, S. 727–734.
- [112] LI, X. ; LU, J. ; PENG, G. ; JIN, L. ; WEI, S.: Solvothermal synthesis of MnF₂ nanocrystals and the first-principle study of its electronic structure. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009), Nr. 3-4, S. 609–615.
- [113] STRECKER, C.L. ; MODDEMAN, W.E. ; GRANT, J.T.: Electron-beam-induced decomposition of ion bombarded calcium fluoride surfaces. In: *Journal of Applied Physics* 52 (1981), Nr. 11, S. 6921–6927.
- [114] AL-SHARAB, J.F. ; BENTLEY, J. ; BADWAY, F. ; AMATUCCI, G.G. ; COSANDEY, F.: EELS compositional and valence mapping in iron fluoride-carbon nanocomposites. In: *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013), Nr. 4, S. 1–12.
- [115] NANDIYANTO, A.B.D. ; OGI, T. ; OKUYAMA, K.: Doughnut magnesium fluoride nanoparticles prepared by an electron-beam irradiation method. In: *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012), Nr. 10, S. 1182.

- [116] BELARBI, H. ; LOUNIS, Z. ; HAMACHA, R. ; BENGUEDDACH, A. ; TRENS, P.: Textural properties of ZSM-5 nanocrystals prepared in alkaline potassium fluoride medium. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 453 (2014), S. 86–93.
- [117] DU, Y.-P. ; SUN, X. ; ZHANG, Y.-W. ; YAN, Z.-G. ; SUN, L.-D. ; YAN, C.-H.: Uniform Alkaline Earth Fluoride Nanocrystals with Diverse Shapes Grown from Thermolysis of Metal Trifluoroacetates in Hot Surfactant Solutions. In: *Crystal Growth & Design* 9 (2009), Nr. 4, S. 2013–2019.
- [118] NANDIYANTO, A.B.D. ; ISKANDAR, F. ; OGI, T. ; OKUYAMA, K.: Nanometer to Submicrometer Magnesium Fluoride Particles with Controllable Morphology. In: *Langmuir* 26 (2010), Nr. 14, S. 12260–12266.
- [119] BEGIN-COLIN, S. ; GIROT, T. ; MOCELLIN, A. ; LE CAËR, G.: Kinetics of formation of nanocrystalline TiO₂ II by high energy ball-milling of anatase TiO₂. In: *Nanostructured Materials* 12 (1999), S. 195–198.
- [120] GAJOVIĆ, A. ; STUBIČAR, M. ; IVANDA, M. ; FURIĆ, K.: Raman spectroscopy of ball-milled TiO₂. In: *Journal of Molecular Structure* 563-564 (2001), S. 315–320.
- [121] INDRIS, S. ; AMADE, R. ; HEITJANS, P. ; FINGER, M. ; HAEGER, A. ; HESSE, D. ; GRÜNERT, W. ; BÖRGER, A. ; BECKER, K.D.: Preparation by High-Energy Milling, Characterization, and Catalytic Properties of Nanocrystalline TiO₂. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 49, S. 23274–23278.
- [122] CLARK, J.H. ; GOODMAN, E.M. ; SMITH, D.K. ; BROWN, S.J. ; MILLER, J.M.: High resolution solid state ¹⁹F n.m.r. spectroscopy as a tool for the study of ionic fluorides. In: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 9 (1986), S. 657–658.
- [123] REDDY, M.A. ; KISHORE, M.S. ; PRALONG, V. ; CAIGNAERT, V. ; VARADARAJU, U.V. ; RAVEAU, B.: Room temperature synthesis and Li insertion into nanocrystalline rutile TiO₂. In: *Electrochemistry Communications* 8 (2006), Nr. 8, S. 1299–1303.

