

20. Aug. 1998

Diss. ETH Nr. 12622

**Untersuchungen zu nanoskopischen Funktionsstrukturen –
Dotierungen von Faujasiten und
Nanoröhren von Vanadiumoxid**

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
Petra Silvia Bitterli-Stoschitzky
Dipl. Chem. ETH
geboren am 04.01.1969
österreichische Staatsangehörige

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. R. Nesper, Referent
Prof. Dr. A. Togni, Korreferent



Zürich 1998

*Meinem lieben Beat und meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet*

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Reinhard Nesper für die Unterstützung und Betreuung meiner Dissertation sowie die guten Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Antonio Togni danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Prof. Hans-Ude Nissen, Laboratorium für Festkörperphysik, danke ich für das Interesse an elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Vanadiumoxid-Nanoröhren. Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Frank Krumeich für die Durchführung der TEM-Untersuchungen und die Geduld, die er beim Messen meiner Proben und bei der Entwicklung der Fotos hatte, bedanken.

Ich danke Dr. Lynne McCusker und Dr. Christian Bärlocher, Laboratorium für Kristallographie, für die Möglichkeit, an ihren Gruppenseminaren teilzunehmen und dadurch einen vertieften Einblick in die Zeolithchemie und -kristallographie erhalten zu haben.

Dr. Holger Meyer zu Altenschildesche, Dr. Heinz Rügger, Laboratorium für Anorganische Chemie, und Felix Bangerter, Laboratorium für Technische Chemie, danke ich für die Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der NMR-Experimente.

Der Gruppe von Prof. Balázs Magyar danke ich für die Möglichkeit, ihr UV/VIS-Spektrometer benutzen zu können. Frau Kathrin Hametner danke ich für die Durchführung der anorganischen Elementaranalyse der Zeolithproben.

Der gesamten Gruppe von Prof. Reinhard Nesper danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere geht mein Dank an Dr. Hans-Joachim Muhr für die vielen Anregungen und die Unterstützung.

Ein herzlicher Dank geht auch an die folgenden Leute, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit in Kanada zu beenden: Prof. Reinhard Nesper, Dr. Hans-Joachim Muhr, Dr. Franziska Rohrer, Dr. Beat Bitterli und Frau Edith Fahrnbühl.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

- R. Nesper, M. E. Spahr, M. Niederberger, P. Bitterli, "Nanotubes, use and manufacture of same", ETH-Patent Nr. PCT/CH97/00470
- M. E. Spahr, P. Bitterli, R. Nesper, M. Müller, F. Krumeich, H.-U. Nissen, "Redoxaktive Nanoröhren aus Vanadiumoxid", *Angew. Chem.* **110** (Nr. 9), 1339-1342 (1998), *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (No. 9), 1263-1265 (1998)

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Zusammenfassung	VII
Abstract	IX
1 Einleitung	1
1.1 Kationenaustausch in Zeolithen und die Bildung von Composites	1
1.2 Nanoröhren als Grundlage neuer Nanodevices	3
2 Charakterisierungsmethoden	7
2.1 Allgemeines	7
2.2 ²³ Na MAS-NMR-Spektroskopie	7
2.3 Diffuse Reflexionsspektroskopie im UV/VIS-Bereich.....	9
3 Resultate der Adsorptionsversuche in Faujasit	13
3.1 Funktionelle Ionen innerhalb des Zeolithen Y	13
3.2 Adsorption von Chloropentammincobalt(III)-chlorid in NaY.....	16
3.2.1 Prinzip	16
3.2.2 UV/VIS-Spektroskopie.....	16
3.2.3 Weitere Analysen	21
3.3 Adsorption von Hexammincobalt(III)-chlorid in NaY	22
3.3.1 Allgemeines	22
3.3.2 UV/VIS-Spektroskopie.....	23
3.3.3 Festkörper NMR-Spektroskopie.....	27
3.3.4 Röntgen-Pulverbeugung	32
3.3.5 Elementaranalyse	34
3.3.6 Infrarot-Spektroskopie.....	35
3.4 Diskussion der Ergebnisse.....	37
3.4.1 Versuche mit funktionellen Ionen	37

3.4.2	Chloropentammincobalt(III)-chlorid in NaY	37
3.4.3	Hexammincobalt(III)-chlorid in NaY	38
4	Nanoröhren aus Vanadiumoxid	41
4.1	Zur Synthese der Nanoröhren	41
4.2	Strukturelle Ansätze im Reaktionsgemisch	42
4.3	Untersuchung der Vanadiumoxid-Röhren	44
4.3.1	Physikalische Eigenschaften	44
4.3.2	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)	45
4.3.3	Röntgen- und Elektronenbeugung	49
4.3.4	Infrarot-Spektroskopie	51
4.3.5	⁵¹ V NMR-Spektroskopie	52
4.3.6	¹³ C NMR	53
4.4	Nachbehandlung der Röhren	54
4.5	Modifizierung der Synthese	55
4.5.1	Verwendung von Isopropanol als Alkohol	55
4.5.2	Beeinflussung der Röhrenbildung	58
4.6	Versuche zur Phosphatierung und Oxidation der Röhren	60
4.6.1	Phosphatierung der Röhren	60
4.6.2	Versuche zur Oxidation der Röhren mittels Wasserstoffperoxid	62
4.7	Templatentfernung aus den Vanadiumoxid-Nanoröhren	65
4.7.1	Templatextraktion durch Hofmann-Abbau	65
4.7.2	Templatextraktion mit Salpetersäure	66
4.7.3	Templatextraktion durch Kationenaustausch	69
4.7.4	Kationenaustausch an zuvor behandelten Proben	81
4.8	Adsorptionsversuche	84
4.9	Diskussion der Ergebnisse	88
4.9.1	Die Struktur der Vanadiumoxid-Röhren	88
4.9.2	Templatextraktion	89
4.9.3	Phosphatierungs-, Oxidations- und Adsorptionsversuche	91
5	Experimentelle Durchführung	93

5.1	Allgemeine Bemerkungen	93
5.2	Einbau von funktionellen Ionen in Zeolith Y.....	96
5.2.1	Molybdändichlorid in NaY.....	96
5.2.2	Berlinerblau in Zeolith Y	96
5.2.3	Adsorption von Eisenphenanthrolin in NaY	97
5.2.4	Herstellung von Hexammincobalt(III)-chlorid	98
5.2.5	Herstellung von Hexammincobalt(III)-Natrium-Faujasit.....	98
5.2.6	Herstellung von Chloropentammincobalt(III)-chlorid	102
5.2.7	Herstellung von Chloropentammincobalt(III)-Natrium-Faujasit ...	102
5.3	Vanadiumoxid-Nanoröhren	103
5.3.1	Herstellung der Vanadiumoxid-Nanoröhren.....	103
5.3.2	Herstellung der modifizierten Nanoröhren	104
5.3.3	Nanoröhren-Synthese mit N-Methyl-hexadecylamin	104
5.3.4	Nanoröhren-Synthese unter Zusatz von kolloidalem Silber.....	105
5.3.5	Nachbehandlung der Röhren	106
5.3.6	Versuche zur Phosphatierung der Röhren.....	107
5.3.7	Versuche zur Oxidation der Röhren mit Wasserstoffperoxid	109
5.3.8	Versuche zur Templatentfernung mittels Salpetersäure.....	109
5.3.9	Templatextraktion durch Kationenaustausch.....	111
5.3.10	Kationenaustausch an zuvor behandelten Proben	117
5.3.11	Adsorptionsversuche	119

Abbildungsverzeichnis

1-1	$[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25\pm 5)-}$ als Beispiel einer Polyoxoverbindung	1
1-2	Zusammenstellung einiger bekannter Verbindungen mit Röhrenstrukturen	5
2-1	Ausschnitt des Faujasits entlang [111]	7
2-2	^{23}Na MAS-NMR von wasserfreiem NaY	8
2-3	Schema zur Ableitung der Kubelka-Munk-Gleichung	9
2-4	Schema des verwendeten Spektrometers	11
3-1	Termssysteme des Co^{3+} -Ions in Feldern verschiedener Symmetrie	17
3-2	Vergleich der UV/VIS-Spektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	18
3-3	Vergleich des VIS-Spektrums von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{3,8}\text{Na}_{41,3}\text{Y}$ nach verschiedenen Reaktionszeiten	19
3-4	Vergleich des UV-Spektrums von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{3,8}\text{Na}_{41,3}\text{Y}$ nach verschiedenen Reaktionszeiten	20
3-5	Besetzung von 1 bzw. 7 und 2 bzw. 6 Superkäfigen pro Elementarzelle	23
3-6	Vergleich der UV/VIS-Spektren des hydratisierten NaY mit zunehmendem Gehalt an $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	24
3-7	Die Absorptionsspektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_x\text{Na}_{48,9-3x}\text{Y}$	25
3-8	UV/VIS-Spektren der Zeolithe mit steigendem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Gehalt	26
3-9	Vergleich der Absorptionsspektren der rehydratisierten $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_x\text{Na}_{48,9-3x}\text{Y}$ -Proben	27
3-10	^{23}Na MAS NMR von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_x\text{Na}_{48,9-3x}\text{Y}$ und $\text{Na}_{48,9}\text{Y}$	28
3-11	^{23}Na Quadrupol-Echo-Spektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{0,95}\text{Na}_{46,05}\text{Y}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{3,80}\text{Na}_{37,50}\text{Y}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{7,60}\text{Na}_{26,10}\text{Y}$	29
3-12	^{59}Co MAS NMR-Spektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	31
3-13	Röntgen-Pulverdiagramme zweier wasserfreier komplexhaltiger Zeolithe	32
3-14	Resultate der Elementaranalysen der hydratisierten Zeolithe	34
3-15	IR-Spektrum von wasserhaltigem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{6,65}\text{Na}_{28,95}\text{Y}$	35
4-1	TEM-Bild des plättchenartigen Aufbaus des getrockneten Gels	43
4-2	TEM-Bild der lamellaren Strukturierung im Randbereich der Plättchen des getrockneten Gels	43
4-3	Elektronenbeugungsbild der laminaren Strukturierung des Gels	44

4-4	Übersichtsaufnahmen der Vanadiumoxid-Röhren	45
4-5	Aufbau der Röhrenwände mit schematisch dargestelltem Grundriss	46
4-6	TEM-Aufnahme der Strukturierung, die zwischen den Vanadiumoxid-Schichten als schwächerer Kontrast zu erkennen ist	48
4-7	Hochauflösende TEM-Aufnahme der Feinstruktur der Vanadiumoxid-Röhren	48
4-8	Röntgenpulverdiagramm der Vanadiumoxid-Röhren	49
4-9	Elektronenbeugungsbild der Vanadiumoxid-Röhren	50
4-10	Infrarot-Spektrum der Vanadiumoxid-Nanoröhren	51
4-11	⁵¹ V MAS NMR einer Vanadiumoxid-Nanoröhren im Vergleich zu NH ₄ VO ₃	52
4-12	¹³ C CPMAS NMR-Spektrum der Vanadiumoxid-Nanoröhren im Vergleich zum reinen Templat	53
4-13	Röntgenpulverdiagramm der Vanadiumoxid-Nanoröhren im Vergleich zu zwei behandelten Proben	54
4-14	TEM-Aufnahme einer Vanadiumoxid-Nanoröhre, die in Isopropanol statt Ethanol hergestellt wurde	56
4-15	Röntgen-Pulverdiagramm einer in Isopropanol und mit Dodecylamin als Templat synthetisierten Probe	56
4-16	TEM-Aufnahme nicht vollständig geschlossener Röhren	58
4-17	Ausschnitt eines nicht geschlossenen Röhrenendes mit schematisiertem Verlauf der Vanadiumoxid-Schichten	59
4-18	Schematische Darstellung zweier Vanadiumoxid-Schichten mit dazwischen liegender Templatdoppelschicht	60
4-19	TEM-Aufnahme einer Probe, die mit NaH ₂ PO ₄ behandelt wurde	61
4-20	Röntgenpulverdiagramm einer mit Natriumdihydrogenphosphat behandelten Vanadiumoxid-Röhren-Probe	62
4-21	TEM-Aufnahme eines Bruchstücks einer Röhre nach der Behandlung mit Wasserstoffperoxid	63
4-22	Röntgenpulverdiagramm einer mit Wasserstoffperoxid behandelten Probe	64
4-23	⁵¹ V MAS NMR einer mit Wasserstoffperoxid oxidierten Vanadiumoxid-Röhren-Probe	65
4-24	Vergleich der IR-Spektren verschiedener Vanadiumoxid-Proben	67
4-25	⁵¹ V MAS NMR einer mit Säure behandelten Probe	68
4-26	Infrarot-Spektrum einer templatfreien Nanoröhren-Probe	70

4-27 Röntgenpulverdiagramm der mit Ammoniumchlorid enttemplatisierten Vanadiumoxid-Röhren	71
4-28 TEM-Übersichtsaufnahme der templatfreien Vanadiumoxid-Röhren.....	72
4-29 Hochauflösendes TEM-Bild einer templatfreien Vanadiumoxid-Röhre	73
4-30 Vergleich der ⁵¹ V NMR-Spektren zweier Proben, bei denen das Templat durch [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ beziehungsweise NH ₄ Cl ersetzt wurde	76
4-31 ²³ Na MAS NMR einer Vanadiumoxid-Probe, die mit Natriumchlorid enttemplatisiert wurde	77
4-32 Röntgenpulverdiagramm einer Vanadiumoxid-Probe, die bei konstantem Druck mit Ammoniumchlorid behandelt wurde	78
4-33 Röntgenpulverdiagramm der mit Kupferchlorid behandelten und mit Wasser gewaschenen Vanadiumoxid-Probe.....	79
4-34 Vergleich der Röntgenpulverdiagramme verschieden schnell auskristallisierter Vanadiumoxid-Proben, die zuvor mit Kupferchlorid behandelt worden waren .	80
4-35 Vergleich der Röntgenpulverdiagramme zweier mit Ammoniumchlorid enttemplatisierten Proben mit einer gereinigten Probe	82
4-36 TEM-Aufnahme eines Bruchstücks einer Röhre.....	83
4-37 TEM-Aufnahme einiger Silberstränge, die sich bei der Templatextraktion mit Silbernitrat bildeten	85
4-38 Röntgenpulverdiagramm einer mit kolloidalem AgCl behandelten Probe	86
4-39 TEM-Aufnahme von Vanadiumoxid-Röhren mit elementarem Silber.....	87

Tabellenverzeichnis

3-1 IR-Schwingungen in wasserhaltigem [Co(NH ₃) ₆] _{6,65} Na _{28,95} Y	36
5-1 Verwendete Chemikalien	94
5-2 Externe Referenzstandards für die Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	95
5-3 Lage der UV/VIS-Absorptionsbanden von [Co(NH ₃) ₅ Cl] _{3,8} Na _{41,3} Y nach verschiedenen Reaktionszeiten	103

Zusammenfassung

Die genaue chemische Charakterisierung nanoskopischer Materialien ist eine schwierige Aufgabe, die im Rahmen verstärkter Untersuchungen in Richtung auf eine Nanotechnologie hin verbessert werden muss.

Multinukleare Festkörperkernresonanz-Spektroskopie (NMR), Transmissions-Elektronenbeugung (TEM), Röntgenpulverbeugung, UV/VIS-Reflexions-Spektroskopie und Infrarot-Spektroskopie wurden angewandt, um mikro- und nanokristalline anorganische Materialien zu charakterisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einerseits Dotierungen von Faujasiten mit funktionellen Kationen und Anionen andererseits die neu gefundenen Nanoröhren von Vanadiumoxid VO_{-2,4} untersucht. Während die Einlagerungsversuche von [Mo₆Cl₈]⁴⁺, Berlinerblau und [Fe(phen)₃]³⁺ bisher keine überzeugenden Ergebnisse lieferten, konnten systematische Beladungen mit [Co(NH₃)₆]³⁺ und [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ durchgeführt werden. Dabei wird demonstriert, dass mittels UV/VIS-Spektroskopie in Zusammenhang mit NMR entschieden werden kann, ob sich eine Verbindung im Inneren oder an der Oberfläche eines Zeolithen befindet.

Die beiden Co(III)-Amminkomplexe [Co(NH₃)₆]Cl₃ und [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ wurden erstmals durch Kationenaustausch in einen Zeolithen (NaY) adsorbiert. Die erhaltenen Einschlussverbindungen wurden eingehend spektroskopisch charakterisiert, wobei die Resultate mit der jeweiligen Komplexlösung verglichen wurden. UV/VIS-Reflexions- und ²³Na NMR-Spektroskopie zusammen mit elementaranalytischen Untersuchungen zeigen, dass sich die Komplexe im grossen Käfig des Zeolithen befinden, wobei sie leicht verzerrt sind.

Die nanokristallinen Vanadiumoxid-Röhren konnten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, TEM-, ⁵¹V und ¹³C NMR-Untersuchungen weiter charakterisiert werden. Es wurde gezeigt, dass die Röhren aus einer Abfolge aus kristallinen Vanadiumoxid- und Templatschichten aufgebaut sind, wobei das Templat wahrscheinlich als paraffinartige Einfachschicht vorliegt. Durch die Abwandlung der Synthese konnten Nanoröhren hergestellt werden, die bei gleichbleibendem Aussendurchmesser einen sehr kleinen Innendurchmesser aufweisen.

Es ist erstmals gelungen, die Vanadiumoxid-Röhren durch einen Kationenaustausch zu enttemplatisieren, wobei die Struktur der Vanadiumoxid-Schichten erhalten bleibt. Durch die Templatentfernung konnte weiterhin demonstriert werden, dass das Templat während der Synthese protoniert wird und als Alkylammoniumkation in der Struktur vorliegt. Die Versuche zur Templatentfernung haben gezeigt, dass durch den Kationenaustausch nicht nur Modifizierungen des Röhrenaufbaus und der Redoxzustände am Vanadium möglich sind, sondern dass funktionelle Kationen wie zum Beispiel Übergangsmetallkomplexe mit interessanten elektrischen und magnetischen Eigenschaften eingeführt werden können. Im Prinzip ist damit ein Zugang zu sogenannten Quantenschichtstrukturen (quantum layers) in Röhrenform eröffnet worden.

Erste Versuche zur Oxidation der Röhren, Bildung von Phosphatschutzgruppen und Adsorption von Silber beziehungsweise Silberchlorid brachten ermutigende Ergebnisse, die im Hinblick auf weitere Funktionalisierungen der Nanoröhren von Bedeutung sind. Spektroskopische- und TEM-Untersuchungen zeigen jedoch häufig das Auftreten von Spannungen, so dass die Röhren aufbrechen.

Abstract

The exact chemical characterisation of nanoscopic materials is a difficult problem, which should be improved with regard to the intensified research towards a nano-technology.

Multinuclear solid-state NMR spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), powder x-ray diffraction, UV/VIS reflection, and infrared spectroscopy were applied to characterise micro- and nano-crystalline inorganic materials.

In this study the doping of Faujasite with functional cations and anions on one hand, the lately discovered nanotubes of vanadiumoxide VO_{-2.4} on the other hand were investigated. As the adsorption of [Mo₆Cl₈]⁴⁺, prussian blue, and [Fe(phen)₃]³⁺ failed so far, systematic loading experiments with [Co(NH₃)₆]³⁺, and [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ were done. It is shown that with the combination of UV/VIS and NMR spectroscopy one can determine if the compound is inside the zeolite or on the outer surface.

For the first time the Co(III)-amine complexes [Co(NH₃)₆]Cl₃ and [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ were adsorbed into a zeolite (NaY) by cation exchange. The resulting inclusion compounds were analysed with spectroscopic techniques. UV/VIS reflection and ²³Na NMR spectroscopy together with elemental analysis proved that the complexes are located in the supercage of the zeolite being slightly distorted.

The nano-crystalline vanadiumoxide tubes were thoroughly analysed with powder x-ray diffraction, TEM, ⁵¹V, and ¹³C NMR. It is shown that the tubes are built of alternating layers of crystalline vanadiumoxide and template. The template probably forms paraffin-type monolayers. With a slight modification of the synthesis nano-tubes with an unchanged outer diameter are formed that have a very small inner diameter.

For the first time the template was extracted out of the structure of the vanadiumoxide nano-tubes through a cation exchange. The structure of the vanadiumoxide layers remained unchanged. The successful exchange of the template indicates that the template is protonated during the synthesis forming an alkyl-ammonium cation. The cation exchange experiments have shown that not only a modification of the tube-structure and the redox state of the vanadium is possible but also the insertion of

functional cations as for example transition metal complexes with interesting electric and magnetic properties. In principle an approach to so called quantum layers in form of tubes is made.

First attempts to oxidise the tubes, form phosphate protecting groups, or adsorb silver or silverchloride partially succeeded. These results are important for further functionalisations of the nano-tubes. Though spectroscopic and TEM studies show the occurrence of tension that lead to brakes in the tubes.

1 Einleitung

1.1 Kationenaustausch in Zeolithen und die Bildung von Composites

Das Interesse an Nanogrößenstrukturen und an supramolekularer Chemie hat in den letzten Jahren enorm zugenommen [1-4]. Beide Gebiete befassen sich unter anderem mit Kombinationen zum Teil bekannter Stoffe, die durch die Wechselwirkung nicht kovalenter Bindungen gebildet werden. Dazu zählen Systeme wie anorganische Polyoxoverbindungen (Abbildung 1-1) [5,6] und Zeolithe [7,8], sowie Porphyrine [9] und Kronenether [10], um nur einige zu nennen.