- [124] KAPER, H. ; ENDRES, F. ; DJERDJ, I. ; ANTONIETTI, M. ; SMARSLY, B.M. ; MAIER, J. ; HU, Y.-S.: Direct Low-Temperature Synthesis of Rutile Nanostructures in Ionic Liquids. In: *Small* 3 (2007), Nr. 10, S. 1753–1763.
- [125] TIAN, H. ; XIN, F. ; TAN, X. ; HAN, W.: High lithium electroactivity of boron-doped hierarchical rutile submicrosphere TiO₂. In: *J. Mater. Chem. A* 2 (2014), S. 10599–10606.
- [126] KONG, J. ; WEI, Y. ; ZHAO, C. ; TOH, M.Y. ; YEE, W.A. ; ZHOU, D. ; PHUA, S.L. ; DONG, Y. ; LU, X.: Growth of rutile TiO₂ on the convex surface of nanocylinders: from nanoneedles to nanorods and their electrochemical properties. In: *Nanoscale* 6 (2014), S. 4352–4360.
- [127] QIU, J. ; LI, S. ; GRAY, E. ; LIU, H. ; GU, Q.-F. ; SUN, C. ; LAI, C. ; ZHAO, H. ; ZHANG, S.: Hydrogenation Synthesis of Blue TiO₂ for High-Performance Lithium-Ion Batteries. In: *J. Phys. Chem. C* 118 (2014), Nr. 17, S. 8824–8830.
- [128] HAN, B. ; LEE, Y.-W. ; KIM, S.-J. ; HWANG, B.-M. ; KIM, S.-B. ; KIM, W.-S. ; PARK, K.-W.: Enhanced Electrochemical Properties of Size-Controlled TiO₂ Nanowire Electrodes for Lithium-Ion Batteries. In: *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013), S. 8264–8271.
- [129] CHEN, J.S. ; LIANG, Y.N. ; LI, Y. ; YAN, Q. ; HU, X.: H₂O-EG-Assisted Synthesis of Uniform Urchinlike Rutile TiO₂ with Superior Lithium Storage Properties. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013), Nr. 20, S. 9998–10003.
- [130] TANI, A. ; YAMANAKA, C. ; IKEYA, M. ; OHTAKA, O. ; TAKADA, M. ; KATSURA, T.: Optically stimulated luminescence (OSL) study of synthetic stishovite. In: *Radiation Measurements* 32 (2000), S. 473–477.
- [131] STOSIEK, C. ; BREHME, S. ; SCHOLZ, G. ; KEMNITZ, E.: Influence of milling, sonication and fluoride doping of pseudoboehmites on their phase transformation behaviour to corundum. In: *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009), Nr. 13, S. 2713–2720.

- [132] STÖSSER, R. ; SCHOLZ, G. ; BUZARE, J.-Y. ; SILLY, G. ; NOFZ, M. ; SCHULTZE, D.: A Magnetic Resonance Investigation of the Process of Corundum Formation Starting from Sol-Gel Precursors. In: *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), Nr. 10, S. 2913–2922.
- [133] TUROVA, N.Y. ; TUREVSKAYA, E.P. ; KESSLER, V. ; YANOVSKAYA, M.I.: *The Chemistry of Metal Alkoxides*. Boston : Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [134] MCARDLE, J.L. ; MESSING, G.L.: Transformation, Microstructure Development, and Densification in α -Fe₂O₃-Seeded Boehmite-Derived Alumina. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), Nr. 1, S. 214–222.
- [135] NOFZ, M. ; STÖSSER, R. ; SCHOLZ, G. ; DÖRFEL, I. ; SCHULTZE, D.: The thermally induced transformation of pseudoboehmite gels - a comparison of the effects of corundum seeding and iron doping. In: *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005), Nr. 7, S. 1095–1107.
- [136] BYE, G.C. ; SIMPKIN, G.T.: Influence of Cr and Fe on Formation of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃. In: *Journal of the American Ceramic Society* 57 (1974), Nr. 8, S. 367–371.
- [137] KUMAGAI, M. ; MESSING, G.L.: Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding. In: *Journal of the American Ceramic Society* 68 (1985), Nr. 9, S. 500–505.
- [138] YARBROUGH, W.A. ; ROY, R.: Microstructural evolution in sintering of AlOOH gels. In: *J. Mater. Res.* 2 (1987), S. 494–515.
- [139] ZIVKOVIC, Z. ; STRBAC, N. ; SESTAK, J.: Influence of fluorides on polymorphous transformation of α -Al₂O₃ formation. In: *Thermochimica Acta* 266 (1995), November, Nr. 0, S. 293–300.
- [140] WU, Y. ; ZHANG, Y. ; PEZZOTTI, G. ; GUO, J.: Influence of AlF₃ and ZnF₂ on the phase transformation of gamma to alpha alumina. In: *Materials Letters* 52 (2002), S. 366–369.

- [141] STOSIEK, C. ; LUDWIG, H. ; REICHEL, U. ; SCHOLZ, G. ; KEMNITZ, E.: Nanoscopic Metal Fluorides as Promising Sintering Aids for High-Performance Alumina Ceramics. In: *Journal of Ceramic Science and Technology* 2 (2011), Nr. 1, S. 31–38.
- [142] DAIMON, K. ; KATO, E.: Morphology of corundum crystallized by heating mixture of α -Al₂O₃ and AlF₃. In: *Journal of Crystal Growth* 75 (1986), Nr. 2, S. 348–352.
- [143] WEN, C.Z. ; HU, Q.H. ; GUO, Y.N. ; GONG, X.Q. ; QIAO, S.Z. ; YANG, H.G.: From titanium oxydifluoride (TiOF₂) to titania (TiO₂): phase transition and non-metal doping with enhanced photocatalytic hydrogen (H₂) evolution properties. In: *Chem. Commun.* 47 (2011), S. 6138–6140.
- [144] GEBAUER, D. ; VÖLKEL, A. ; CÖLFEN, H.: Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. In: *Science* 322 (2008), Nr. 5909, S. 1819–1822.
- [145] DEY, A. ; BOMANS, P.H.H. ; MÜLLER, F.A. ; WILL, J. ; FREDERIK, P.M. ; WITH, G. de ; SOMMERDIJK, N.A.J.M.: The role of prenucleation clusters in surface-induced calcium phosphate crystallization. In: *Nat Mater* 9 (2010), Nr. 12, S. 1010–1014.
- [146] GEBAUER, D. ; KELLERMEIER, M. ; GALE, J.D. ; BERGSTRÖM, L. ; CÖLFEN, H.: Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation. In: *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014), Nr. 7, S. 2348–2371.
- [147] LI, Y. ; WHITE, T.J. ; LIM, S.H.: Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles. In: *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004), Nr. 4-5, S. 1372–1381
- [148] CORY, D. G. ; RITCHEY, W. M.: Suppression of Signals from the Probe in NMR T₁, Measurements. In: *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication* 21 (1988), Nr. 7, S. 551–558.
- [149] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.: Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. In: *Physica B* 192 (1993), S. 55–69.