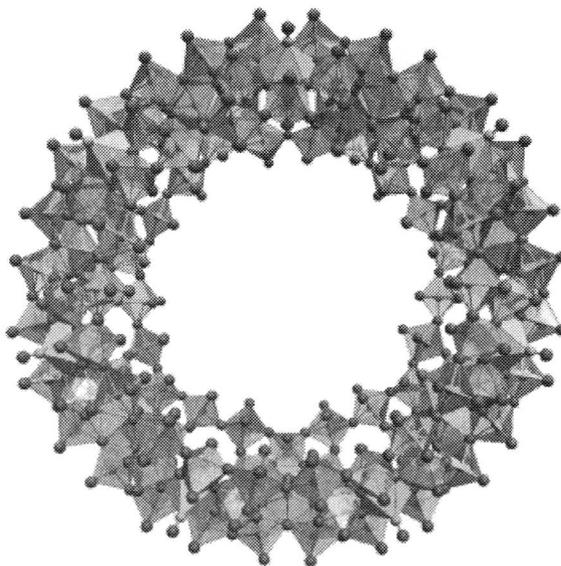


Abbildung 1-1. $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{420}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{(25\pm5)-}$ als Beispiel einer Polyoxoverbindung [6]¹.

¹ Ich danke Dr. Martin Brändle, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich, für die Bereitstellung dieser Grafik.

Durch das steigende Interesse an supramolekularer Chemie gewinnt die Adsorption von Gastmolekülen in Zeolithen immer mehr an Bedeutung [11-16]. Ausgenutzt wird dabei die Tatsache, dass die Moleküle im Zeolithen andere optische und physikalische Eigenschaften aufweisen als in fester Form oder in Lösung, da die Moleküle separiert voneinander vorliegen. Das erlaubt, solche Spezies in neuer Form zu untersuchen und ihre geänderten Eigenschaften auszunutzen.

Das Vorgehen zur Beladung des Zeolithen mit Gastmolekülen hängt von den physikalischen Eigenschaften letzterer ab. Es können vier Methoden unterschieden werden:

- Beladung des Zeolithen durch eine Festkörper-Reaktion. Die Edukte werden in Form von Pulver oder Pillen im Sinne der Festkörper-Synthese auf eine angemessene Temperatur erhitzt.
- Beladung aus der Gasphase. Flüchtige Gastmoleküle werden aus der Gasphase in den Zeolithen adsorbiert.
- Beladung aus der Lösung. Flüssige oder geschmolzene Prekursoren sowie Lösungen der Edukte werden mit dem Zeolithen gemischt, wobei eine Adsorption oder - bei Salzlösungen - ein Kationenaustausch stattfindet.
- In-situ Synthese des Gastes. Das Gastmolekül wird entweder direkt im Zeolithen synthetisiert oder das Gastmolekül wird während der Zeolithsynthese dem Reaktionsgemisch beigegeben. Dabei können alle oben genannten Beladungsformen eingesetzt werden.

Im weiteren wird nur auf den Kationenaustausch eingegangen, weil wir uns im Rahmen dieser Arbeit darauf konzentriert haben. Der Kationenaustausch erfolgt in Lösung durch den Austausch des im Zeolithen vorliegenden Kations durch das Gastmolekül, das als Salz in Lösung vorliegt.

Ein grosses Problem bei zeolithischen Wirt/Gast-Systemen ist, dass sie im Hinblick auf die Lage der Gastmoleküle sehr schwierig zu analysieren sind. Es kann häufig nicht unterschieden werden, ob sich die Gastmoleküle im Inneren oder nur an der Oberfläche des Zeolithen befinden. Um die katalytische Aktivität, besondere optische oder andere physikalische Eigenschaften der entstandenen Materialien zu verstehen und so eventuell zu optimieren, ist die Kenntnis der genauen Lage der Gastmoleküle jedoch von entscheidender Wichtigkeit.

In dieser Arbeit sollte der Einbau grösserer Einheiten in Zeolithe untersucht werden, um zu testen, unter welchen Bedingungen und wo im Zeolithen funktionelle, komplexe Kationen, eventuell auch Anionen aufgenommen werden können. Insbesondere wurden Cobaltammin-Komplexe in Zeolith Y ausgetauscht, um die physikalischen Eigenschaften der Komplexe im Vergleich zur Lösung zu untersuchen. Dabei sollten nur Röntgenpulverdiffraktometrie, Infrarot-, Festkörper-NMR- und UV/VIS-Spektroskopie verwendet werden, um die Analysenergebnisse nachfolgender Projekte möglichst einfach interpretieren zu können.

1.2 Nanoröhren als Grundlage neuer Nanodevices

In engem Zusammenhang zur supramolekularen Chemie können auch Nanoröhren aller Art genannt werden. Sie bilden den Übergang zwischen den klassischen molekularen Einheiten und den Mikro-Grössenstrukturen. Da chemische Reaktivität und physikalische Eigenschaften im Nanobereich empfindlich von der Grösse der Anordnung bestimmt werden, sind Nanogrössen-Materialien in vielerlei Hinsicht interessant, besonders jedoch zur Herstellung sehr fein verteilter, hoch-funktioneller und materialsparender Nanodevices.

Es können kugelartige, pilzförmig, plättchen- und stäbchenartig oder röhrenförmige Teilchen auftreten, um nur einige zu nennen, wobei die Form bereits wichtige Eigenschaften wie zum Beispiel isotropes beziehungsweise anisotropes Verhalten und ortsabhängige Oberflächenreaktivitäten mitbestimmt.

Die Röhrenform erscheint besonders attraktiv, weil sie bereits drei grundsätzlich verschiedene Kontaktbereiche eröffnet: innere und äussere Oberflächen sowie die Röhrendenden.

Recht gut bekannt sind bereits die Kohlenstoffnanoröhren [17], die je nach Synthesebedingungen aus einer oder mehreren graphit-artigen Schichten bestehen können (Abbildung 1-2c). Sie haben viel Interesse hinsichtlich möglicher Anwendungen für potentielle zukünftige Nanodevices geweckt.

Auch die Aluminosilikate der MCM-Klasse mit kontinuierlichen Gerüststrukturen und Tunneldimensionen zwischen 3 und 10 nm sind von grossem Interesse, weil sie

den Bereich der zeolithartigen Materialien deutlich erweitern [18,19]. Zu ihrer Synthese werden Surfactants als Template und den Flüssigkristallen verwandte Systeme als Strukturdirigenten eingesetzt, die die Aluminosilikatprecursoren geometrisch organisieren und damit auch die in der Folge durch Polymerisation entstehenden Aluminosilikatgerüste. Die Generalisierung dieses Konzeptes komplementärer elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Surfactantmolekülen und geladenen oder polarisierten Metalloxy-Precursoren als anorganische Komponenten, hat neue Wege für die kontrollierte Herstellung periodischer surfactantbasierter anorganischer Strukturen eröffnen.

Die bekannteste natürlich vorkommende Verbindung, die eine Art Röhren bildet, ist der Chrysotil [20] (Abbildung 1-2a, b). Das Schichtsilikat erhielt seinen Namen aufgrund des faserartigen Aussehens: griechisch *chryos*: Gold, *tilos*: Faser. Der kationenreiche Asbest ist aus Si_2O_5 -Tetraeder-Schichten und Oktaederschichten aus Kationen aufgebaut, wobei nur eine Seite der Oktaederschicht mit der Tetraederschicht verbunden ist. Da die Tetraeder der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schicht etwas andere Platzanforderungen haben als die Oktaeder, weichen die nicht verbrückenden Sauerstoffatome von der idealen Ebene ab. Die entstehenden Lücken zwischen Oktaeder- und Tetraederschicht lassen sich durch die Krümmung der beiden Schichten minimieren. Diese Krümmung hat zur Folge, dass sich das Schichtsilikat zu Röhren aufrollt.

Des Weiteren sind seit 1986 durch die sogenannte Templat-Synthese Nanoröhren oder Nanofasern aus Metallen, Polymeren, Kohlenstoff und Halbleitern zugänglich [21] (Abbildung 1-2d). Die Bezeichnung „Templat-Synthese“ bezeichnet in diesem speziellen Fall die Synthese von Nanopartikeln innerhalb nanoporöser Membranen, wobei die Membranen als Template dienen. Diese Template sind entweder nanoporöse Polymere oder poröses Aluminiumoxid. Letzteres eignet sich besser, da sich die Poren nicht wie bei den Polymer-Membranen durchdringen, sondern weitgehend zur Oberfläche senkrecht stehen. Poren mit Durchmessern von 5 bis 200 nm können hergestellt werden.

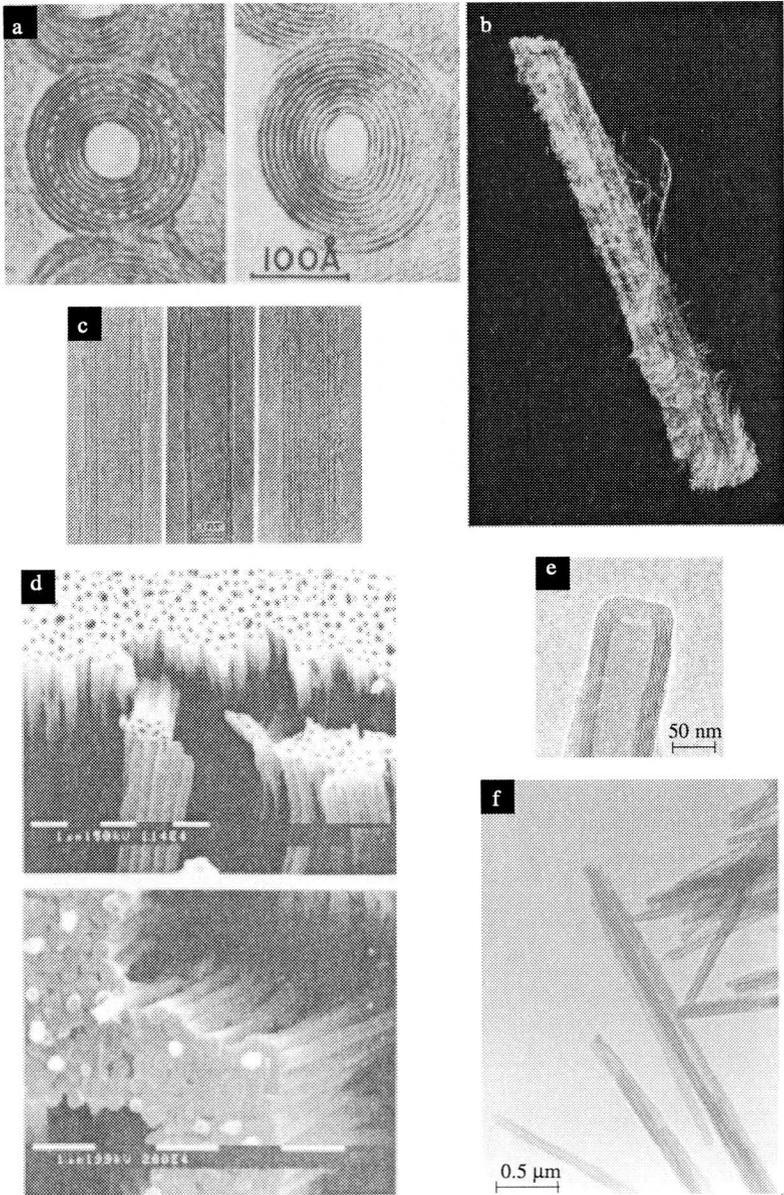


Abbildung 1-2. Zusammenstellung einiger bekannter Verbindungen mit Röhrenstrukturen.– a, b Chrysozil [20,22]; c Kohlenstoff-Nanoröhren [23]; d Kohlenstoff-Röhren (unten) und - Fasern (oben) mit Al_2O_3 als Templat hergestellt [21]; e, f Vanadiumoxid-Nanoröhren.

Die Synthese der Röhren innerhalb der Al_2O_3 -Poren erfolgt durch elektrochemische Abscheidung, Abscheidung aus der Lösung mit anschließender Reduktion, chemische Polymerisation, Sol-Gel-Abscheidung oder chemical vapor deposition (CVD), wobei die Methoden auch kombiniert werden können, um z.B. TiS_2 -Röhren mit Goldkern für wiederaufladbare Lithium-Batterien herzustellen. Die Länge der Röhren kann durch die Länge der Einwirkung der Edukte auf die Membran bestimmt werden. Dies ist sehr wichtig zur Kontrolle des Verhältnisses von Länge zu Durchmesser („aspect ratio“), denn die optischen Eigenschaften von Nanometallen sind davon abhängig.

Es ist jedoch schwierig, gezielte gut definierte einheitliche Nanogrößenobjekte zu erzeugen, weil bis heute weder die für die Mikrotechnologie typischen physikalischen Methoden noch die geplante chemische Synthese diesen Bereich gut erschliessen können.

Die Vanadiumoxid-Nanoröhren, die in dieser Arbeit weiter untersucht wurden, sind erstmals 1996 synthetisiert worden [24], wobei erstmals Röhren durch eine direkte Synthese gezielt und mit grosser Ausbeute hergestellt werden konnten (Abbildung 1-2e, f). Sie werden durch eine templatunterstützte modifizierte Sol-Gel-Methode synthetisiert und sind aus einer Abfolge konzentrischer Vanadiumoxid-Schichten aufgebaut. Die Länge der Röhren liegt bei ca. $2\ \mu\text{m}$, der Innendurchmesser beträgt zwischen 15 und 50 nm, der Aussendurchmesser zwischen 50 und 140 nm und die Wandstärke zwischen 15 und 40 nm, je nach Länge des verwendeten Templates.

Das Ziel dieser Arbeit war, die Bildung der Röhren besser zu verstehen, einheitliche Röhren synthetisieren zu können, das Templat zu entfernen und erste Versuche zu machen, die Röhren zu füllen oder zu beschichten, wobei mehr über die Stabilität der Röhren gegenüber Oxidationsmitteln, Säuren und Lösungsmitteln erfahren werden sollte.

2 Charakterisierungsmethoden

2.1 Allgemeines

In diesem Kapitel soll näher auf spezielle Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, eingegangen werden. Dies sind die ^{23}Na NMR-Spektroskopie und die UV/VIS- Reflexions-Spektroskopie. Es wird weitgehend darauf verzichtet, die theoretischen Grundlagen herzuleiten, da diese andernorts besser beschrieben sind [25-35]. Es soll vielmehr auf die in dieser Arbeit wichtigen Aspekte der verschiedenen Methoden eingegangen werden.

2.2 ^{23}Na MAS-NMR-Spektroskopie

Mittels ^{23}Na MAS-NMR lassen sich im wasserfreien NaY vier verschiedene Kationenpositionen unterscheiden (Abbildung 2-1) [36].

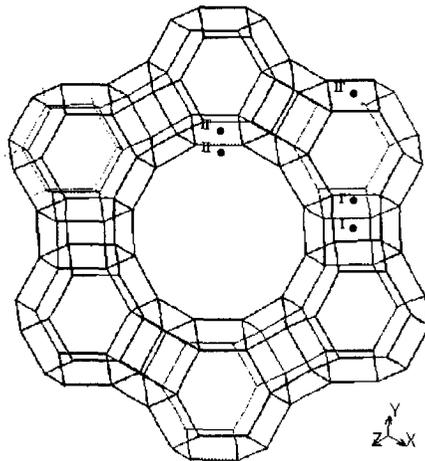


Abbildung 2-1. Ausschnitt des Faujasits entlang [111]. Die vier Kationenpositionen sind mit I, I', II und II' bezeichnet.

Die Position im Doppelsechtring (I) liefert ein scharfes Signal bei -5 ppm, da durch die hohe Symmetrie der Lage die Quadrupolwechselwirkungen minimiert sind. Die beiden Positionen I' und II' im Sodalitkäfig ergeben ein Signal bei -24 ppm. Das Signal ist ebenso wie dasjenige des Natriums im Superkäfig (II) durch Quadrupolwechselwirkung relativ breit. Die Position II ergibt zwei Signale bei -24 und -56 ppm (Abbildung 2-2).

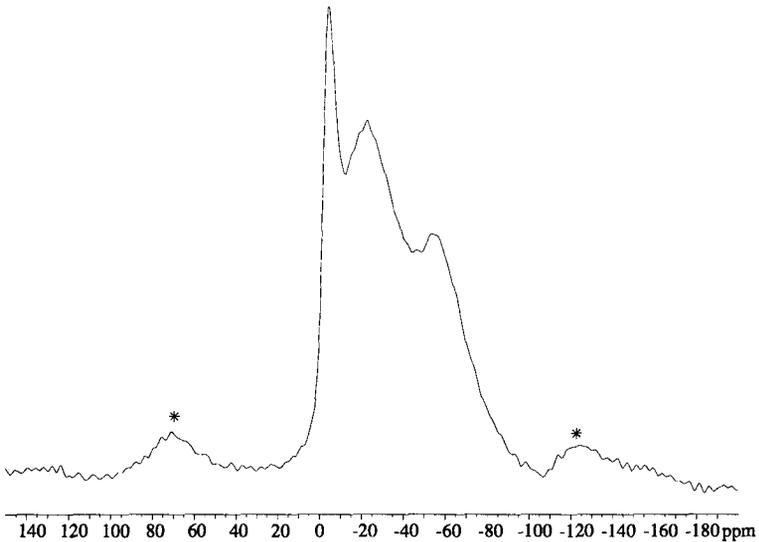


Abbildung 2-2. ^{23}Na MAS-NMR von wasserfreiem NaY. Die mit * bezeichneten Peaks sind Rotationsseitenbanden. Rotationsfrequenz 10.0 kHz.

Ändert sich durch einen Kationenaustausch die Besetzungszahl der Natriumpositionen, so hat dies einen Einfluss auf die Intensitäten der NMR-Signale. Eine Adsorption von Gastmolekülen oder Lösungsmittel beeinflusst die geometrische Umgebung der Natrium-Atome, wodurch sich die Quadrupolwechselwirkung ändert und die Signale breiter oder schärfer werden.

Wird also ein Spektrum einer behandelten Zeolithprobe mit demjenigen eines reinen Faujasits verglichen, kann aus der Änderung der Signalbreite und des Intensitätsverhältnisses auf die Änderung der Geometrie und der Besetzung der Natriumpositionen geschlossen werden.

2.3 Diffuse Reflexionsspektroskopie im UV/VIS-Bereich

Die Reflexionsspektroskopie befasst sich mit der spektralen Untersuchung von Licht, das von einem Körper fester Konsistenz zurückgeworfen wird. Es lassen sich die beiden Extremfälle der regulären Spiegelreflexion und der diffusen Reflexion einer ideal matten Oberfläche unterscheiden. In der Praxis liegen stets beide Reflexionstypen zu unterschiedlichen Anteilen vor.

Bis heute existiert keine strenge Theorie der Mehrfachstreuung. Die sogenannte Zweikonstanten-Theorie von Kubelka und Munk [37] ist jedoch weitgehend akzeptiert. Auf dem Gebiet der Reflexionsspektroskopie kommt ihr die gleiche Bedeutung zu wie dem Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz für die Absorptionsspektroskopie klarer Proben².

Folgende Voraussetzungen müssen für die Zweikonstanten-Theorie von Kubelka und Munk erfüllt sein:

- Die Teilchen der beobachteten Schicht müssen regellos verteilt und sehr viel kleiner als die Dicke der Schicht sein.
- Die Streuerverteilung muss isotrop sein, darf also keine regulären Reflexionsanteile aufweisen (Lambertsches Cosinusetz).

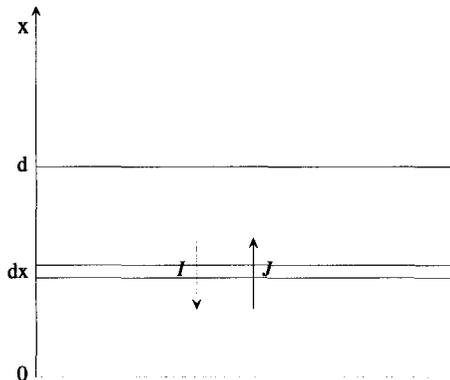


Abbildung 2-3. Schema zur Ableitung der Kubelka-Munk-Gleichung.

² Ursprüngliches Ziel von Kubelka und Munk war es, Zeitungspapier gleichzeitig dünn (leicht) und möglichst wenig durchscheinend zu machen.

Um den Strahlungstransport in einem gleichzeitig stark streuenden und absorbierenden, unbegrenzten Medium zu beschreiben, wird der Lichtstrom in zwei gegenläufige Ströme eingeteilt (Abbildung 2-3).

Der einfallende Teilstrom I fließt aus $+x$ -Richtung von oben in die Probe hinein, der gestreute Teilstrom J aus $-x$ -Richtung nach oben heraus. Diese Näherung führt dazu, dass bei Mehrfachstreuung und vollkommen diffuser Bestrahlung die mittlere Weglänge innerhalb einer Probe identisch ist mit derjenigen bei paralleler Einstrahlrichtung unter 60° - oder gleichbedeutend - genau doppelt so gross wie bei (üblicherweise) kollimierter senkrechter Einstrahlung. Somit ist die mittlere Weglänge $2dx$.