Literaturverzeichnis

- [150] STEPHENS, P.W.: Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. In: *Journal of Applied Crystallography* 32 (1999), Nr. 2, S. 281–289.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Allgemeines Reaktionsschema der hydrolytischen Sol-Gel-Synthese	7
2.2	Allgemeines Reaktionsschema der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese	8
2.3	Ausschnitte der Kristallstrukturen von $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ und Mg_6F_2	9
2.4	Kristallstruktur von Rutil.	13
2.5	Kristallstruktur von Anatas.	14
2.6	Schema der Nukleation aus der Lösung.	16
3.1	L-NMR-Spektren von Magnesiummethoxid	24
3.2	L-NMR-Spektren von HF in MeOH	25
3.3	Syntheschema der stufenweisen Fluorolyse von $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$	26
3.4	^{19}F -L-NMR-Spektren der Sole $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_{1,8}\text{F}_{0,2}$ bis $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_{0,9}\text{F}_{1,1}$	27
3.5	^{19}F -L-NMR-Spektren der Sole $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_{0,7}\text{F}_{1,3}$ bis MgF_2	28
3.6	^{19}F -FK-NMR-Spektren des $\text{MgF}_{0,9}(\text{OR})_{1,1}$ -Sols	30
3.7	^{19}F -FK-NMR-Spektrum des MgF_2 -Sols, Zeitpunkt 0	32
3.8	^{19}F -FK-NMR-Spektren des MgF_2 -Sols	33
3.9	Simulation ^{19}F -FK-NMR-Spektrum des MgF_2 -Sols, Zeitpunkt 7 d	34
3.10	^{19}F -FK-NMR-Spektren des $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$ -Sols	35
3.11	Simulation ^{19}F -FK-NMR-Spektrum des $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$ -Sols, Zeitpunkt 0	36
3.12	$^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ -CP-FK-NMR-Spektren der Sole $\text{MgF}_{0,9}$, MgF_2 und $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3$	37
3.13	^{19}F -FK-NMR-Spektren eines MgF_2 -Sols in Glas und PTFE	37
3.14	^{19}F -MAS-NMR-Spektren der MgF_2 -Sole	40
3.15	^{19}F -L-NMR-Spektren der Sole $\text{MgCl}_{1,8}\text{F}_{0,2}$ bis MgF_2 in MeOH	42
3.16	^{19}F -L-NMR-Spektren der Sole $\text{MgCl}_{1,8}\text{F}_{0,2}$ bis MgF_2 in EtOH	43

3.17	XRD von MgCl_2 -Xerogelen mit 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 Äq. HF.	44
4.1	Syntheschema der sequentiellen Fluorolyse von $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$	48
4.2	DLS-Größenverteilungen der Probenreihe I	49
4.3	DLS-Größenverteilungen der Probenreihe I filtriert	49
4.4	Korrelationsfunktionen der Probenreihe I.	50
4.5	DLS-Größenverteilungen der Probenreihe II	52
4.6	Korrelationsfunktionen der Probenreihe II.	52
4.7	DLS-Größenverteilungen der Probenreihe III	54
4.8	Korrelationsfunktionen der Probenreihe III.	54
4.9	^{19}F -MAS-NMR-Spektren der Xerogele $(\text{MgF}_2)^a$ ($a = 3, 6, 9$)	56
4.10	XRD von Xerogelen aus sequentieller Synthese	57
4.11	^{19}F -FK-NMR-Spektren der Sole $(\text{MgF}_2)^a$ ($a = 1-9$).	59
4.12	XRD von Xerogelen aus Alkoholen	61
4.13	XRD von Xerogelen aus Säuren	62
4.14	XRD von Xerogelen aus polaren Lösungsmitteln	63
4.15	XRD von Xerogelen aus unpolaren Lösungsmitteln	64
4.16	XRD des Xerogels aus Acetonitril	65
4.17	Reaktionsmechanismus Alkoholyse von Nitrilen	66
4.18	XRD von Xerogelen aus thermisch behandelten Solen	68
4.19	Solvothermal: Temperatureinfluss auf XRD	69
4.20	Solvothermal: Zeiteinfluss auf XRD bei 150 °C	70
4.21	Solvothermal: organische Präkursoren, Einfluss auf XRD	71
4.22	Solvothermal: TEM-Aufnahmen der Probe 13	72
4.23	Solvothermal: anorganische Präkursoren, Einfluss auf XRD	74
4.24	Solvothermal: TEM-Aufnahmen der Probe 16	75
4.25	Solvothermal: XRD von Xerogelen aus $\text{Mg}(\text{OTFA})_2$	77
4.26	Solvothermal: TEM-Aufnahmen der Probe 19	78
4.27	Solvothermal: XRD von Xerogelen aus gealterten MgF_2	79
4.28	Solvothermal: TEM-Aufnahmen der Probe 21	80

5.1	XRD der $\text{MgF}_2\text{-TiO}_2\text{-Xerogele}$	87
5.2	XRD des $\text{TiO}_2\text{-Xerogels}$	88
5.3	XRD: Variation des $\text{MgF}_2\text{-Anteils}$	90
5.4	XRD: Mechanochemie.	92
5.5	XRD: andere Synthesestrategien.	93
5.6	XRD: Einfluss der Alterungszeit.	94
5.7	FK-NMR: Mechanochemie.	95
5.8	FK-NMR: Vergleich Sol-Gel und manuelles Mahlen.	96
5.9	Rietveld-Verfeinerung: $\text{TiO}_2\text{:MgF}_2$	99
5.10	TEM-Aufnahmen des $\text{TiO}_2\text{:MgF}_2\text{-Xerogels}$	100
5.11	Elektrochemisches Verhalten des 50 mol% $\text{MgF}_2\text{:TiO}_2\text{-Xerogels}$	101
5.12	XRD: $\text{ZnF}_2\text{:TiO}_2$	102
1	^{19}F und ^{11}B -L-NMR-Spektrum von KBF_4 in MeOH	127
2	Simulation ^{19}F -FK-NMR-Spektrum des $\text{MgF}_2\text{-Sols}$, Zeitpunkt 0	127
3	Simulation ^{19}F -FK-NMR-Spektrum des $\text{MgF}_2\text{-Sols}$, Zeitpunkt 6 m	128
4	Simulation ^{19}F -FK-NMR-Spektrum des $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3\text{-Sols}$, Zeitpunkt 8 d	128
5	Simulation ^{19}F -FK-NMR-Spektrum des $\text{MgF}_2\text{-HNO}_3\text{-Sols}$, Zeitpunkt 6 m	129
6	DLS-Größenverteilungen der Probenreihe IV	129
7	EDX-Spektren: 50 mol% $\text{MgF}_2\text{:TiO}_2$	130
8	XRD: $\text{MgF}_2\text{:SiO}_2$	130

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht der Zellparameter betrachteter Verbindungen.	15
4.1	Übersicht d_{hydro} der Probenreihen aus sequentieller Synthese.	55
4.2	Übersicht der Lösungsmittel und erhaltenen Kristallitgrößen.	67
4.3	pK_s ausgewählter Säuren	76
4.4	Übersicht Autoklavenreaktionen	81
5.1	Anatas-zu-Rutil-Verhältnisse	89
5.2	Übersicht Mechanochemie	89
7.1	Solvothermal: Übersicht Präkursormengen	118
7.2	Übersicht der eingesetzten Menge an Reaktanden	119
7.3	Verwendete Chemikalien und deren Herkunft	125
4	^{19}F -NMR-Simulationen: MgF_2 -Sol	131
5	^{19}F -NMR-Simulationen: MgF_2 - HNO_3 -Sol	132
6	Rietveld-Verfeinerungen: Literaturdaten	133
7	Rietveld-Verfeinerungen: Sequentielle Synthese	133
8	Rietveld-Verfeinerungen: Lösungsmittelvariation	134
9	Rietveld-Verfeinerungen: Refluxieren	135
10	Rietveld-Verfeinerungen: Solvothermal-Synthesen	136
11	Rietveld-Verfeinerungen: Rutil-Anatas-Gemische	137
12	Rietveld-Verfeinerungen: TiO_2 :50 mol%MgF ₂	138

Danksagung

Schließen möchte ich diese Arbeit mit einer Danksagung an alle Personen, die mich während der letzten Jahre begleitet und unterstützt haben. An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Erhard Kemnitz für die Möglichkeit dieses interessante und anspruchsvolle Thema unter seiner wissenschaftlichen Betreuung zu bearbeiten bedanken. Die von ihm gegebenen wissenschaftlichen Freiheiten gaben mir die Möglichkeit verschiedenen Ideen zu folgen. Herrn Prof. Dr. Nicola Pinna möchte ich für verschiedene wissenschaftliche Diskussionen und vor allem für seine Geduld während des Schreibens dieser Arbeit danken.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft bin ich für die Finanzierung meiner Dissertation im Rahmen des T-Rex-Projektes zu Dank verpflichtet.