Es werden zwei Konstanten definiert: Absorptions- (k) und Streukoeffizient (s) (des betreffenden Mediums pro cm), wobei nur die Strahlung in den rückwärtigen Halbraum - gemessen gegen die Einstrahlrichtung - als Streuung bezeichnet wird. Es lassen sich zwei gekoppelte Differenzialgleichungen für die Änderung der beiden Strahlungsflüsse I und J in der Schicht dx aufstellen, die gelöst zur Kubelka-Munk-Funktion führen:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty)$$

R_∞ : diffuses Reflexionsvermögen (Reflexion einer unendlich dicken Probe)
 $K = 2k, S = 2s$

Statt R_∞ wird meistens das relative Remissionsvermögen R'_∞ gegen einen nichtabsorbierenden Standard, wie MgO oder Bariumsulfat gemessen. Statt R'_∞ kann auch $\log(1/R'_\infty)$ (scheinbare Extinktion) gegen λ auftragen werden, was Extinktionskurven bei Durchsichtsmessungen entspricht. Letzteres wurde zum Vergleich der Zeolithproben mit den Lösungen verwendet.

Die Messanordnung mit eingebauter Ulbrichtscher Kugel zur Messung der diffusen Reflexion ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Die monochromatische Strahlung wird von der Probe diffus gestreut. Um die Isotropie gewährleisten zu können, ist die Ulbrichtsche Kugel innen mit einem nichtabsorbierenden Weissstandard beschichtet.

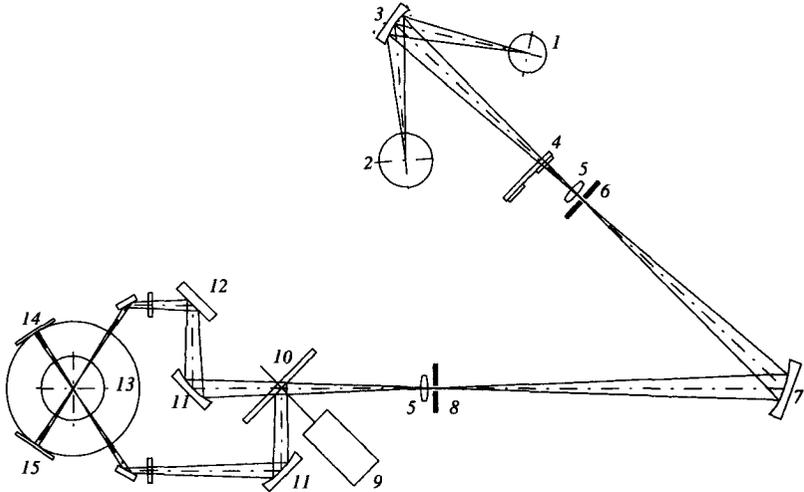


Abbildung 2-4. Schema des verwendeten Spektrometers. – 1 Quarz-Halogenlampe; 2 D_2 -Lampe; 3 Lichtquellenumschalter; 4 Filterrad; 5 Feldlinse; 6 Eingangsspalt; 7 Konkav holographisches Gitter; 8 Ausgangsspalt; 9 Motor; 10 Rotierender Spiegel; 11 Toroidspiegel; 12 Transferspiegel; 13 Photomultiplier; 14 Probe; 15 Referenz.

Da durch reguläre Reflexionsanteile erhebliche Abweichungen von der Kubelka-Munk-Theorie auftreten, muss versucht werden, den regulären Remissionsanteil auszuschalten. Dies kann durch die Verdünnungsmethode erzielt werden. Dabei wird das zu untersuchende Pulver mit einem nicht absorbierenden Standard in so grossem Überschuss verdünnt, dass der reguläre Anteil der Remission bei der relativen Messung gegen den gleichen reinen Standard innerhalb der Messgenauigkeit der Methode herausfällt. Die Zeolithproben wurden deshalb mit der fünffachen Menge des Standards verdünnt. Reine Zeolithe wurden gegen Bariumsulfat gemessen, Zeolithe nach einem Kationenaustausch wurden gegen den reinen Zeolithen gemessen.

Die Proben wurden in Quarzküvetten untersucht, was das Reflexionsvermögen der Probe erniedrigt, jedoch keinen Einfluss auf die Lage der Maxima hat.

Die Feuchtigkeit der Probe hat folgenden Einfluss auf das Spektrum: Der Brechungsindex des Komplexes sei n , der Brechungsindex des umgebenden Mediums sei n_0 (Matrix). Wird Luft teilweise oder ganz durch Wasser ($n_0 = 1.3$ im Vergleich

zu. Luft) ersetzt, so wird das Verhältnis n/n_0 kleiner. Der Streukoeffizient nimmt folglich ab und $F(R_\infty)$ zu. Eine feuchte Probe erscheint also dunkler als eine trockene. Um den Einfluss der Feuchtigkeit auf das Spektrum möglichst klein zu halten, wurden alle Proben gleich behandelt und vor der Messung jeweils in einem Exsikkator über einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung für einige Stunden stehen gelassen.

Ein grosser Vorteil der Messung einer festen Probe im Gegensatz zur Lösung ist, dass im Festkörper definierte Verbindungen vorliegen. Dadurch können mit Hilfe der diffusen Reflexionsspektroskopie häufig besser strukturierte Spektren erhalten werden, aus denen auch mehr über die Struktur ausgesagt werden kann.

3 Resultate der Adsorptionsversuche in Faujasit

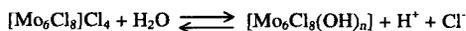
3.1 Funktionelle Ionen innerhalb des Zeolithen Y

Die systematische Untersuchung einfacher Werner-Komplexe in Zeolithen war die Folge mehrerer offenbar gescheiterter Versuche, funktionelle Ionen in NaY einzulagern. Eines davon ist das vierfach geladene Kation $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ das beim Auflösen von MoCl_2 in polaren Lösungsmitteln entsteht und einige Zeit stabil ist [38-40].

Die Einheiten $[\text{Mo}_6\text{X}_8]$ gehören zu den klassischen Clusterspezies, wie sie in einfachen Halogeniden MoX_2 oder in Chevrel-Phasen $\text{M}_x[\text{Mo}_6\text{X}_8]$ auftreten. Beide Verbindungstypen haben seit ihrer Entdeckung viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen, wobei die letzteren vor allem wegen ihrer supraleitenden Eigenschaften stark untersucht werden [41,42].

Wir wollten versuchen $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -Cluster per Ionenaustausch gegen Na^+ in Faujasit einzulagern, um eventuelle Wechselwirkungen der Cluster untereinander untersuchen zu können. Besonders interessant bei diskreten Metallclustern ist die Möglichkeit, "single electron hopping" Vorgänge zu erhalten, die für eine zukünftige Nanotechnologie von grossem Interesse wären [43].

Es wurden Serien von Beladungsversuchen von gelöstem MoCl_2 in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (Verhältnis 1:1 bis 4:1) mit NaY durchgeführt (vgl. Seite 96). MoCl_2 ist zwar in Ethanol alleine löslich, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ lässt sich jedoch mit einem Ionentauscher in einem Ethanol/Wasser-Gemisch leichter gegen Protonen austauschen [44]. Stets wurden bei der Umsetzung mit NaY gelbe Zeolithpräparate erhalten, was für den Erhalt von Mo^{2+} spricht. Die typischen $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -Cluster-Schwingungen sind in allen Infrarot-Spektren noch zu beobachten. Auch wird in einigen Rückständen NaCl detektiert, was auf einen Ionenaustausch mit dem Zeolithen schliessen lässt. Allerdings gibt es Hinweise auf eine gewisse Hydrolyse des $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ -Kations. Dabei werden an die in der Festkörperstruktur von verbrückenden terminalen Cl-Atomen besetzten Stellen Hydroxylgruppen angelagert nach [40]:



Diese Nebenreaktion erzeugt nicht nur niedriger geladene Clusterspezies, sondern senkt auch den pH-Wert wodurch ein Na^+ - H^+ -Austausch im Zeolithen stattfinden kann, dessen Resultat dann ebenfalls die Bildung von NaCl im Rückstand ist. Da keine Eindeutigen Hinweise auf eine wirkliche Beladung der Zeolithkavernen mit Clusterspezies erhalten wurden, und vieles für die Oberflächenabsorption spricht, wurden diese Versuche zurückgestellt.

Es ist schon seit langem bekannt, dass Nitroprussiate $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ durch Bestrahlung mit monochromatischem Licht in langlebige Elektronenzustände angeregt werden können. Obwohl die zwei beobachteten Anregungszustände nur zu 50 % beziehungsweise 30 % populiert werden können, geht man heute von einem monomolekularen Charge-Transfer-Mechanismus aus [45]. Unser Ziel war es, Bedingungen zu erkunden, unter denen das Anion so in Hohlraumstrukturen untergebracht werden könnte, dass es quasi isoliert von anderen Prussiationen vorläge, um dann die Anregungen in diesem neuen Material zu testen.

Da der einfache Ionenaustausch nicht in Frage kommt, konnte nur darauf gesetzt werden, dass aus einer ionenreichen Lösung das komplexe Anion mit einer Kationenhülle in den Zeolithen einzubringen wäre (Anionen-Zeolithe sind bis heute nicht verfügbar). Die Versuche, Nitrosylprussiat direkt aus der Lösung in Faujasit einzubauen, schlugen aber alle fehl: Entweder wurden keine Hinweise für eine Aufnahme des Komplexes gefunden oder der Zeolith wurde zerstört, was an der nachlassenden Kristallinität in den Röntgenbeugungsdiagrammen feststellbar war [46].

In einer anderen Serie von Experimenten wurde deshalb versucht, einen anderen ähnlichen Eisenkomplex einzuführen, nämlich $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, um diesen im Zeolithen mit dem entsprechenden Gegenkation Fe^{3+} zu dem intensiven Farbstoff Berlinerblau umzusetzen [47]. Die Farbintensität sollte als Mass für die Beladung genommen werden können. Interessant war ausserdem zu sehen, ob die Ligandenstärke durch das "Confinement" im Zeolithen verändert würde. In diesem Fall sollte es möglich sein, durch die Wahl des Zeolithen Anregungen am Eisen zu steuern. Eisenkomplexe mit N-Liganden bilden die bekannten Spin-Cross-Over-Systeme, die insbesondere von der Arbeitsgruppe Gütlich ausgiebig untersucht worden sind [48]. Der Einbau in Zeolithe

würde hier faszinierende neue Möglichkeiten eröffnen.

Für die Herstellung wurde ein mit Fe^{3+} ausgetauschter Zeolith (NaY) mit einer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Lösung umgesetzt (vgl. Seite 96). Die Herstellung des Fe^{3+} -ausgetauschten Zeolithen erwies sich als schwierig, da konzentrierte Fe^{3+} -Lösungen den Zeolithen stark angreifen. Durch die Umsetzung mit einer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Lösung wurden zwar grün-blaue Zeolithe erhalten, die Versuche verliefen aber ebenso negativ wie diejenigen mit Nitroprussiat.

Schliesslich wurde noch der intensiv dunkel-orange gefärbte Phenanthrolinkomplex $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ eingesetzt, der im Gegensatz zu den Cyanokomplexen positiv geladen ist (vgl. Seite 97). Einmal im Zeolithen, sollten diese wegen ihrer Grösse relativ wenig Neigung zeigen, schnell wieder hinauszudiffundieren. Durch Ligandenaustausch gegen Cyanidionen sollten dann entsprechende Folgeprodukte erzeugt werden. Auch hierbei wurden keine überzeugenden Ergebnisse gefunden, die Anlass zu einer Weiterführung dieser Experimente gegeben hätten.

Insgesamt haben sich bei diesen Untersuchungen fünf Problemfelder herauskristallisiert:

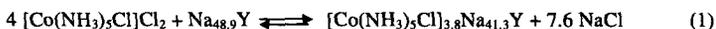
1. Es ist schwierig, zwischen Oberflächenabsorption und Adsorption im Zeolithen zu unterscheiden.
2. Durch Besetzung oberflächennaher Hohlräume können die Zugänge für weitere Adsorption des Reagens verstopft werden.
3. Konzentrierte Reagenslösungen mit hohen Ionenstärken können den Zeolithen stark schädigen.
4. Anionische Komplexe sind auch mit Kationenhüllen (hohe Salzkonzentrationen) nicht einfach in Zeolithe wie Faujasit zu bringen.
5. Die Analyse der Beladung von Zeolithen ist bekanntermassen schwierig.

Deshalb sollten nun zunächst an Hand einfacher gut bekannter kationischer Kobaltkomplexe die Sorptionsvorgänge am Faujasit-Zeolithen untersucht werden.

3.2 Adsorption von Chloropentammincobalt(III)-chlorid in NaY

3.2.1 Prinzip

Die Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Komplexe wurden durch einen Kationenaustausch aus der Lösung nach Reaktionsgleichung (1) in die Hohlräume des Zeolithen adsorbiert (vgl. Seite 102). Die Elementaranalyse ergab, dass 15.5 % des Natriums ausgetauscht wurden, 95 % des theoretischen Wertes (vgl. Seite 99). Die Anzahl von vier Komplexen pro Elementarzelle ergibt eine Beladung der Hälfte aller grossen Käfige, was für analytische Zwecke ausreichend, jedoch nicht so viel ist, dass die Zugänge zu den inneren Hohlräumen versperrt würden.



Werden Gastmoleküle von Zeolithen adsorbiert, so kann zwischen Adsorption an die äussere Oberfläche einerseits und in die Hohlräume des Zeolithen andererseits unterschieden werden. Im Gegensatz zu Molekülen an der Oberfläche sind diejenigen in den Hohlräumen homogen über die gesamte Probe verteilt und weisen relativ definierte strukturelle Umgebungen auf. Für viele Anwendungen werden genau diese Eigenschaften verlangt, weshalb ein grosses Interesse daran besteht, die genaue Lage der Gastmoleküle im Zeolithen zu kennen.

Anhand des Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Komplexes sollte untersucht werden, ob mittels der zur Verfügung stehenden Methoden eine Unterscheidung zwischen den beiden Adsorptionsarten möglich ist. Aus diesem Grund wurde bei gleichbleibendem Austauschgrad die Reaktionszeit zwischen 20 Minuten und 4 ½ Stunden variiert.

3.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

3.2.2.1 Das Absorptionsspektrum dreiwertiger Cobaltamminkomplexe

Die Absorptionsspektren dreiwertiger Cobaltkomplexe wurden eingehend experimentell und theoretisch untersucht [49-51]. Das Spektrum des Hexammincobalt(III)-chlorid-Komplexes zeigt zwei Absorptionsbanden bei 471 (I) und 337 nm (II), die von

den Zentralionen-Übergängen ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ bzw. ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ herrühren (Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2b).

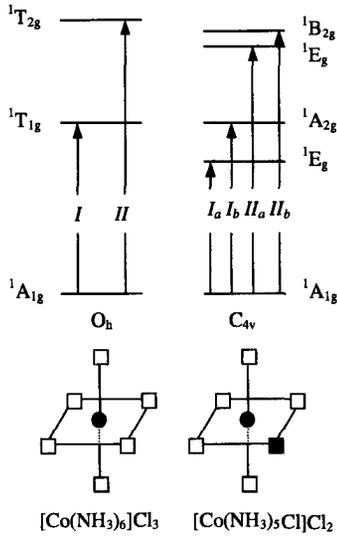


Abbildung 3-1. Termsysteme des Co^{3+} -Ions in Feldern verschiedener Symmetrie (schematisch, stark vereinfacht).

Durch die Symmetriereduktion des Ligandfeldes von O_h nach C_{4v} beim Austausch eines Amminliganden gegen ein Chlorid, wird der ${}^1T_{1g}$ -Zustand in die beiden Terme 1E_g (I_a) und ${}^1A_{2g}$ (I_b) aufgespalten. Im Absorptionsspektrum des Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Komplexes sind deshalb zwei Banden bei 537 (I_a) und 467 nm (I_b) zu erkennen (Abbildung 3-2a).

Der ${}^1T_{2g}$ -Zustand spaltet in die Zustände 1E_g (II_a) und ${}^1B_{2g}$ (II_b) auf, die Aufspaltung ist jedoch so gering, dass im Absorptionsspektrum nur eine asymmetrische Bande bei 362 nm beobachtet wird.

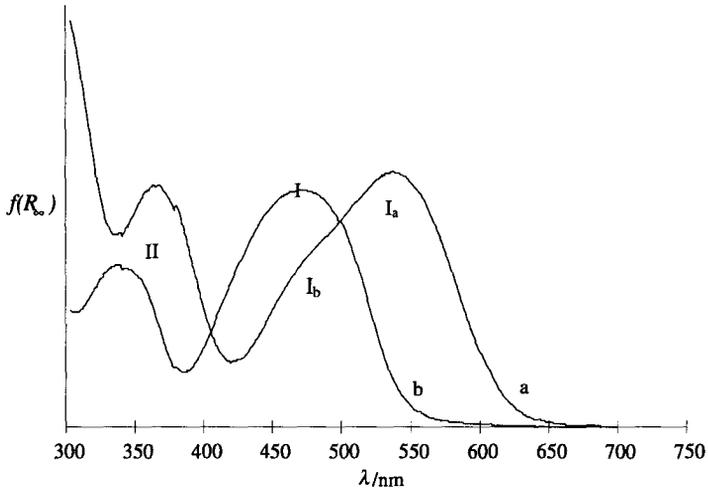


Abbildung 3-2. Vergleich der UV/VIS-Spektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (a) und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (b).

Unterhalb von 320 nm werden beim Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Komplex Charge-Transfer-Banden (Elektronenübergangsbanden vom Liganden zum Zentralion) beobachtet. Werden bei gleichbleibendem Zentralion die Liganden (z.B. Wasser oder Ammoniak) gegen Halogenide ausgetauscht, so tritt bei steigender Zahl der Halogen-Liganden eine grösser werdende Rotverschiebung der hohen UV-Banden auf (Abbildung 3-2) [52].

3.2.2.2 Die Absorptionsspektren der komplexhaltigen Zeolithe

Wird die violette Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Lösung mit dem Zeolithen bei 70 °C umgesetzt, so tritt bereits nach einer Reaktionszeit von zwanzig Minuten eine Entfärbung der Lösung auf (vgl. Seite 102). Die UV/VIS-Spektren der Produkte lassen nach kurzer Reaktionszeit (Abbildung 3-3a und Abbildung 3-4a) bei den Banden I_a, I_b und II keinen Unterschied zu einer mechanisch verriebenen Probe von Komplex und Zeolith erkennen.

Die Charge-Transfer-Banden jedoch werden sehr viel intensiver als im Festkörpermisch, so dass das Spektrum demjenigen von Chloropentammincobalt(III)-chlorid in Lösung entspricht [53].

Die völlige Übereinstimmung der Spektren der beladenen Zeolithe mit demjenigen des Komplexes in Lösung lässt sich mit der Adsorption des Komplexes an die Oberfläche und in Defekte des Zeolithen erklären. Werden Moleküle an die Oberfläche von Zeolithen adsorbiert, sind sie von einer grösseren Hydrathülle umgeben als im Inneren des Zeolithen. Die Matrix und somit der Brechungsindex der Umgebung des Komplexes wird weitgehend durch das Wasser bestimmt. Es resultieren Absorptionsspektren wie in Lösung (vgl. Seite 12).

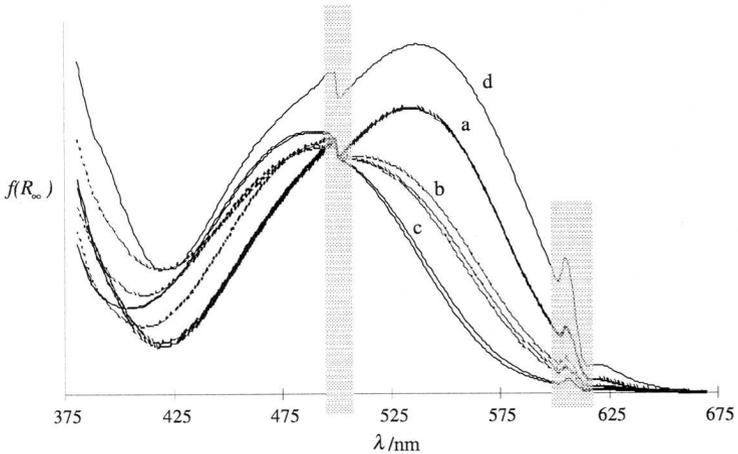


Abbildung 3-3. Vergleich des VIS-Spektrums von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{3,8}\text{Na}_{4,3}\text{Y}$ nach verschiedenen Reaktionszeiten. – a nach 20 und 30 min.; b nach 50, 80 und 110 min.; c nach 220 und 270 min.; d $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (mit NaY verdünnt, NaY als Referenz). In den grau unterlegten Bereichen finden Filterwechsel statt.

Wird die Reaktionszeit verlängert, so nimmt die Intensität der Bande bei 537 nm ab (Abbildung 3-3b), bis sie bei Reaktionszeiten von über 220 Minuten völlig verschwindet (Abbildung 3-3c). Parallel dazu verschiebt sich die Bande im UV-Bereich von 362 nm nach 325 nm (Abbildung 3-4b und c).

Die Beobachtung, dass die langwelligste Bande im Spektrum von Chloropentamincobalt(III)-chlorid verschwindet, wird auch bei der Aquisierung gemacht [54]:



Wird eine wässrige Lösung von Chloropentammincobalt(III)-chlorid auf 70 bis 75 °C erhitzt, so erreicht der $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ -Salzgehalt bis zu 70 % des gesamten Cobalt-Gehaltes der Lösung. Die Bildung des Aquapentammincobalt(III)-chlorids tritt während der ersten vierzig Minuten Heizen auf. Weiteres Erhitzen führt zur Abgabe von Ammoniak und zur Bildung von Cobalt-Oxid, die nach ca. zwei Stunden abgeschlossen ist. Durch die Bildung des Aquapentammincobalt(III)-chlorids erhält man ein Spektrum mit Absorptionsbanden bei 345 und 490 nm. Das Spektrum ist im Vergleich zu dem von Hexammincobalt(III)-chlorid rotverschoben.

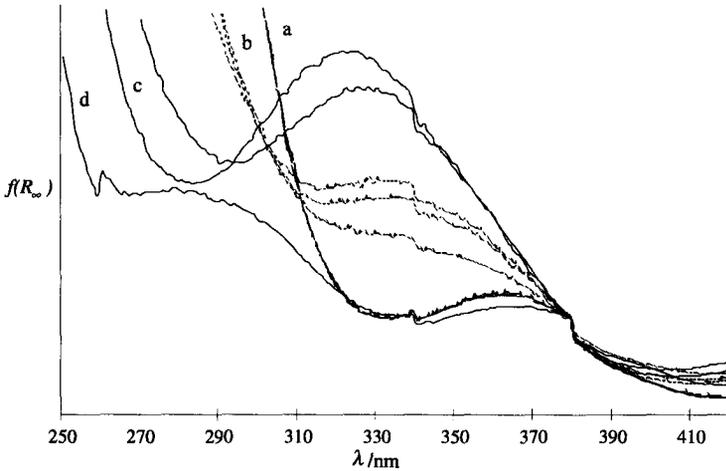


Abbildung 3-4. Vergleich des UV-Spektrums von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{3.8}\text{Na}_{41.3}\text{Y}$ nach verschiedenen Reaktionszeiten. – a nach 20 und 30 min.; b nach 50, 80 und 110 min.; c nach 220 und 270 min.; d $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ (mit NaY verdünnt, NaY als Referenz).

Vergleicht man das Spektrum von Aquapentammincobalt(III)-chlorid mit denjenigen der Proben nach langer Reaktionszeit, so stimmen sie zwar im sichtbaren Bereich überein, im UV-Bereich zeigt das Spektrum der Zeolithe jedoch eine Bande, die gegenüber derjenigen des ersteren sehr stark blauverschoben ist. Der Unterschied beträgt 22 nm, gegenüber Chloropentammincobalt(III)-chlorid sogar 40 nm.

Für die Terme des Chloropentammincobalt(III)-chlorids im Zeolithen bedeutet dies folgende Änderungen gegenüber dem Hexammincobalt(III)-chlorid:

- Der $^1T_{1g}$ -Zustand spaltet, wenn überhaupt, nur schwach auf und sinkt in der Energie gegenüber dem Grundzustand nicht ab.
- Der $^1T_{2g}$ -Zustand spaltet ebenfalls wenn nur wenig auf und steigt in der Energie an.

Dies spricht für eine Komplex-Zeolith-Wechselwirkung (Wasserstoffbrücken-Bildung zwischen Amminligand und Sauerstoff des Gerüsts), die zu einer Verzerrung des Komplexes und somit zu einem veränderten Ligandfeld führt.

3.2.3 Weitere Analysen

Bei den übrigen durchgeführten Analysen stellt sich das Problem des Wassergehaltes im Zeolithen. Da die Zeolithproben alle Wasser enthalten, die Kationen somit sehr mobil sind, sind die meisten Analysemethoden wenig aussagekräftig.

Im Pulverdiagramm ist keine Änderung der Peaklagen oder Intensitäten zu sehen. Die Diagramme entsprechen denjenigen von wasserhaltigem NaY.

Die Infrarotspektren zeigen eine Überlagerung der Spektren von Komplex und Zeolith. Die meisten Banden des Komplexes liegen unter den sehr intensiven Banden des Zeolithen. Die intensivste Bande des Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Komplexes (1306 cm^{-1}) liegt im Bereich der asymmetrischen T-O Streckschwingung (1135 cm^{-1}) des Zeolithgerüsts (vgl. Seite 102), wodurch die Intensität zusätzlich abgeschwächt wird (IR-Spektrum des Zeolithen vgl. Abbildung 3-15). Eine Aussage über strukturelle Änderungen ist aufgrund des IR-Spektrums nicht möglich.

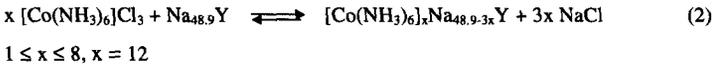
Die durch den Wassergehalt mobilen Natrium-Kationen ergeben im ^{23}Na MAS NMR-Spektrum ein relativ scharfes Signal. Die komplexhaltigen Zeolithe zeigen eine chemische Verschiebung, die im Fehlerbereich der Messung liegt. Es kann keine Verschiebung des Signals mit zunehmender Reaktionszeit beobachtet werden.

3.3 Adsorption von Hexammincobalt(III)-chlorid in NaY

3.3.1 Allgemeines

Aus den oben beschriebenen Versuchen geht hervor, dass eine Reaktionszeit von 4 ½ Stunden für analoge Reaktionen angemessen ist. Durch die Variation der Menge an adsorbiertem Komplex sollte nun mit den zur Verfügung stehenden Methoden eine Aussage über die Lage der Komplexe im Zeolithen gemacht werden.

Die Hexammincobalt(III)-chlorid-Komplexe wurden nach dem gleichen Prinzip (Reaktionsgleichung 2) wie die Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Komplexe durch einen Kationenaustausch aus der Lösung in die Hohlräume des Zeolithen adsorbiert. Die Elementaranalyse bestätigte, dass ein Austauschgrad von 95 % erreicht wurde (vgl. Seite 99).



Die Zahl der Komplexe pro Elementarzelle wurde so gewählt, dass kontinuierlich einer bis acht Superkäfige gefüllt wurden. Mit zunehmender Beladung werden die an der Oberfläche liegenden Hohlräume immer rascher aufgefüllt, so dass diese gefüllten Käfige weiteren Komplexen den Zugang zum Inneren des Zeolithen versperren. Werden 12 Komplexe pro Elementarzelle ausgetauscht, so würde jeder Käfig von 1 ½ Komplexen besetzt, was sehr unwahrscheinlich ist. Es wird also ein Maximum für die Menge an adsorbierbarem Komplex von ca. 8 pro Elementarzelle erwartet.

Untersucht wurden die Proben direkt nach der Synthese und nachdem sie durch Ausheizen weitgehend wasserfrei gemacht worden waren (vgl. Seite 98). In wasserfreien Proben sind die Kationen lokalisiert und nicht wie in hydratisierten Zeolithen frei beweglich. Festkörper-NMR und Röntgenpulverdiffraktometrie lassen deshalb bessere Aussagen über die lokale Umgebung im Zeolithen zu.

3.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

3.3.2.1 Die Absorptionsspektren der hydratisierten Proben

Während der Adsorption des orangefarbenen Komplexes in den Zeolithen wurde keine Farbänderung wie beim Chloropentammincobalt(III)-chlorid beobachtet (vgl. Seite 98). Die wasserhaltigen Proben der Zeolithe zeigen den erwarteten Anstieg der Absorptionsbanden mit zunehmender Beladung (Abbildung 3-6). Auffallend ist, dass Spektren mit drei Banden und solche mit zwei Banden auftreten.

Das Absorptionsspektrum von kristallinem Hexammincobalt(III)-chlorid zeigt drei Banden im Gegensatz zum Spektrum in Lösung, in dem nur zwei Banden auftreten [50f]. Neben den bereits beschriebenen Übergängen $(d\epsilon^6)^1A_{1g} \rightarrow (d\epsilon^5d\gamma)^1T_{1g}$ (I) und $(d\epsilon^6)^1A_{1g} \rightarrow (d\epsilon^5d\gamma)^1T_{2g}$ (II) wird im Festkörper auch der Übergang $(d\epsilon^6)^1A_{1g} \rightarrow (d\epsilon^4d\gamma^2)^1T_{2g}$ (III) bei 282 nm beobachtet.

Drei Banden – ein Spektrum also wie im Festkörper – treten bei einer Besetzung von 1,2,6 und 7 Superkäfigen auf. Werden 6 oder 7 Superkäfige besetzt, so sind zwei beziehungsweise ein Superkäfig nicht besetzt. Es besteht ein inverser Zusammenhang zwischen den Besetzungen von 1/2 und 6/7 Superkäfigen (Abbildung 3-5).

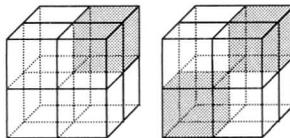


Abbildung 3-5. Besetzung von 1 bzw. 7 und 2 bzw. 6 Superkäfigen pro Elementarzelle (schematisch).

Bei der Besetzung von 3,4,5,8 und formal 12 (1 ½-fach besetzte) Superkäfigen werden zwei Banden und somit ein Spektrum wie in Lösung beobachtet (Abbildung 3-6).

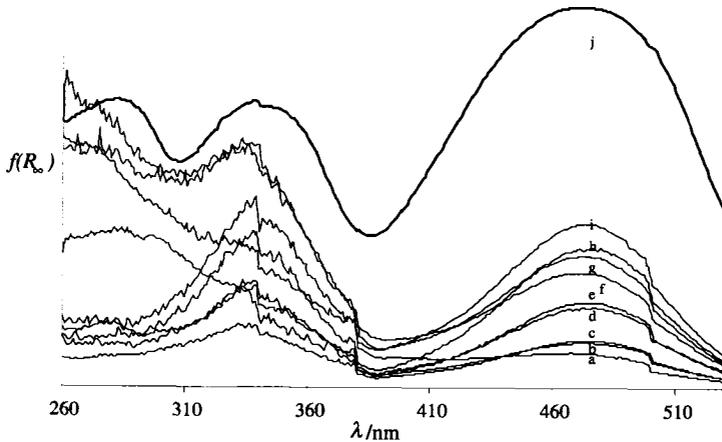


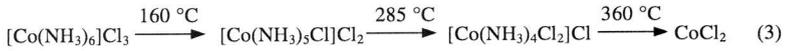
Abbildung 3-6. Vergleich der UV/VIS-Spektren des hydratisierten NaY mit zunehmendem Gehalt an $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. – a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{0,95}\text{Na}_{46,05}\text{Y}$; b $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{1,90}\text{Na}_{43,20}\text{Y}$; c $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{2,85}\text{Na}_{40,35}\text{Y}$; d $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{3,80}\text{Na}_{37,50}\text{Y}$; e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{4,75}\text{Na}_{34,65}\text{Y}$; f $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{5,70}\text{Na}_{31,80}\text{Y}$; g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{6,65}\text{Na}_{28,95}\text{Y}$; h $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{7,60}\text{Na}_{26,10}\text{Y}$; i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{11,405}\text{Na}_{14,70}\text{Y}$; j $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Der Unterschied zwischen den Spektren des Komplexes in Lösung und im Festkörper besteht darin, dass Grundzustand und angeregter Zustand im Festkörper energetisch weniger weit getrennt sind als in Lösung. Für den Komplex im hydratisierten Zeolithen würde man im VIS-Bereich ein Spektrum wie in Lösung erwarten. Die Besetzung von einem, zwei, sechs oder sieben Superkäfigen führt offenbar zu einer speziellen Koordination der Komplexe, so dass der angeregte Zustand gegenüber dem Grundzustand abgesenkt wird.

3.3.2.2 Die Absorptionsspektren der wasserfreien Proben

Um das Wasser aus den Zeolithen zu entfernen, wurde unter Vakuum vorsichtig bis 120°C ausgeheizt (vgl. Seite 98). Bereits ab 50°C konnte eine Farbänderung von orange nach violett festgestellt werden, die irreversibel ist. Wird der Komplex allein nach dem gleichen Temperaturprogramm geheizt, kann keine Farbänderung festgestellt werden.

Kristallines Hexammincobalt(III)-chlorid zersetzt sich an Luft nach Reaktionsgleichung (3) [55]:



Durch das Ausheizen wird das Hexammincobalt(III)-chlorid im Zeolithen in den Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Komplex überführt. Somit können die Absorptionsspektren direkt mit denjenigen des Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Komplexes in NaY (Kapitel 3.2.2.2, Seite 18) verglichen werden (Abbildung 3-7).

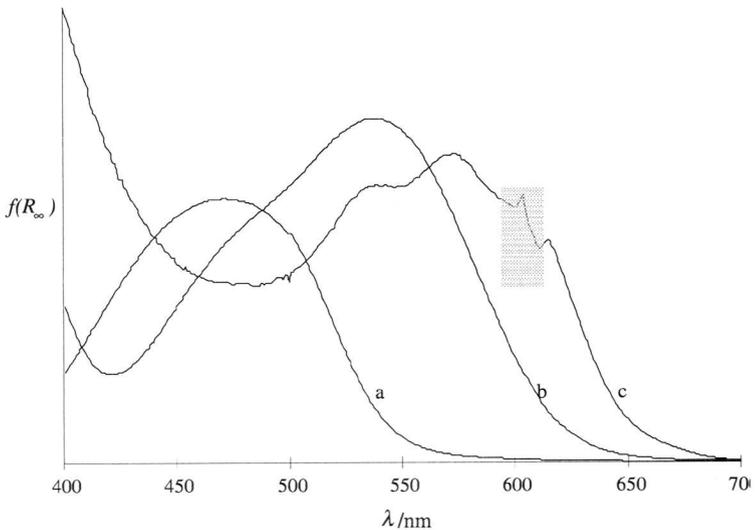


Abbildung 3-7. Die Absorptionsspektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (a), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (b) und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_x\text{Na}_{48,9-3x}\text{Y}$ (c). Im grau unterlegten Bereich findet ein Filterwechsel statt.

Es kann eine bathochrome Verschiebung beobachtet werden [56]. Dies lässt sich durch eine starke Wechselwirkung zwischen Zeolithgerüst und Komplex erklären, die zu einem verzerrten Ligandenfeld des Komplexes führt. Die Verzerrung ist derart, dass die $^1\text{A}_{2g}$ - und $^1\text{E}_g$ -Zustände gegenüber dem $^1\text{T}_{1g}$ -Zustand des Komplexes im oktaedrischen Ligandenfeld absinken.

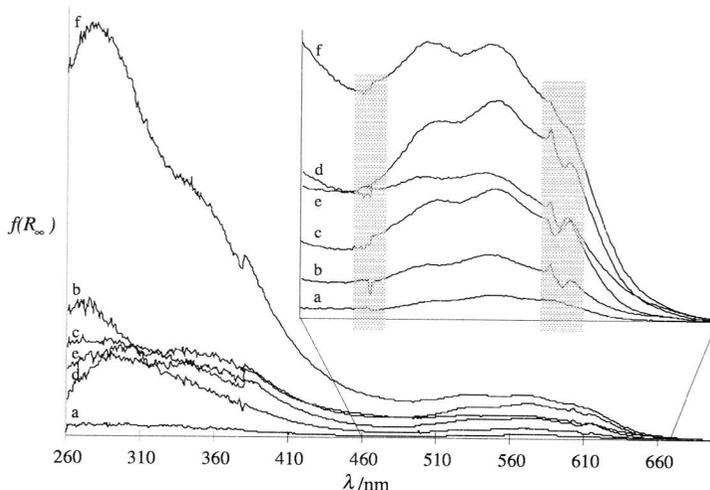


Abbildung 3-8. UV/VIS-Spektren der wasserfreien Zeolithe mit steigendem $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ -Gehalt. – a $[Co(NH_3)_6]_{1,90}Na_{43,20}Y$; b $[Co(NH_3)_6]_{2,85}Na_{40,35}Y$; c $[Co(NH_3)_6]_{3,80}Na_{37,50}Y$; d $[Co(NH_3)_6]_{5,70}Na_{31,80}Y$; e $[Co(NH_3)_6]_{6,65}Na_{28,95}Y$; f $[Co(NH_3)_6]_{7,60}Na_{26,10}Y$. In den grau unterlegten Bereichen finden Filterwechsel statt.

In Abbildung 3-8 sind die Absorptionsspektren der komplexhaltigen wasserfreien Zeolithe dargestellt. Da die Intensitäten vor allem der Banden im sichtbaren Bereich sehr klein sind, wurde vom Spektrum der wasserfreien Probe dasjenige der Probe mit einem Komplex pro Elementarzelle subtrahiert. So konnten die grossen Scheinpeaks der Filterwechsel minimiert und die relativ kleinen Banden auf den Flanken im UV-Bereich sichtbar gemacht werden.

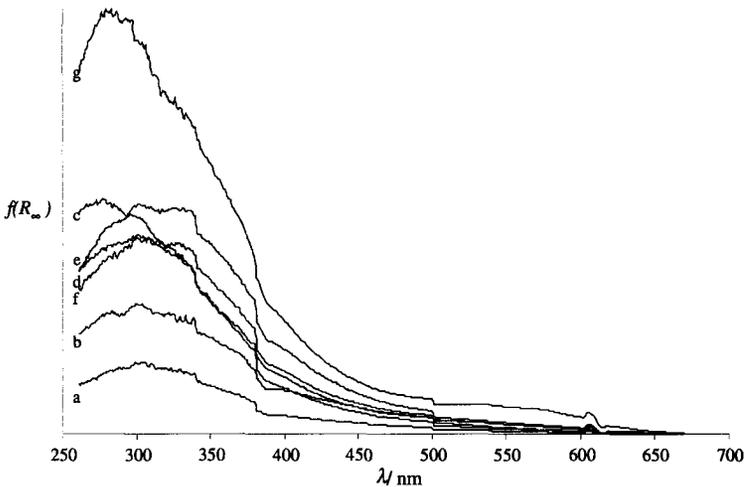


Abbildung 3-9. Vergleich der Absorptionsspektren der rehydratisierten $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_x\text{Na}_{48,9-3x}\text{Y}$ -Proben. – a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{0,95}\text{Na}_{46,05}\text{Y}$ b $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{1,90}\text{Na}_{43,20}\text{Y}$; c $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{2,85}\text{Na}_{40,35}\text{Y}$; d $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{3,80}\text{Na}_{37,50}\text{Y}$; e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{5,70}\text{Na}_{31,80}\text{Y}$; f $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{6,65}\text{Na}_{28,95}\text{Y}$; g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{7,60}\text{Na}_{26,10}\text{Y}$.

Werden die Zeolithe rehydratisiert, wird klar, dass die Bildung des Chloropentammincobalt(III)-chlorids irreversibel ist. Für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren wurden die dehydratisierten Proben in der Küvette der feuchten Luft ausgesetzt. Auf diese Weise wurde die Oberfläche der Probe gegenüber der wasserfreien kaum verändert, um für die Aufnahme der Absorptionsspektren Fehlerquellen zu minimieren. Wie erwartet steigt bei der Aufnahme von Wasser die Intensität der UV-Banden stark an (Abbildung 3-9). Zu erklären bleibt, warum nach der Rehydratisierung der Proben die VIS-Absorption völlig verschwindet.

3.3.3 Festkörper NMR-Spektroskopie

3.3.3.1 ^{23}Na NMR

Wie im Theorieteil beschrieben (vgl. Seite 8), wird eine Änderung der Intensitätsverhältnisse im ^{23}Na MAS NMR erwartet, wenn Gastmoleküle in den Zeolithen

eingelagert werden. Abbildung 3-10 zeigt die MAS NMR-Spektren der komplexhaltigen Zeolithe mit zunehmendem Komplexgehalt im Vergleich zum Spektrum des reinen Zeolithen (gestrichelte Linie).

Mit zunehmendem Komplexgehalt nimmt die Intensität des Signales bei -56.6 ppm deutlich ab. Das Signal wird von Natrium auf der Position II hervorgerufen. Diese Intensitätsabnahme bedeutet, dass das Natrium im Superkäfing durch Komplexe von seiner Lage verdrängt wird.

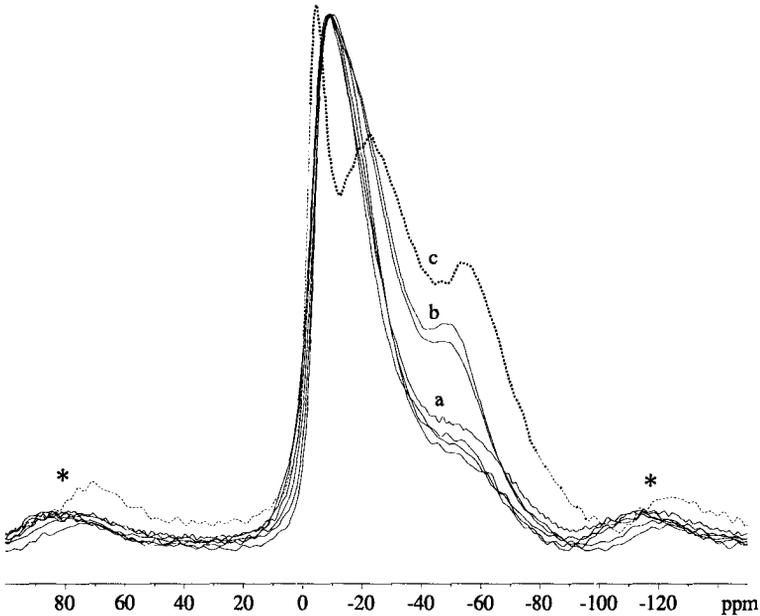


Abbildung 3-10. ^{23}Na MAS NMR von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_x\text{Na}_{48,9-3x}\text{Y}$ (—) und $\text{Na}_{48,9}\text{Y}$ (---) ($\nu_R = 10.0$ kHz). Mit grösser werdendem x wird das Signal bei -56.6 ppm kleiner. — a $x = 3, 6, 7, 8$; b $x = 1, 2$; c $x = 0$. Die mit * bezeichneten Signale sind Rotationsseitenbanden.