Ein ganz großer Dank sei an Frau PD Dr. Gudrun Scholz ausgesprochen. Ihr möchte ich für die Begleitung meiner Arbeit als zweite Betreuerin danken. Sie hat immer Zeit für mich und meine aufgetretenen (Mess-)Probleme gehabt und mir in unzähligen Diskussionen bei der Lösung dieser geholfen. Für die Unterstützung bei der Messung der NMR-Spektren möchte ich mich ebenfalls bei ihr bedanken.

Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen der Arbeitskreise von Prof. Kemnitz und Prof. Pinna bin ich für ihre freundschaftliche Aufnahme und das sehr angenehme Arbeitsklima dankbar. Besonders hervorheben möchte ich Herrn Dr. Johannes Noack, den ich zu jeder Tageszeit in umfangreiche Diskussionen zu Magnesiumfluorid verstricken konnte/durfte. Für seine Hilfe ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ -Würfel!) und die ungezählten Stunden bei der Reparatur des Diffraktometers möchte ich ihm danken. Frau Dr. Kerstin Scheurell danke ich für die Durchführung einiger NMR-Experimente. Herrn Dr. Donato Conte möchte dafür danken, dass er mein Verständnis für die Röntgendiffraktometrie vertieft hat und mir den Crash-Kurs Rietveld-Verfeinerung gegeben hat. Die Durchführung der elektrochemischen Experimente wurde mir

Danksagung

dankenswerter Weise von ihm abgenommen. Bei Herrn Dr. René König möchte ich für diverse Diskussionen und Denkanstöße, die zum Voranschreiten meiner Arbeit beigetragen haben, bedanken. Herrn Dr. Gianvito Caputo möchte ich herzlich für die Zerstörung der Xerogele mit Hilfe des Elektronenstrahls des TEMs danken. Für weitere TEM-Messungen und diverse umfangreiche Diskussionen möchte ich mich bei Fr. Dr. Guylhaine Clavel bedanken.

Ich möchte weiterhin meinen Forschungspraktikanten Caroline Goedecke und Matthias Röber für ihre Mitarbeit an ausgewählten Experimenten dieser Arbeit danken.

Für die Durchführung der vielen Flüssig-NMR-Experimente bin dem NMR-spektroskopischen Service des Instituts für Chemie zu Dank verpflichtet. Der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Chemie danke ich für die Anfertigung der NMR-inserts und für den „richtigen Schliff“ an den Autoklaven und damit auch dieser Arbeit. Dem Institut für Kristallzüchtung und dabei insbesondere Herrn Albert Kwasinewski möchte ich für die XRD-Messungen danken, die während der Reparatur unseres Diffraktometers durchgeführt wurden.

Bei Frau Dr. Franziska Emmerling möchte ich mich für die Möglichkeit die DLS-Experimente in ihrer Arbeitsgruppe durchzuführen, sowie wissenschaftliche Diskussionen bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich in jeder erdenklichen Lebenslage unterstützt haben und immer wieder für die richtige Ablenkung jenseits der Wissenschaft gesorgt haben. Fabian und Benjamin möchte ich für die Eröffnung völlig neuer Sichtweisen und ungezählte Stunden der Entspannung durch Ablenkung danken. Der allergrößte Dank gilt allerdings Saskia für ihre Unterstützung und ihr Verständnis in den letzten Jahren und auch ansonsten für einfach alles.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich die vorliegende Arbeit selbstständig erarbeitet und verfasst zu haben. Alle verwendeten Hilfsmittel sind aufgeführt, sowie sämtliche der Literatur entnommenen Erkenntnisse als solche gekennzeichnet und als Zitat im Literaturverzeichnis aufgelistet.

Berlin, den 20.01.2015

Matthias Karg