Die Abnahme des Signals bei -23.5 ppm, das aus einer Superposition von Natrium auf Position I/II' (im Sodalitkäfing) und II besteht, ist ebenfalls mit der Besetzung des Superkäfings durch Gastmoleküle zu erklären. Die Tatsache, dass das Signal gleichzeitig schärfer wird, ist ein Hinweis darauf, dass die Position I/II' an Symmetrie gewinnt. Dies kann mit zusätzlichem Wasser im Sodalitkäfing erklärt werden.

Das Signal bei -5 ppm verliert an Intensität und wird breiter. Es wird durch Natrium auf der Position I – im Doppelsechtring – gebildet. Im komplexausgetauschten Zeolithen besetzen die Natriumkationen die Position im Doppelsechtring also zu einem kleineren Teil als im ursprünglichen Zeolithen. Ausserdem ist die Symmetrie der Lage durch das Natrium und Wasser im Sodalitkäfig herabgesetzt.

Die oben beschriebenen Beobachtung lassen sich mit Quadrupol-Echo-Experimenten bestätigen. Die scharfe Linie im Spektrum, die von Natrium im Doppelsechtring herrührt, verschwindet mit zunehmendem Komplexgehalt. Gleichzeitig nimmt aber auch der Anteil des sehr breiten Signals – Natrium im Superkäfig – bei grossen Komplexkonzentrationen ab, wie schon mit magic-angle-spinning gezeigt werden konnte.

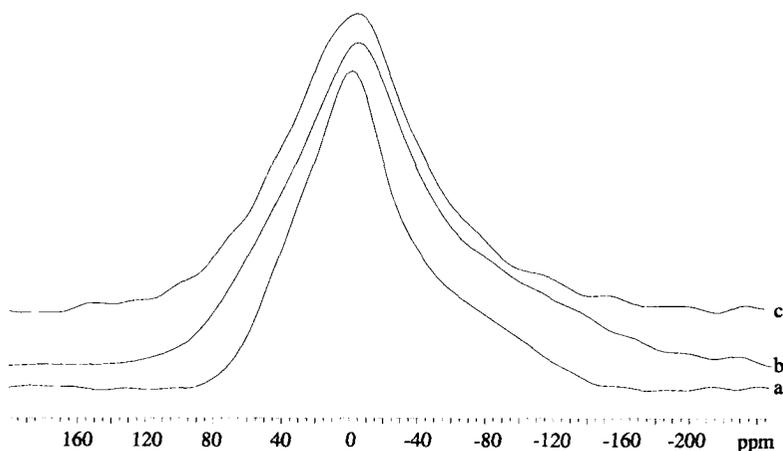


Abbildung 3-11. ^{23}Na Quadrupol-Echo-Spektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{0.95}\text{Na}_{46.05}\text{Y}$ (a), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{3.80}\text{Na}_{37.50}\text{Y}$ (b), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{7.60}\text{Na}_{26.10}\text{Y}$ (c).

Mit Hilfe der ^{23}Na NMR-Spektroskopie lassen sich also die folgenden Aussagen machen:

- Die ausgetauschten Cobaltkomplexe befinden sich im Superkäfig. Deshalb wird mit zunehmendem Komplexgehalt die Position II von immer weniger Natrium besetzt.

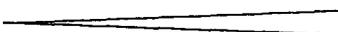
- Die Besetzung der Positionen I/II' (im Sodalitkäfig) bleibt weitgehend unverändert. Die Symmetrie dieser Positionen erhöht sich jedoch durch die Anwesenheit von Wasser.
- Die Besetzung der Position I im Doppelsechsring wird durch den Komplexaustausch herabgesetzt. Dies ist auch ein Zeichen dafür, dass noch ein Rest an Wasser im Zeolithen vorhanden ist. Durch die Besetzung des Sodalitkäfigs kann die Position I nicht mehr in gleicher Masse wie im wasserfreien Zeolithen besetzt werden.

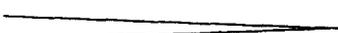
3.3.3.2 ⁵⁹Co MAS NMR

Die Untersuchung der Absorptionsspektren der wasserfreien komplexhaltigen Zeolithe ergab, dass eine Verzerrung des Komplexes auftritt, die zum Absinken der ¹A_{2g}- und ¹E_g-Zustände gegenüber dem ¹T_{1g}-Zustand des Komplexes im Oktaederfeld führt (vgl. Seite 25). Diese Beobachtung kann mittels ⁵⁹Co NMR-Spektroskopie nachgeprüft werden.

Ende der 50-er Jahre wurde für reguläre oktaedrische d⁶-Komplexe im starken Ligandfeld gezeigt, dass die chemische Verschiebung unter der Einwirkung eines Magnetfeldes invers proportional zur Energiedifferenz von Grundzustand und erstem angeregtem Zustand ist [57-59]. Wird also die Ligandfeldstärke entsprechend der spektrochemischen Reihe in bezug auf Cyanid schwächer, so tritt eine chemische Verschiebung zu tieferem Feld auf:

Ligandfeldstärke: $\text{CO}_3^{2-} < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{CN}^-$

Energiedifferenz ¹T_{1g} → ¹A_{1g}: 

Chemische Verschiebung: 

Werden folglich bei Hexammincobalt(III)-chlorid die Amminliganden gegen Wasser oder Chlorid ausgetauscht, kann im ⁵⁹Co NMR eine deutliche Verschiebung der Resonanzfrequenz beobachtet werden. Da der Bereich der chemischen Verschiebungen sehr gross ist, können auch kleine Änderungen in der zweiten Koordinationssphäre des Komplexes detektiert werden [60].

Ein grosses Problem ergibt sich jedoch aus der Erniedrigung der Symmetrie des Komplexes. Durch die Kernquadrupol-Wechselwirkung wird die Relaxation sehr effizient und die Linien werden dadurch sehr breit. Nur bei oktaedrischen oder tetraedrischen Komplexen ist die Kernquadrupol-Wechselwirkung nicht wirksam, so dass keine rasche Relaxation auftritt.

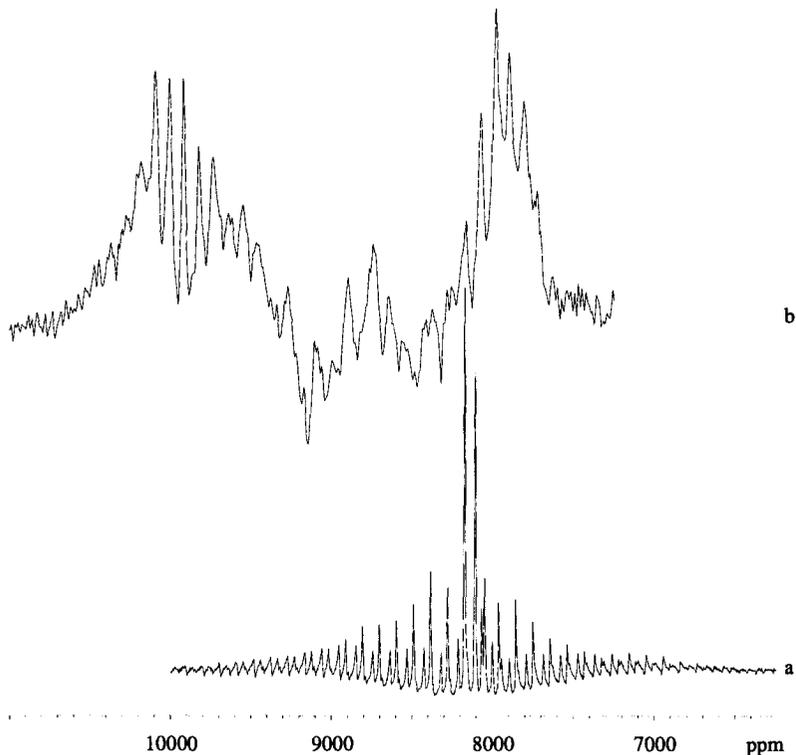


Abbildung 3-12. ^{59}Co MAS NMR-Spektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (a) und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (b) ($\nu_R = 10.0$ kHz).

Abbildung 3-12 zeigt das Festkörper-NMR-Spektrum von Chloropentammincobalt(III)-chlorid im Vergleich zu demjenigen des Hexammincobalt(III)-chlorids. Deutlich sind die breiten Linien im Spektrum des Chloropentammincobalt(III)-chlorids zu erkennen. Wird der Komplex durch die Adsorption in den Zeolithen noch

weiter verzerrt, werden die Linien bis zu 1 MHz breit, was keine Bestimmung der chemischen Verschiebung mehr zulässt.

3.3.4 Röntgen-Pulverbeugung

Die Röntgen-Pulverbeugung ist ein empfindlicher Indikator nicht nur für Änderungen des Gerüsts sondern auch für Änderungen innerhalb der Käfige des Zeolithen.

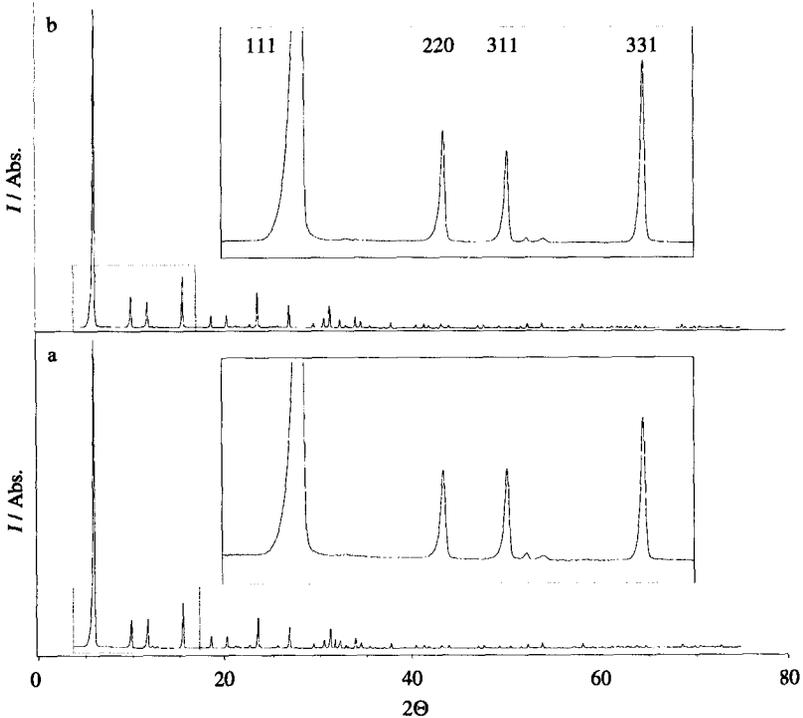


Abbildung 3-13. Röntgen-Pulverdiagramme zweier wasserfreier komplexhaltiger Zeolithe. – a [Co(NH₃)₆]_{7.60}Na_{26.10}Y, b [Co(NH₃)₆]_{3.80}Na_{37.50}Y.

Vergleicht man die Pulverdiagramme von wasserhaltigem und wasserfreien Faujasit NaY, so unterscheiden sie sich in folgenden Punkten [61]:

- Durch die Dehydratisierung ändert sich wegen der Expansion des Gerüsts die Gitterkonstante und somit ist im Pulverdiagramm eine deutliche Verschiebung der Linien nach kleineren 2θ-Werten zu erkennen.

- Zusätzlich ändern sich auch die Intensitätsverhältnisse der ersten Linien. Insbesondere gewinnt der erste Reflex durch die Dehydratisierung sehr an Intensität.

Werden die Natrium-Kationen gegen andere Kationen ausgetauscht, so wird mit steigendem Austauschgrad eine kleiner werdende Gitterkonstante beobachtet [62,63].

Die Pulverdiagramme der komplexausgetauschten Zeolithe ergaben keinen Hinweis auf Verunreinigungen oder Linienverbreiterungen durch Abnahme der Kristallinität. Bei den Pulverdiagrammen der wasserfreien komplexhaltigen Zeolithe können die nachstehenden Beobachtungen gemacht werden (Abbildung 3-13):

- Im Vergleich zu den anderen Reflexen verliert der [111] an Intensität.
- Reflex [220] hat im unbehandelten wasserfreien NaY ungefähr die gleiche Intensität wie [331]. Durch den Komplexaustausch nimmt die Intensität von [220] und [311] ab. Im Verhältnis zueinander gewinnt jedoch [311] an Intensität.
- Die Intensität der Grundlinie nimmt mit steigendem Komplexgehalt zu.
- Die kubische Gitterkonstante a ändert sich im Rahmen der Fehler mit $a = 24.680 \pm 0.003 \text{ \AA}$ (4 Komplexe pro Elementarzelle) und $24.667 \pm 0.003 \text{ \AA}$ (acht Komplexe pro Elementarzelle) kaum.

Weder die Gitterkonstantenänderung noch die Intensitätsänderung sind signifikant. Das mag daran liegen, dass immer noch ein Rest an Wasser im Zeolithen vorhanden ist. Die für das Elektronenbeugungsexperiment wichtigen Elektronenzahlen verändern sich unter Umständen tatsächlich kaum: Ein nacktes Na^+ -Ion hätte 10, ein komplett hydratisiertes $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ aber schon 71 Elektronen. Cobalt hat zwar mehr Valenzelektronen, ist aber dreifach geladen und ersetzt als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($N_e = 87$) jeweils drei Na^+ -Ionen ($N_e/3 = 29$). Gemischte Chlorokomplexe wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ haben zwar eine entsprechend höhere Elektronenzahl, aber die Ladung kann nun auch die zweite Koordinationssphäre so beeinflussen, dass bei höherer Ladung mehr Wasser an den Komplex gebunden wird. Insgesamt kann das zur Kompensation der erwarteten Ladungseffekte führen, so dass die Beobachtungen durchaus plausibel sind.

Wünschenswert wären zusätzlich in-situ-Beladungen eines Faujasit-Einkristalls gewesen, aus der Veränderungen der mittleren Elektronendichten im Hohlraumssystem

zu entnehmen gewesen wären. Leider waren solche Kristalle trotz verschiedener Kontaktversuche mit Arbeitsgruppen, die über solche angeblich verfügen, nicht zu erhalten.

3.3.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen stimmen im Fall von Cobalt und Stickstoff sehr gut mit den berechneten Werten überein (vgl. Seite 99ff). Der Fehler beim Wasserstoff ist grösser, was den Erwartungen entspricht (Abbildung 3-14). Für die Berechnung der theoretischen Werte wurde angenommen, dass der Wassergehalt 21.3 % beträgt und der Austausch zu 95 % erfolgte. Es konnte keine Abnahme der Komplexkonzentration mit steigendem theoretischen Komplexgehalt festgestellt werden.

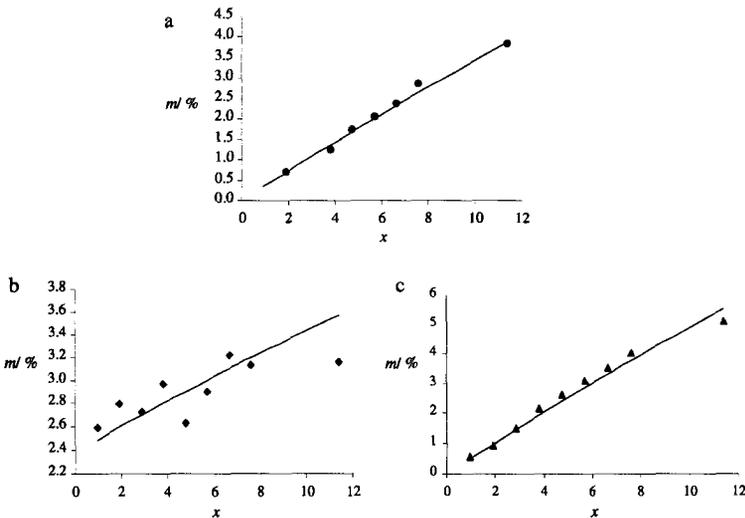


Abbildung 3-14. Resultate der Elementaranalysen der hydratisierten Zeolithe. Aufgetragen ist die Masse (m) in Gewichtsprozent gegen die Anzahl Komplexe (x) pro Elementarzelle der Verbindungen $[Co(NH_3)_6]_xNa_{48,9-3x}Y$. Die ausgezogenen Linien entsprechen den berechneten Werten (95 %-iger Austausch, 21.3 %-iger Wassergehalt). – a Co (●); b H (◆); c N (▲).

Falls es ein Maximum an Komplex gibt, das in den Zeolithen aufgenommen werden kann, so ist dies nicht auf diese Art festzustellen. Es ist zu vermuten, dass überschüssiger Komplex an die äussere Oberfläche koordiniert und deshalb bei der Elementaranalyse ebenfalls detektiert wird.

3.3.6 Infrarot-Spektroskopie

Mit der Infrarot-Spektroskopie lässt sich die Überlagerung von Zeolith- und Komplexspektrum beobachten (Abbildung 3-15). Die N-H-Schwingungen des Cobaltammin-Komplexes lassen sich erst mit zunehmendem Komplexgehalt erkennen, da sie auf den Flanken der O-H- beziehungsweise der asymmetrischen TO_4 -Streckschwingung liegen.

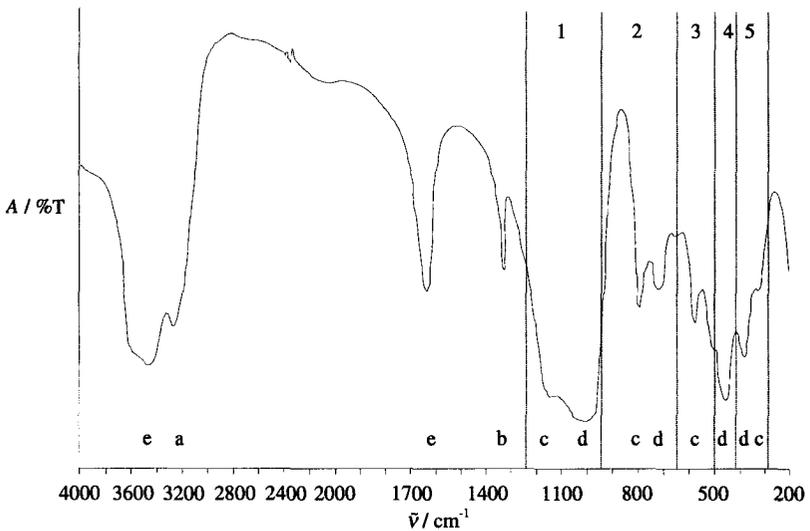


Abbildung 3-15. IR-Spektrum von wasserhaltigem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{6.05}\text{Na}_{28.95}\text{Y}$. – a N-H-Streckschwingung; b N-H-Beugeschwingung; c externe Schwingung zwischen zwei TO_4 -Tetraeder im Zeolithen; d interne Schwingung in einem TO_4 -Tetraeder; e O-H-Schwingung des Wassers im Zeolithen; 1 asymmetrische Streckschwingung; 2 symmetrische Streckschwingung; 3 Schwingung in Doppel-Ring; 4 T-O-Beugeschwingung; 5 Schwingung der Porenöffnung.

In Tabelle 3-1 sind die IR-Schwingungen eines wasserhaltigen komplexausgetauschten Zeolithen aufgeführt. Die Bezeichnungen extern beziehen sich auf Schwingung zwischen TO_4 -Tetraedern, intern auf solche innerhalb der TO_4 -Tetraeder.

Am Spektrum des Zeolithen ändert sich durch die Adsorption von Hexammincobalt(III)-chlorid nichts. Das beobachtete Spektrum entspricht demjenigen des unbehandelten Zeolithen [64].

Tabelle 3-1. IR-Schwingungen in wasserhaltigem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{6,65}\text{Na}_{28,95}\text{Y}$

Frequenz [cm^{-1}]	Bezeichnung in Abbildung 3-15	Beschreibung der Schwingung
3444	e	O-H Streckschwingung
3256	a	N-H Streckschwingung
1630	e	O-H Beugeschwingung
1325	b	N-H Beugeschwingung
1150	1c	externe asym. TO_4 -Streckschwingung
1009	1d	interne asym. TO_4 -Streckschwingung
790	2c	externe sym. TO_4 -Streckschwingung
722	2d	interne sym. TO_4 -Streckschwingung
574	3c	externe Schwingung des Doppel-Rings
458	4d	interne T-O-Beugeschwingung
381	5d	interne Schwingung der Porenöffnung
335	5c	externe Schwingung der Porenöffnung

3.4 Diskussion der Ergebnisse

3.4.1 Versuche mit funktionellen Ionen

In relativ zeitaufwendigen Reihenexperimenten wurde versucht, funktionelle Kationen und Anionen in Faujasit einzulagern bzw. gegen die vorhandenen Kationen auszutauschen. Nachdem Versuche zur Einlagerung von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Fe^{3+} und $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ als relativ erfolglos eingestuft werden mussten, wurde mit den einfachen Cobaltkomplexen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ systematische Beladungsversuche erfolgreich unternommen und analysiert.

3.4.2 Chloropentammincobalt(III)-chlorid in NaY

Die wasserhaltigen Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Zeolithe lassen sich relativ schwer analytisch untersuchen. Ausser mit der UV/VIS-Spektroskopie kann mit keiner der verwendeten Methoden eine Aussage darüber gemacht werden, wie die Komplexe im Zeolithen vorliegen und ob sie eher in Hohlräumen oder an der Oberfläche eingelagert sind.

Bei der Adsorption von Chloropentammincobalt(III)-chlorid in den Zeolithen NaY konnte durch Variation der Reaktionszeiten gezeigt werden, wie die Adsorption in groben Zügen vor sich geht: Der Komplex wird in einem ersten Schritt an die äussere Oberfläche des Zeolithen adsorbiert, in einem zweiten Schritt erfolgt die Diffusion ins Innere des Zeolithen, wodurch sich durch Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst eine veränderte geometrische Umgebung des Cobaltions ergibt, was sich in einer Veränderung des Absorptionsspektrums des Komplexes dokumentiert.

Durch die Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst erhöht sich die Stabilität des Komplexes. Bei erhöhter Temperatur tritt in wässriger Lösung rasch eine Aquatisierung auf, die für den Komplex im Zeolithen auch nach mehreren Stunden nicht beobachtet werden kann.

In der Vielfalt bereits untersuchter anorganischer wie organischer Verbindungen in Zeolithen waren die hier erstmals verwendeten Cobaltamminkomplexe nützliche Modellverbindungen, um die Vorgänge während der Adsorption des Komplexes in

den Zeolithen mit den zur Verfügung stehenden Methoden zu untersuchen [11,65-74]. Mit Hilfe der gewonnenen Resultate können analoge Experimente effizienter durchgeführt und die Resultate einfacher interpretiert werden.

Wie erwartet lieferten die meisten Analysenmethoden keine überraschenden Resultate. Mittels der UV/VIS-Spektroskopie konnten jedoch sehr genaue Aussagen über die Komplexgeometrie im Zeolithen NaY gemacht werden. Die diffuse Reflexionspektroskopie birgt ein grosses Potential, das zum Teil jedoch noch unterschätzt wird. Vor allem in Ergänzung zu Röntgenbeugung und NMR-Untersuchungen können wertvolle Informationen über die Struktur pulverförmiger Proben gewonnen werden.

3.4.3 Hexammincobalt(III)-chlorid in NaY

Es ist gelungen, Hexammincobalt(III)-chlorid in den Zeolithen auszutauschen. Durch die Variation des Verhältnisses von Komplex zu Zeolith konnte mit verschiedenen Analysemethoden gezeigt werden, wo sich der Komplex im Zeolithen befindet und welche geometrische Umgebung er hat. Mittels einer sanften Methode des Ausheizens konnte der komplexhaltige Zeolith weitgehend wasserfrei gemacht werden, wodurch die meisten der angewandten Methoden aussagekräftigere Analyseresultate lieferten.

Für die wasserhaltigen Proben ergab die Elementaranalyse einen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und berechnetem Wert. Die erwartete Grenze an Komplex, der ausgetauscht werden kann, konnte mit keiner der Methoden beobachtet werden. Die UV/VIS-Spektroskopie ergab für die Besetzung von einem, zwei, sechs und sieben Käfigen pro Elementarzelle durch den Komplex eine spezielle Koordination, wodurch der angeregte Zustand gegenüber dem Grundzustand abgesenkt wurde.

Während des Ausheizens bildet sich $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, was durch UV/VIS-Spektroskopie als die plausibelste Erklärung für die auftretende Farbänderung erscheint. Dies lässt vermuten, dass der Komplex als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}^{2+}$ und nicht wie erwartet als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in den Zeolithen ausgetauscht wird. Mittels NMR-Untersuchungen konnte bewiesen werden, dass der Komplex im grossen Käfig lokalisiert ist. Die ^{23}Na NMR-Messungen zeigen den Zusammenhang zwischen der Besetzung des Superkäfigs und dem zunehmenden Komplexgehalt. Der Komplex liegt verzerrt im

Zeolithen vor, was einerseits aus den UV/VIS- und andererseits aus den ^{59}Co NMR-Spektren ersichtlich ist. Die Verzerrung ist derart, dass die beiden angeregten Zustände $^1\text{A}_{2g}$ und $^1\text{E}_g$ abgesenkt werden. Durch die sehr breiten Linien aufgrund der Kernquadrupol-Wechselwirkung konnte dieser Sachverhalt mit ^{59}Co NMR-Spektroskopie leider nicht bestätigt werden.

Zusätzlich zu den Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Komplexen geben die systematischen Untersuchungen mit Hexammincobalt(III)-chlorid einen weiteren Einblick in die Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Die vorliegenden Resultate sind als ein weiterer Beitrag zur Klärung der Frage, ob sich die Gastmoleküle wirklich in den Hohlräumen des Zeolithen befinden, zu betrachten. Die Beschränkung auf ein einfaches System und die Auswahl möglichst vieler aussagekräftiger Analysemethoden sollte helfen, das Problem möglichst gut zu beleuchten, was weitgehend gelungen ist. In die Betrachtungen wurden folgende Methoden nicht mit eingeschlossen:

- BET-Messungen³. Durch grosse Gastmoleküle wird die innere Oberfläche des Zeolithen kleiner. Die Methode setzt jedoch die thermische Stabilität des Gastmoleküls voraus.
- Rietveld-Verfeinerung. Auch wenn eine vollständige Strukturlösung nicht möglich ist, besteht doch ein Zusammenhang zwischen Komplexgehalt und Elektronendichte im grossen Käfig.

Es lassen sich nicht für alle kationischen Gastmoleküle gültige Regeln aus den erhaltenen Resultaten ableiten. Jedoch sollten bei dem Problem der Lokalisierung der Gastmoleküle im Zeolithen möglichst viele Analysen durchgeführt werden, um aus der Summe der erhaltenen Ergebnisse möglichst nahe an die tatsächlichen lokalen Gegebenheiten zu gelangen.

³ Brunauer-Emmet-Teller-Methode zur Bestimmung der inneren Oberfläche und der Mesoporen mittels Gasad- und -desorption.

Leer - Vide - Empty

4 Nanoröhren aus Vanadiumoxid

4.1 Zur Synthese der Nanoröhren

Zur Synthese der Vanadiumoxid-Nanoröhren wurde vom Prinzip der Sol-Gel-Methode ausgegangen (Seite 103). Dabei wird der strukturdirigierende Effekt flüssig-kristalliner Phasen in wässriger Lösung ausgenutzt. Bei den verwendeten Phasen handelt es sich um langkettige, neutrale primäre Amine, die im Gegensatz zu den quaternären temperaturstabiler sind. Durch die van der Waals Wechselwirkung der langen Alkylketten sowie die Abstossung der polarisierten Kopfgruppen bilden sich in wässriger Lösung Micellstrukturen. Die Verwendung eines neutralen Templates bedingt den Einsatz einer neutralen anorganischen Komponente. Es wurde deshalb ein Vanadiumalkoxid verwendet, das leicht hydrolysiert und durch wasserabspaltende Prozesse Gele mit hohem Kondensationsgrad bildet. Während der Hydrothermalsynthese bildet das Vanadiumoxid ein Gerüstnetzwerk, in dessen Hohlräumen die Template eingeschlossen sind.

Zu einer 1.57 M Lösung des Templates (typischerweise Hexadecylamin) in Ethanol wird das Vanadiumalkoxid (Oxo-Vanadiumtriiisopropoxid) gegeben. Durch die sehr hohe Konzentration des Templates und die Tatsache, dass kein kationisches Template verwendet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass sich in diesem Schritt der Synthese keine Micellen bilden. Das Vanadiumalkoxid geht vielmehr mit dem Stickstoff des Templates eine koordinative Bindung ein. Es bildet sich also ein Addukt.

Durch die Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch bildet sich aus dem Sol (kolloidale Dispersion von Teilchen in einer Flüssigkeit) ein Gel (Verteilung einer flüssigen Phase in einem weitmaschigen Festkörperskelett). Während des Sol-Gel-Überganges laufen drei Reaktionen mehr oder weniger unabhängig voneinander mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten und in beliebiger Reihenfolge ab: Hydrolyse, Kondensation und Aggregation. Während der Hydrolyse werden die Alkoxidgruppen ($-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) hydrolytisch abgespalten. Bei der Kondensation wird durch nukleophile Substitution eine Hydroxyl- oder Alkoxidgruppe durch das Sauerstoff-

atom einer Hydroxylgruppe eines zweiten Moleküls ersetzt. Die Aggregation erfolgt durch die nukleophile Addition eines zweiten Moleküls über eine Hydroxyl- oder Alkoxidgruppe. Es ist zu erwarten, dass in diesem Reaktionsschritt eine Doppelschicht- oder Micellenbildung⁴ auftritt, da die apolaren Alkylketten den Kontakt mit dem Wasser zu vermeiden suchen.

Nach dem Altern während eines Tages wird das Reaktionsgemisch in einem Autoklaven während einer Woche bei 180 °C erhitzt. Während dieses Reaktionsschrittes werden die Röhren gebildet und ein Teil des Vanadiums wird zu Vanadium(IV) reduziert [24].

4.2 Strukturelle Ansätze im Reaktionsgemisch

Wie oben beschrieben, ist nicht zu erwarten, dass sich im Reaktionsgemisch Micellen bilden. Jedoch sind die einzelnen Schritte der Strukturbildung bisher unbekannt. Es lässt sich nämlich bereits eine gewisse Strukturierung im Primärprodukt beobachten (Abbildung 4-1).

Das Gel ist aus Plättchen im μm -Bereich aufgebaut. In Abbildung 4-1 ist der Randbereich eines solchen Plättchens gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass es aus mehreren Schichten aufgebaut ist, wobei die Anzahl der Schichten zum Rand hin abnimmt.

Teilweise sind laminaire Strukturierungen zu erkennen, wie sie schon von M. Spahr [24] beobachtet wurden (Abbildung 4-2).

⁴ Eine Micelle ist eine limitierte Struktur, normalerweise weniger als 200 Å im Durchmesser. Dagegen kann eine Doppelschicht makroskopische Dimensionen haben, bis zu einem Millimeter. Die Bildung von Doppelschichten ist also von kritischer biologischer Bedeutung. Phospholipide und Glycolipide bilden im Wasser eher Doppelschichten als Micellen. Der Grund liegt in den beiden Fettsäureketten, die zu gross sind, um ins Innere einer Micelle zu passen. Im Gegensatz dazu formen die Fettsäuresalze, die nur eine Fettsäurekette haben, bevorzugt Micellen.

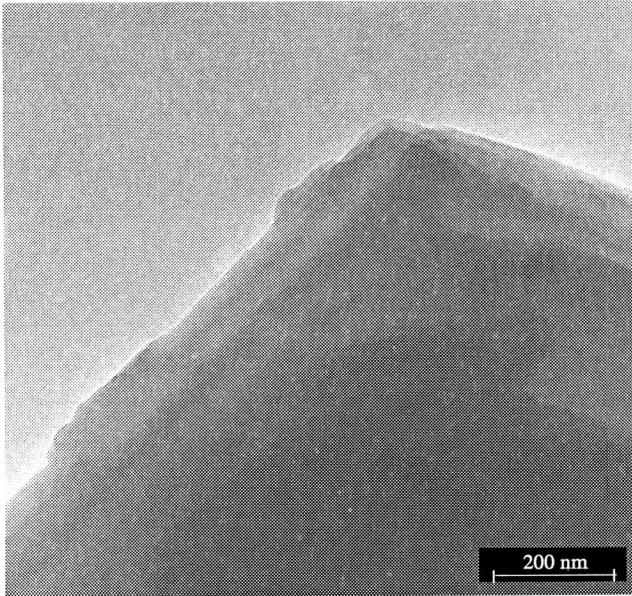


Abbildung 4-1. TEM-Bild des plättchenartigen Aufbaus des getrockneten Gels. Gegen den Rand hin ist deutlich der kleiner werdende Kontrast zu erkennen, der aufgrund der abnehmenden Schichtzahl zustande kommt.



Abbildung 4-2. TEM-Bild der lamellaren Strukturierung im Randbereich der Plättchen des getrockneten Gels.

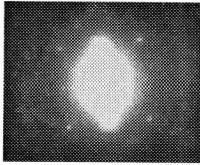


Abbildung 4-3. Elektronenbeugungsbild der in Abbildung 4-2 gezeigten laminaren Strukturierung des Gels.

Der Schichtabstand der laminaren Strukturierungen beträgt ca. 40 Å. Es handelt sich hierbei wohl um Schichten und nicht um Röhren. Das Elektronenbeugungsbild derselben Probe zeigt einige Bragg-Reflexe (Abbildung 4-3). Es ist also schon in diesem frühen Stadium der Synthese eine gewisse Kristallinität entstanden. Allerdings sind die Schichtabstände deutlich verschieden von denen, die in den Primärrohren enthalten sind. Deren Schichtabstand beträgt etwa 32 Å.

4.3 Untersuchung der Vanadiumoxid-Röhren

4.3.1 Physikalische Eigenschaften

Durch die Röhrenform tritt das Produkt als Pulver mit kleiner Dichte auf und ist durch das partiell zu V^{4+} reduzierte Vanadium schwarz gefärbt. Durch die die Röhren umgebenden Alkylketten des Templates lassen sich die Röhren durch Wasser nicht benetzen. Aufgrund ihrer Länge reagieren sie auf elektrische Felder und lassen sich so eventuell sogar ausrichten. Auf diese Weise liessen sich die Röhren unter Umständen für spezielle Analysen oder Anwendungen in einer Polymermatrix einbetten.

Die Kontaktierung zur Messung der Leitfähigkeit gestaltete sich durch das die Röhren umgebende Templat als sehr schwierig. Werden die Röhren jedoch zuvor ausgiebig mit Hexan gewaschen, ist eine Kontaktierung möglich. Die Röhren sind Halbleiter mit einer Bandlücke von 0.51 eV [75]. Im Vergleich dazu besitzt V_2O_5 eine Bandlücke von 2.3 eV [76].

4.3.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)

Abbildung 4-4 zeigt vier Übersichtsaufnahmen der Vanadiumoxid-Röhren. Die Röhren werden im Transmissions-Elektronen-Mikroskop als paarweise parallele Stränge von Schichten beobachtet. Deutlich sind die etwa 1-2 μm langen Gebilde, die separiert voneinander vorliegen, zu erkennen. Eine Ausrichtung der Röhren untereinander tritt nicht auf, was aufgrund des nicht einheitlichen Aussendurchmessers - ein offenbar typischer Effekt bei mehrschaligen Nanotubes - zu erwarten ist [77]

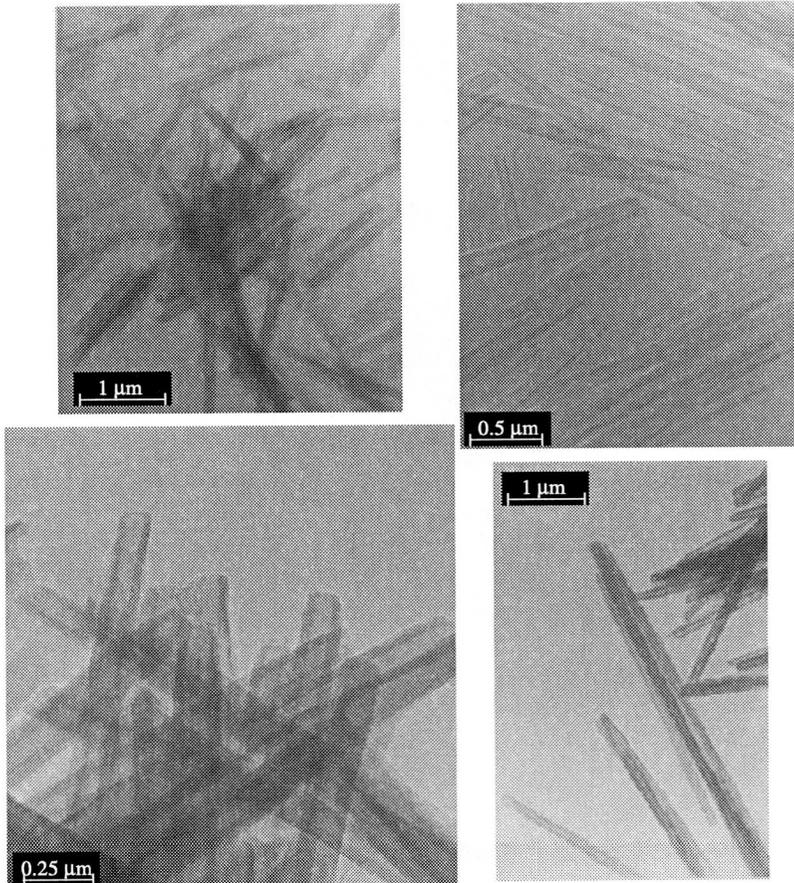


Abbildung 4-4. Übersichtsaufnahmen der Vanadiumoxid-Röhren.

Der Effekt der Selbstorganisation kann jedoch bei single-walled carbon-nanotubes beobachtet werden, die ganze Seile von bis zu 30-40 Röhren bilden. Analog dazu würde man eine Selbstorganisation nur bei single-walled Vanadiumoxid-Röhren erwarten, was im Endeffekt eventuell zu Vanadiumoxid-Zeolithen im Sinne der MCM-Materialien führen würde, wo ebenfalls dünne Röhren über kovalente Bindungen zu einer polymeren Form kondensieren. Experimentell konnte dies jedoch noch nicht erreicht werden.

Messungen mit höherer Auflösung zeigen den schichtartigen Aufbau der Röhrenwände (Abbildung 4-5). Die unter den Fotos schematisierte Darstellung verdeutlicht, dass die beiden sichtbaren Projektionen der Röhrenwände aus einer gleichbleibenden Anzahl von Schichten aufgebaut sind. Dies bedeutet, dass die Röhren nicht durch eine simple Aufwicklung von Vanadiumoxid-Schichten zustande kommen, wie dies beim Chrysotil der Fall ist (vgl. Abbildung 1-2). Dass die dargestellten Röhren aus einem Mehrfachen von fünf Schichten aufgebaut sind, ist rein zufällig; es werden auch andere Abfolgen beobachtet.

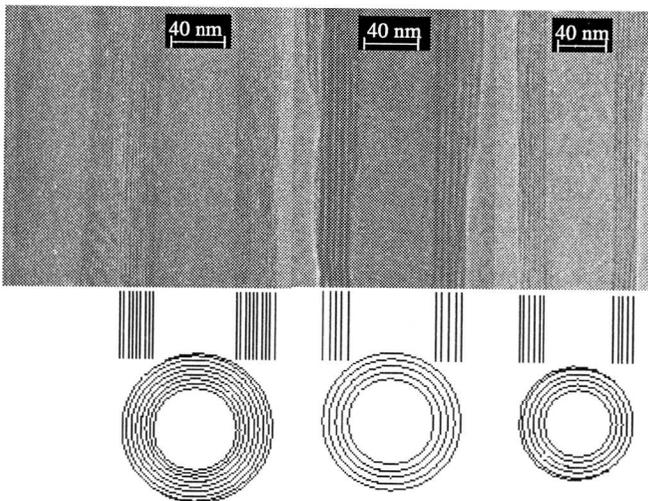


Abbildung 4-5. Aufbau der Röhrenwände mit schematisch dargestelltem Grundriss.

Die typischen Abmessungen der Röhren, wie sie in dieser Arbeit synthetisiert und verwendet wurden, sind im folgenden zusammengestellt. Die Röhren weisen innerhalb des gleichen Ansatzes sehr einheitliche Abmessungen auf, im Vergleich verschiedener Ansätze sind auch keine signifikanten Unterschiede zu beobachten:

- Die Länge der Röhren beträgt ca. 1-2 μm .
- Der Aussendurchmesser der Röhren beträgt ca. 110 nm.
- Der Innendurchmesser schwankt zwischen 45 und 60 nm.
- Die Röhrenwände messen zwischen 20 und 35 nm.
- Die Vanadiumoxid-Schichten in den Röhrenwänden haben einen Abstand von ca. 30 Å. Sie sind typischerweise aus 5 bis 10 Vanadiumoxid-Schichten aufgebaut.

Neueste Untersuchungen haben gezeigt, dass die Länge der Röhren mit der Wahl des Alkohols und der Verdünnung mit Wasser variiert werden kann [75].

Mit länger-kettigen Alkoholen, wie zum Beispiel Isopropanol, können bis zu 3.5 bis 4 μm lange Röhren hergestellt werden. Hingegen sind die Röhren in Methanol kürzer als ein Mikrometer. Die Änderung des Alkohols hat aber auch zur Folge, dass sich die Kristallinität verändert, mit höheren Alkoholen werden weniger gut definierte Röhren ausgebildet. Eine Einheitlichkeit in der Länge der Röhren kann jedoch bisher durch die Wahl des Alkohols nicht verändert werden.

Durch die Verwendung von mehr Wasser zur Hydrolyse werden ebenfalls sehr lange Nanoröhren hergestellt. Die besten Nanoröhren - im Sinne der Einheitlichkeit in der Form und der Kristallinität - werden nachwievor mit Ethanol erhalten.

Eine weitere Erhöhung der Auflösung im TEM liess die Beobachtung eines bisher unbekanntes Detail der Röhrenstruktur zu (Abbildung 4-6). Zwischen den dunklen Kontrasten der Vanadiumoxid-Schichten sind schwächere Kontraste zu erkennen. Diese könnten mit einer Doppelschicht-Strukturierung des Templates erklärt werden. Diese Tatsache konnte jedoch noch nicht bewiesen werden. Die Struktur des Templates innerhalb der Röhrenwände wird weiter unten genauer diskutiert (Seite 60).

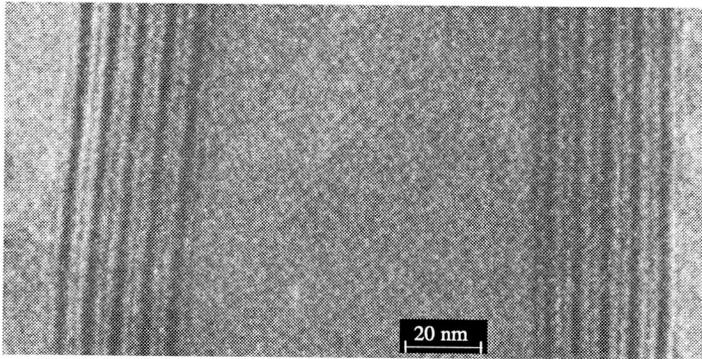


Abbildung 4-6. TEM-Aufnahme der Strukturierung, die zwischen den Vanadiumoxid-Schichten als schwächerer Kontrast zu erkennen ist.

Die Vanadiumoxid-Nanoröhren sind im unbehandelten Zustand von anhaftendem Templat umgeben. Dieses Templat, und die Tatsache, dass es sich während der Beobachtung im Elektronenstrahl zersetzt (vgl. Seite 51), führt dazu, dass die Feinstruktur der Vanadiumoxid-Schichten, die parallel zur Beobachtungsebene liegen, sehr schwer mit TEM aufzunehmen ist. Durch sensibles Ausblenden des Elektronenstrahls konnte diese Feinstruktur der Wände jedoch selbst bei templathaltigem Vanadiumoxid aufgelöst werden, was eine enormen Zunahme des Kontrastes bedeutet (Abbildung 4-7). Die Feinstruktur kann auch sichtbar gemacht werden, indem überschüssiges Templat durch intensives Extrahieren mit Hexan entfernt wird.

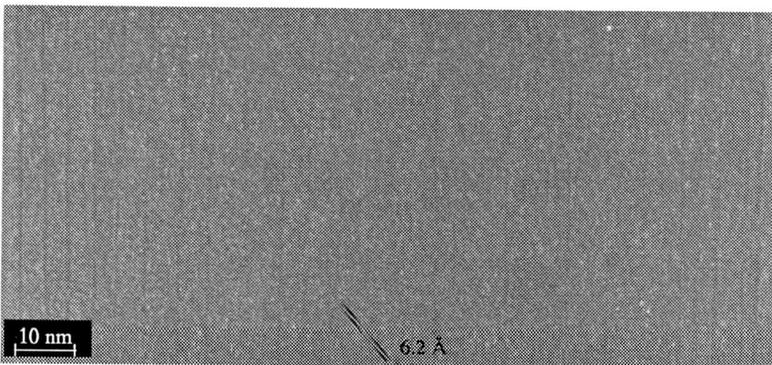


Abbildung 4-7. Hochauflösende TEM-Aufnahme der Feinstruktur der Vanadiumoxid-Röhren.

Es sind parallele dunkle Kontraste zu erkennen, die in einem 45° -Winkel zu den Vanadiumoxid-Schichten in den Wänden geneigt sind (Abbildung 4-7). Die dunklen Kontraste der Feinstruktur haben einen Abstand von 6.2 \AA .

Die von M. Spahr [24] synthetisierten Vanadiumoxid-Nanoröhren wurden mit TEM und hochauflösendem TEM weiter untersucht. So konnten die ersten Bilder der Strukturierung der Vanadiumoxid-Schichten gemacht werden. Ausserdem wurden hierbei erste Hinweise auf eine mögliche Templatanordnung zwischen den Vanadiumoxid-Schichten erhalten.

4.3.3 Röntgen- und Elektronenbeugung

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen bei $2\Theta = 2.76^\circ$ ($d = 32.0 \text{ \AA}$) den ersten Reflex (Abbildung 4-8). Dies entspricht dem Vanadiumoxid-Schichtabstand der Röhrenwände (Seite 47). Die weiteren Reflexe bei $2\Theta = 5.60, 8.46$ und 11.10° entsprechen der Beugung zweiter bis vierter Ordnung des ersten Reflexes.

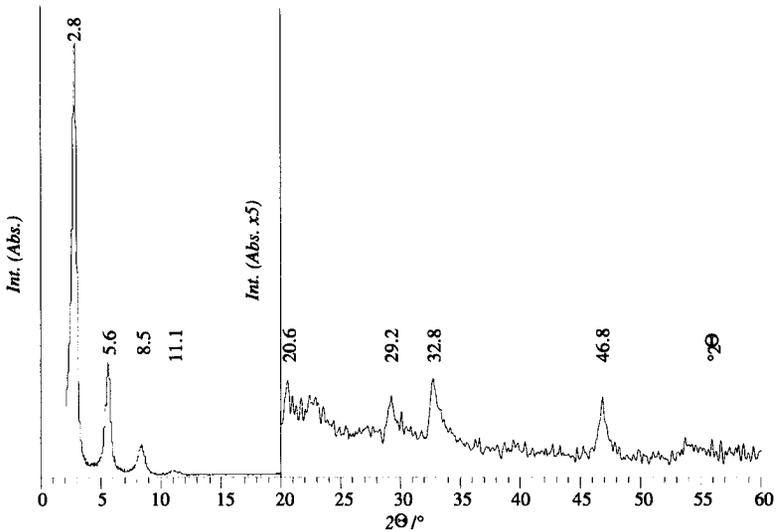


Abbildung 4-8. Röntgenpulverdiagramm der Vanadiumoxid-Röhren. Das Diagramm ist im rechten Teil um das fünffache vergrößert.

Der Reflex für den Röhreninnendurchmesser oder gar für den Aussendurchmesser kann nicht beobachtet werden, da dieser bei einem für die Apparatur zu kleinen Winkel auftreten würde.

Im rechten Teil des Diagramms (vergrössert gezeigt) sind die Reflexe dargestellt, die durch die Kristallinität der Vanadiumoxid-Schichten selbst hervorgerufen werden. Der breite Reflex zwischen 20 und $25^\circ 2\theta$ stammt von unkoordiniertem Templat.

In dieser Arbeit konnte erstmals ein Elektronenbeugungsbild der Nanoröhren erhalten werden, auf dem deutlich zu erkennen ist, dass die Röhrenwände kristallin sind (Abbildung 4-9). Es lassen sich innerhalb des Messfehlers die gleichen Abstände wie im Röntgen-Pulverdiagramm beobachten (vgl. Seite 103). Diese strukturelle Korrelation zwischen den einzelnen Röhrenwänden ist erstaunlich und deutet auf wirkliche Wechselwirkungen hin.

Sowohl die Reflexe des Röntgen-Pulverdiagrammes, als auch die Reflexe der Elektronen-Beugung lassen sich kubisch oder tetragonal indizieren. Es konnte keine Übereinstimmung der gemessenen Daten mit einem bekannten Vanadiumoxid erhalten werden.

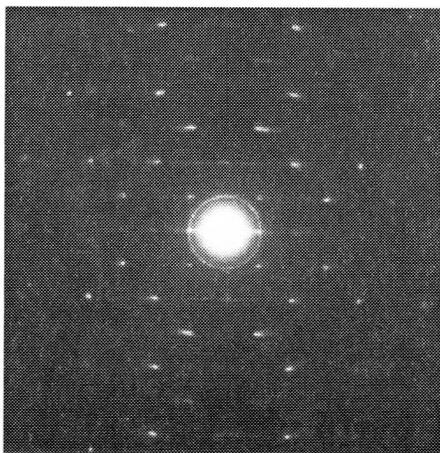


Abbildung 4-9. Elektronenbeugungsbild der Vanadiumoxid-Röhren

Ein Problem bei der Untersuchung der Nanoröhren mit TEM war, dass sie im Elektronenstrahl nicht stabil sind. Wie sich durch die Templatentfernung zeigte, sind die Röhren aus einer Abfolge von Vanadiumoxid- und Templatschichten aufgebaut. Im Elektronenstrahl wird das Templat durch Zersetzung aus der Struktur entfernt. Die Vanadiumoxid-Schichten kollabieren nicht, sondern bleiben in einem Abstand von ca. 30 Å voneinander erhalten. Ihre Kristallinität jedoch geht verloren. Diese Tatsache erschwert die Bestimmung der Struktur der Vanadiumoxid-Schichten erheblich. Obwohl es zwar gelungen ist, durch die Anwendung verschiedener Messtechniken, mehr über die Struktur zu erfahren, konnte noch kein Strukturmodell gefunden werden.

4.3.4 Infrarot-Spektroskopie

Die Zusammensetzung $\text{VO}_{2,4}$ und die Schichtstruktur der Wände der Nanoröhren erlaubt den Vergleich des Infrarot-Spektrums mit demjenigen von V_2O_5 .

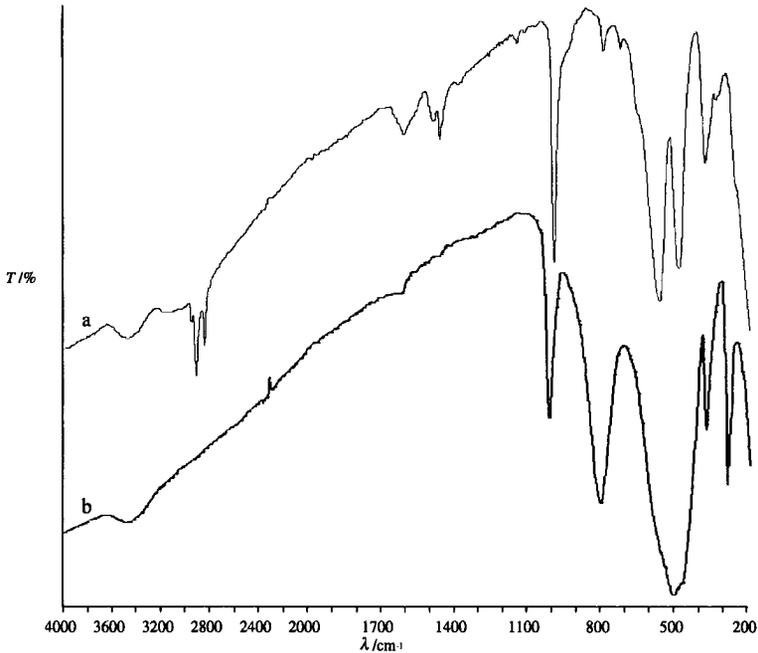


Abbildung 4-10. Infrarot-Spektrum der Vanadiumoxid-Nanoröhren (a) und von V_2O_5 (b). Im Bereich zwischen 3200 und 1300 cm^{-1} sind die Schwingungen des Templates, zwischen 1100 und 200 cm^{-1} sind die Schwingungen des Vanadiumoxid-Gerüsts zu sehen.

In V_2O_5 lassen sich die charakteristischen IR-Banden bei 1020, 811, 513, 382 und 294 cm^{-1} beobachten, wobei die Bande bei 513 cm^{-1} mit steigender Kristallinität in zwei Banden bei 660 und 480 cm^{-1} aufspaltet [78]. Die Bande bei 1020 cm^{-1} wird der V=O- Streckschwingung zugeordnet.

Das IR-Spektrum der Vanadiumoxid-Röhren zeigt neben den Banden des Templates ein sehr ähnliches Spektrum wie das von Vanadumpentoxid (Abbildung 4-10). Die Banden bei 811 und 294 cm^{-1} verschwinden praktisch vollständig. Die breite Bande bei 513 cm^{-1} spaltet in zwei schärfere Banden bei 570 cm^{-1} und 493 cm^{-1} auf, was auch beim Übergang von amorphem zu kristallinem Vanadumpentoxid beobachtet wird. Insgesamt ist das Spektrum der Röhren deutlich schärfer.

4.3.5 ^{51}V NMR-Spektroskopie

Nur V(V) ist NMR-aktiv, deshalb ist eine Zu- oder Abnahme der Menge an reduziertem Vanadium im NMR-Spektrum gut sichtbar.

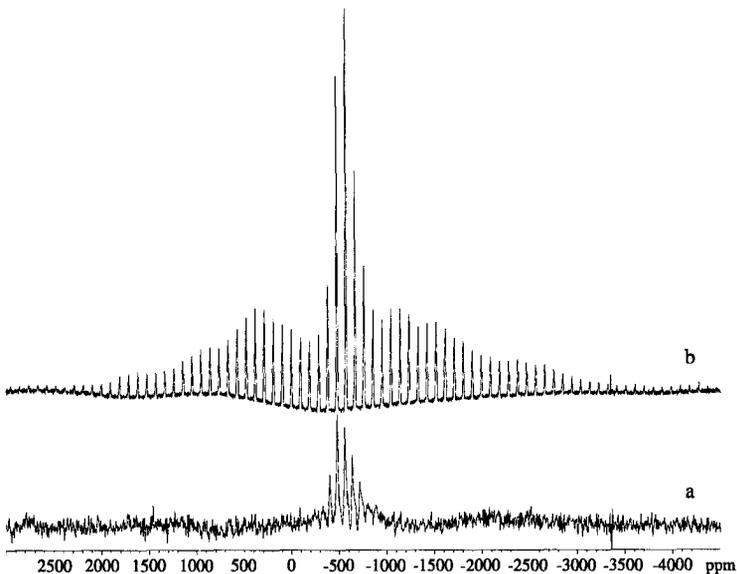


Abbildung 4-11. ^{51}V MAS NMR einer Vanadiumoxid-Nanoröhren-Probe (a) im Vergleich zu NH_4VO_3 (b). Rotationsfrequenz 8.0 kHz.

Das ^{51}V MAS NMR einer Vanadiumoxid-Röhren-Probe (V:Templat 2:1) zeigt deshalb relativ schwache Intensitäten (Abbildung 4-11). Das Signal des Zentralübergangs ist im Vergleich zu NH_4VO_3 leicht zu tieferem Feld hin verschoben. Aufgrund der schwachen Intensität können jedoch mittels NMR zur Zeit keine weiteren Aussagen gemacht werden.

4.3.6 ^{13}C NMR

Das ^{13}C CP MAS NMR der Vanadiumoxid-Röhren liefert das Spektrum des Templates, wie es in den Röhren vorliegt. Da das Templat innerhalb der Röhrenwände relativ geordnet, jedoch im Inneren und an der Oberfläche der Röhren ungeordneter vorliegen sollte, können für das Spektrum keine scharfen Linien erwartet werden (Abbildung 4-12).

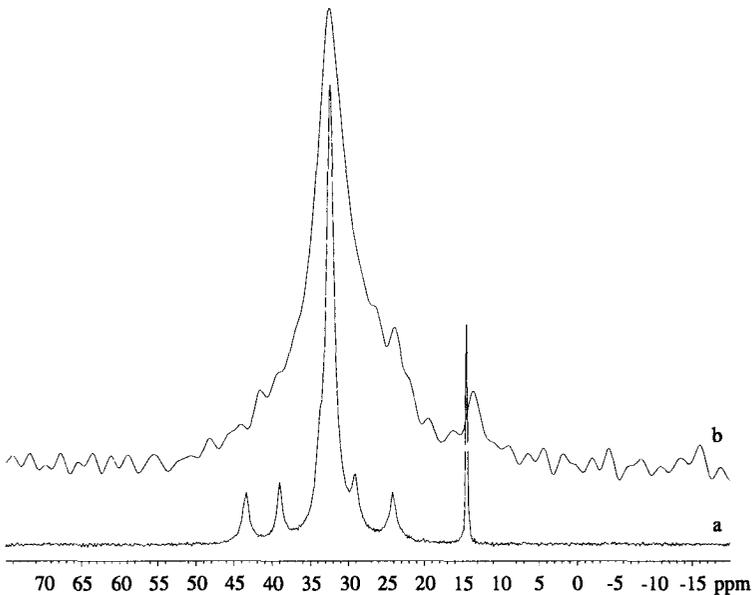


Abbildung 4-12. ^{13}C CPMAS NMR-Spektrum der Vanadiumoxid-Nanoröhren (b) im Vergleich zum reinen Templat (a). Rotationsfrequenzen 10.0 kHz.

Die Linienlagen der beiden Spektren stimmen im Rahmen des Messfehlers überein. Im Spektrum der Vanadiumoxid-Röhren sind die Linien wie erwartet breiter als beim freien Templat, wodurch es zu einer Überlagerung fast aller Linien kommt. Es können deshalb keine genauen Aussagen über die einzelnen Signallagen gemacht werden. Insbesondere über das Signal bei tiefstem Feld, das vom Kohlenstoff in α -Stellung zum Stickstoff herrührt. Eine Verschiebung dieses Signals zu höherem Feld hin würde bedeuten, dass der Stickstoff protoniert worden ist, das Templat also als Ammoniumkation in den Röhren vorliegen würde.

4.4 Nachbehandlung der Röhren

Überschüssiges Templat sowie Templat, das sich an der Aussenseite der Röhren befand wurde mit verschiedenen Methoden, die die Röhrenstruktur nicht beeinflussen, zu entfernen versucht. Dabei wurde zum einen die Löslichkeit, andererseits der niedere Sublimationspunkt des Templates ausgenutzt (vgl. Seite 106).

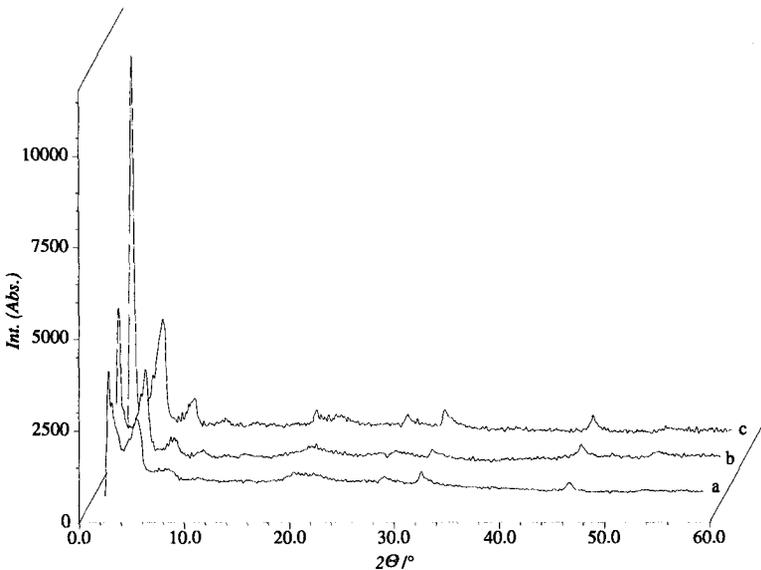


Abbildung 4-13. Röntgenpulverdiagramm der Vanadiumoxid-Nanoröhren im Vergleich zu zwei behandelten Proben. - a unbehandelte Vanadiumoxid-Probe; b Templat wurde durch Sublimation entfernt; c mit Ethanol bei 70 °C extrahierte Probe.

Im Röntgenpulverdiagramm lassen sich die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben am besten vergleichen (Abbildung 4-13).

Betrachtet man die mit Lösungsmittel oder thermisch behandelten Proben (Abbildung 4-13b und c) mit einer unbehandelten (Abbildung 4-13a), so fällt auf, dass durch die Behandlung der Untergrund im kleinen Winkelbereich stark abnimmt, und die Reflexe an Intensität gewinnen. Durch die Reinigung der Probe wird erreicht, dass der amorphe Anteil abnimmt. Das überschüssige, unkoordinierte Templat kann jedoch nicht vollständig entfernt werden (Peak bei $2\Theta = 25^\circ$, vgl. Seite 49).

Da auch die Intensität der Reflexe bei grossen 2Θ -Winkeln mit zunehmender Reinheit der Probe zunimmt, kann davon ausgegangen werden, dass kein unerwünschter Verlust der Kristallinität aufgetreten ist.

4.5 Modifizierung der Synthese

4.5.1 Verwendung von Isopropanol als Alkohol

Normalerweise wird bei der Sol-Gel-Synthese Ethanol als Lösungsmittel für Templat und Alkoxid verwendet. Aus zwei Gründen wurde Ethanol durch Isopropanol ersetzt:

1. Hexadecylamin löst sich schlecht in Ethanol.
2. Als Alkoxid wurde Vanadiumtriisopropoxy-oxid verwendet, wodurch bei der Hydrolyse Isopropanol entsteht. Die Reaktionslösung besteht also bei der Verwendung von Ethanol aus einem Alkoholgemisch.

Als Syntheseprodukt wurden Vanadiumoxid-Nanoröhren erhalten, die jedoch - wie TEM-Aufnahmen zeigen - einen viel kleineren Innendurchmesser als die in Ethanol synthetisierten aufwiesen (Abbildung 4-14). Der verkleinerte Durchmesser rührt von einer Zunahme der Wanddicke um fast die Hälfte her.

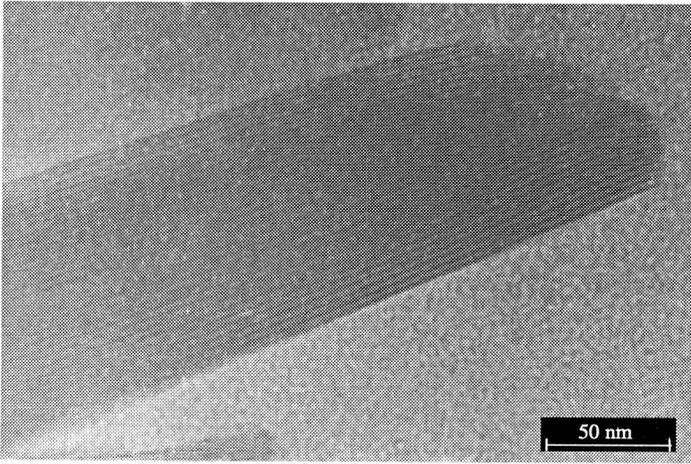


Abbildung 4-14. TEM-Aufnahme einer Vanadiumoxid-Nanoröhre, die in Isopropanol statt Ethanol hergestellt wurde.

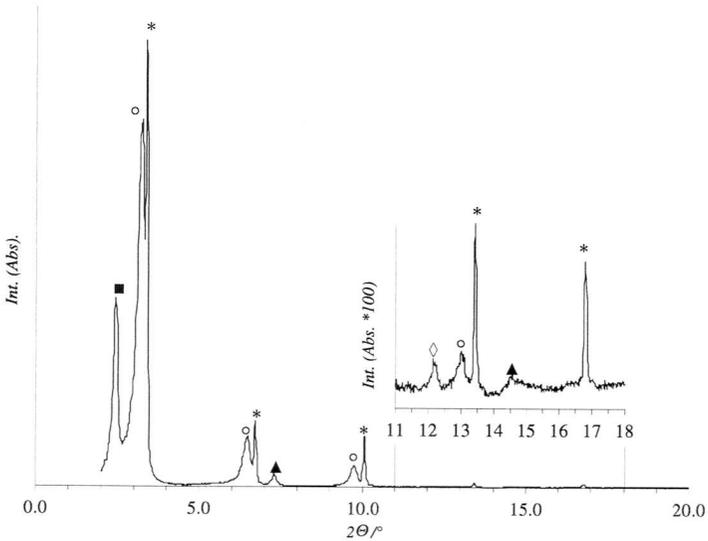


Abbildung 4-15. Röntgen-Pulverdiagramm einer in Isopropanol und mit Dodecylamin als Templat synthetisierten Probe. - ■ $d = 35.88 \text{ \AA}$; ○ $d = 27.25 \text{ \AA}$ (Streuung 1. bis 4. Ordnung); * $d = 26.12 \text{ \AA}$ (Streuung 1. bis 5. Ordnung); ▲ $d = 12.10 \text{ \AA}$ (Streuung 1. und 2. Ordnung); ◇ $d = 7.27 \text{ \AA}$.

Diese Beobachtung sollte auch im Röntgenpulver-Diagramm nachvollziehbar sein. Durch die Zunahme der Wanddicke und somit der Anzahl Vanadiumoxid-Schichten innerhalb der Wand, müssten die entsprechenden Reflexe an Schärfe gewinnen (Abbildung 4-15).

Das Pulverdiagramm des Syntheseproduktes zeigt tatsächlich deutlich schärfere Linien als dasjenige einer in Ethanol synthetisierten Probe. Es lassen sich drei Gruppen von Reflexen unterscheiden:

- Ein Paar ($o, *$), bestehend aus einem breiteren und einem sehr scharfen Peak, von denen Beugung bis zu vierter beziehungsweise fünfter Ordnung beobachtet werden kann. Die entsprechenden d-Werte von 27.25 und 26.12 Å entsprechen dem Vanadiumoxid-Schichtabstand. Die Werte sind kleiner als bei in Ethanol synthetisierten Proben, da Dodecylamin als Templat verwendet wurde. Die unterschiedlichen Reflexlagen lassen sich durch die beiden unterschiedlichen Röhrenformen in der Probe erklären. So lassen sich Röhren mit weitgehend üblichem Verhältnis von Aussen- und Innendurchmesser beobachten, was zu einem breiteren Reflex führt. Andererseits lassen sich Röhren mit einem sehr kleinen Innendurchmesser beobachten (Abbildung 4-14), was zu schärferen Reflexen führt. Der Schichtabstand weicht leicht von demjenigen der anderen Röhren ab.
- Ein relativ scharfer Reflex bei $2.46^\circ 2\theta$ ($d = 35.88 \text{ \AA}$), von dem keine höheren Ordnungen beobachtet und über dessen Ursprung nur spekuliert werden kann.
- Ein Reflex mit dem zugehörigen Peak für Beugung zweiter Ordnung, der einem d-Wert von 12.10 \AA entspricht.

Im Gegensatz zu in Ethanol synthetisierten Proben, werden also viel schärfere Reflexe beobachtet. Ausserdem tritt ein Reflex bei $d = 35.88 \text{ \AA}$ auf, der bisher nicht erklärt werden kann.

Im grösseren Winkelbereich (nicht dargestellt) lassen sich die gleichen Reflexe wie in Ethanol-Proben beobachten.

Alle weiteren Analysenmethoden ergaben keine Unterschiede zu Proben, die in Ethanol synthetisiert wurden.

Durch den Ersatz von Ethanol durch Isopropanol kann also der Innendurchmesser der Röhren stark verkleinert werden, wobei aber die Dimension der Röhren erhalten bleibt. Dies kann von grossem Vorteil für das Studium der physikalischen Eigenschaften beim Übergang vom Bulkmaterial hin zu Quanteneffekten sein.

4.5.2 Beeinflussung der Röhrenbildung

Eine zur Klärung der Bildung der Röhren interessante Beobachtung konnte bei verschiedenen Syntheserouten gemacht werden. Wird die Bildung der Röhren durch zu kurze Reaktionszeiten unterbrochen oder durch die Zugabe eines Adduktes in die Hydrolyselösung gestört (vgl. Seite 106), so können nach Abschluss der Reaktion im TEM Röhren beobachtet werden, die noch nicht vollständig geschlossen sind (Abbildung 4-16). Die Enden der Röhren sehen aus, als wäre die Wand eingeschnitten und aufgeklappt worden, so dass eine laminierte Struktur zu sehen ist.

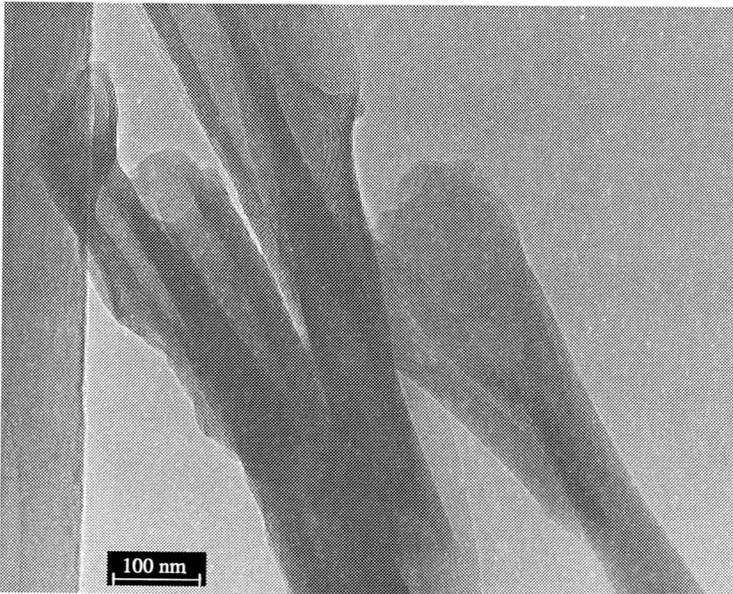


Abbildung 4-16. TEM-Aufnahme nicht vollständig geschlossener Röhren. Die Synthese erfolgte durch die Zugabe von kolloidalem Silber zur Hydrolyselösung.

Eine genauere Untersuchung der ebenen Röhrenden ergibt Vanadiumoxid-Schichtabstände, die von 32 \AA auf 70 \AA ansteigen. In Abbildung 4-17 ist der Verlauf der Vanadiumoxid-Schichten gezeigt. Bei der Mehrzahl der Schichten im planaren Teil lässt sich der Verlauf zum aufgefalteten Röhrenteil hin verfolgen. Es ist deutlich zu erkennen, dass benachbarte Ebenen im oberen planaren Teil einen etwa doppelt so grossen Abstand voneinander aufweisen wie im unteren Röhrenteil.

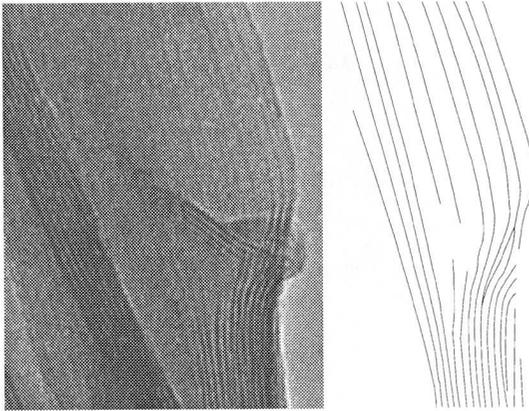


Abbildung 4-17. Ausschnitt eines nicht geschlossenen Röhrendes mit schematisiertem Verlauf der Vanadiumoxid-Schichte.

Eine Erklärung für das Auftreten grosser Schichtabstände kann über Templat-mehrfachschichten gefunden werden, wobei auch noch Templat-Lösungsmittel-Aggregate auftauchen können. (Abbildung 4-18).

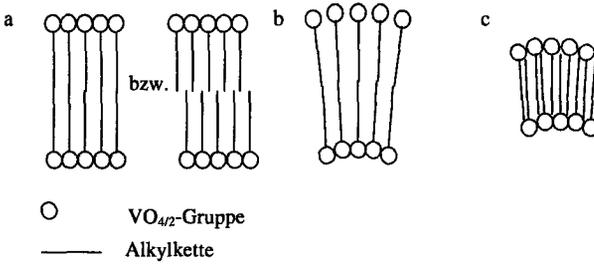


Abbildung 4-18. Schematische Darstellung zweier Vanadiumoxid-Schichten mit dazwischen liegender Templatdoppelschicht. - a gerade Doppelschicht; b gekrümmte Doppelschicht evtl. mit eingelagertem Lösungsmittel; c gekrümmte paraffinartige Einzelschicht.

Im laminaren Zustand der Vanadiumoxid-Röhren-Synthese bilden sich zwischen den Vanadiumoxid-Schichten Templatdoppelschichten aus. Durch die Krümmung der Vanadiumoxid-Schichten bei der Bildung der Röhren, kann das Templat die Doppelschichtstruktur nicht mehr erhalten. Der Vanadiumoxid-Schichtabstand wird auf etwa die Hälfte reduziert, wodurch das Templat eine sogenannte paraffinartige Einzelschicht bilden kann [79].

4.6 Versuche zur Phosphatierung und Oxidation der Röhren

4.6.1 Phosphatierung der Röhren

Durch die Reaktion von Phosphorsäure beziehungsweise Natriumdihydrogenphosphat mit Vanadiumoxid sollten im Fall der Vanadiumoxid-Röhren Phosphatgruppen am Ende der Röhren entstehen. Diese Schutzgruppen könnten verhindern, dass Reaktanden in die Wände eindringen und diese durch die Änderung der Vanadiumoxid-Schichtabstände verändern oder zerstören.

Erste Versuche wurden mit Phosphorsäure durchgeführt (vgl. Seite 107). Es zeigte sich, dass die Röhrenwände durch die Säure strukturell verändert werden, was im Infrarot-Spektrum verfolgt werden kann. Es ist ein Übergang vom Spektrum der Röhren hin zum Spektrum von Vanadiumpentoxid zu erkennen - eine bei Säure-

behandlungen häufig gemachte Beobachtung (vgl. Seite 67). Das Pulverdiagramm lässt keine Unterschiede zu demjenigen einer gereinigten Probe erkennen.

Um zu verhindern, dass die Behandlung mit Phosphorsäure zu einer Veränderung der Vanadiumoxid-Struktur führt, wurden Versuche mit Natriumdihydrogenphosphat durchgeführt (vgl. Seite 108). TEM-Untersuchungen dieser Proben zeigen, dass die Röhrenstruktur zwar erhalten bleibt, die Röhrenenden aber leicht beschädigt werden (Abbildung 4-19).

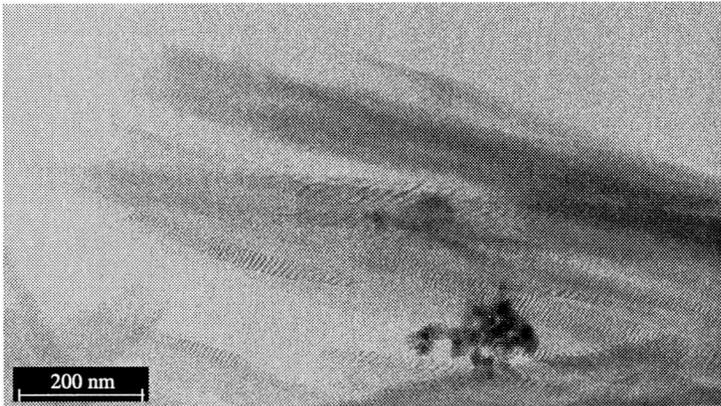


Abbildung 4-19. TEM-Aufnahme einer Probe, die mit Natriumdihydrogenphosphat behandelt wurde. Der dunkle Kontrast im unteren Bildbereich ist eine Verunreinigung.

Auch das Röntgenpulverdiagramm dieser Proben zeigt einige Unterschiede im Vergleich zu demjenigen einer unbehandelten Probe (Abbildung 4-20). Der Untergrund ist im Vergleich zum grössten Signal sehr hoch. Es ist keine Beugung höherer Ordnung mehr zu erkennen, und die Reflexe der Vanadiumoxid-Schichten fehlen vollständig. Dies lässt darauf schliessen, dass die Kristallinität der Schichten abgenommen hat. Ebenso ist der Anteil an amorphem Material durch die Behandlung mit Natriumdihydrogenphosphat gestiegen.

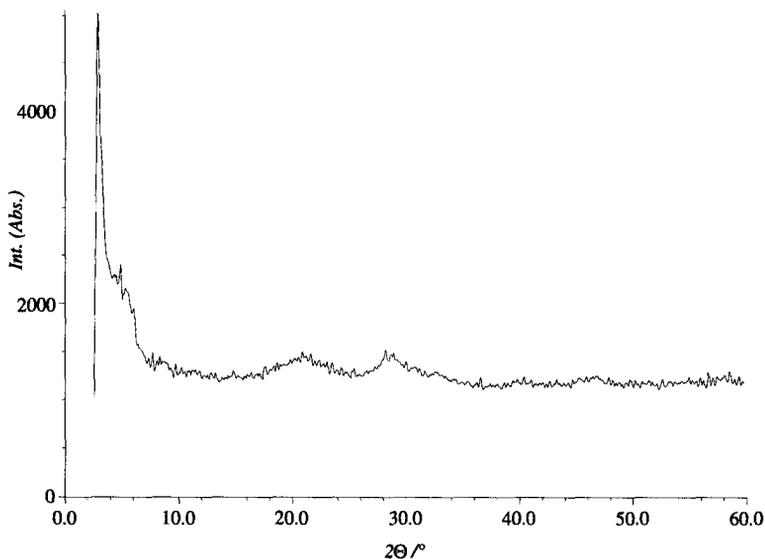


Abbildung 4-20. Röntgenpulverdiagramm einer mit Natriumdihydrogenphosphat behandelten Vanadiumoxid-Röhren-Probe.

Die weitere Behandlung dieser Proben wird weiter unten besprochen (Seite 81), wo auch darauf eingegangen werden wird, ob tatsächlich eine Schutzgruppenwirkung erzielt werden konnte.

4.6.2 Versuche zur Oxidation der Röhren mittels Wasserstoffperoxid

Der grösste Teil des Vanadiums in den Nanoröhren liegt als Vanadium V vor. Ein Teil ist jedoch zu Vanadium IV reduziert [24], was an der schwarzen Farbe der Röhren erkennbar ist (Anteil von 4 % V(IV) gemessen). Für allfällige Anwendungen muss das Redox-Verhalten der Röhren untersucht werden. Es wurden deshalb einige Testreaktionen zur Stabilität der Röhren gegenüber Oxidationsmitteln durchgeführt.

Eine wenig konzentrierte Lösung von Wasserstoffperoxid wirkte sichtlich oxidierend auf die Röhren (vgl. Seite 109). Es konnte Blasenbildung und eine Verfärbung des schwarzen Pulvers nach gelb beobachtet werden. Die Reaktion lief jedoch nicht homogen ab. Es konnte von Auge sehr gut unterschieden werden, wo

bereits eine Oxidation aufgetreten ist. Wird die Konzentration an Wasserstoffperoxid erhöht, so erhöht sich wie erwartet auch die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Oxidation.

TEM-Untersuchungen ergaben, dass die Röhren bei dieser Reaktion zerstört wurden. Es sind jedoch noch Bruchstücke in der Länge der Röhren zu erkennen, bei denen noch die gewohnte Strukturierung der Wände beobachtet werden kann (Abbildung 4-21).

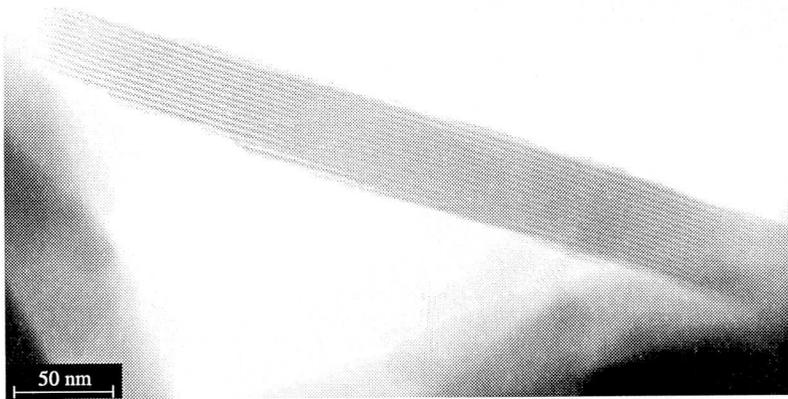


Abbildung 4-21. TEM-Aufnahme eines Bruchstücks einer Röhre nach der Behandlung mit Wasserstoffperoxid.

Zu vermuten ist, dass Spannungen während der Oxidation zum Aufbrechen der Röhren geführt haben. Die Vermutung, dass der Anteil an reduziertem V^{4+} die Krümmung der Schichten und damit die Röhrenbildung auslöst, kann so allerdings noch nicht belegt werden. In diesem Fall würde jede Oxidation des Vanadiums auch zu einem Aufbrechen der Röhrenstruktur führen müssen.

Das Pulverdiagramm der mit Wasserstoffperoxid oxidierten Probe ist in Abbildung 4-22 dargestellt. Die Vanadiumoxid-Schichtabstände sind durch die Oxidation kleiner geworden. Die Reflexe der Vanadiumoxid-Schichten sind nicht mehr zu erkennen, es

sind aber andere sehr scharfe Reflexe zu sehen, die keiner bekannten Vanadiumoxid-Verbindung zugeordnet werden konnten. Im Elektronenbeugungsbild wurden jedoch lediglich Pulverlinien gemessen, so dass die Klärung des Ursprungs dieser Reflexe nicht möglich war.

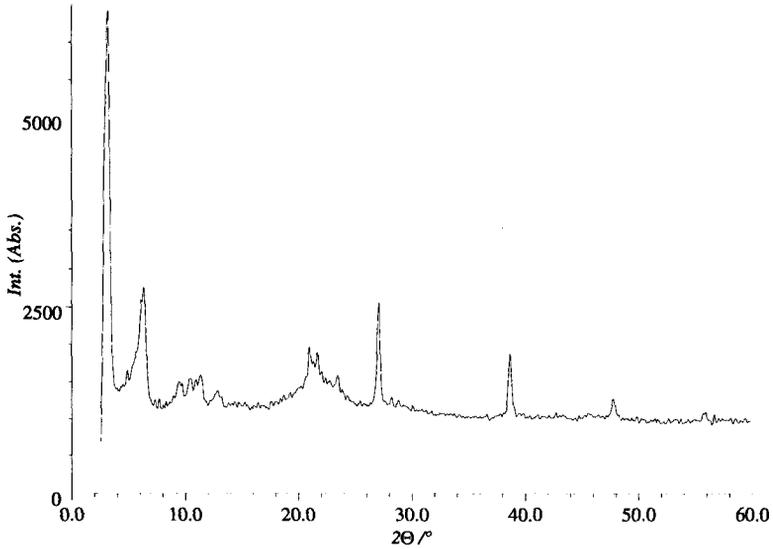


Abbildung 4-22. Röntgenpulverdiagramm einer mit Wasserstoffperoxid behandelten Probe.

^{51}V MAS NMR-Untersuchungen zeigen den Erfolg der Oxidation (Abbildung 4-23). Im Vergleich zu einer unbehandelten Probe nimmt das Signal sehr stark an Intensität zu, was auf das Vorhandensein von ausschliesslich V (V) zurückzuführen ist.

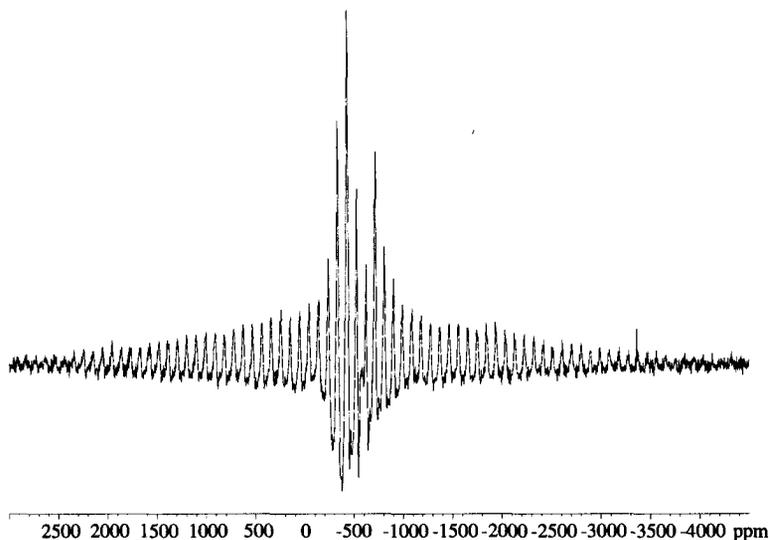


Abbildung 4-23. ^{51}V MAS NMR einer mit Wasserstoffperoxid oxidierten Vanadiumoxid-Röhren-Probe.

Die ersten Versuche, die Röhren zu oxidieren, sind zwar im Hinblick auf die Oxidation gelungen, die Röhren wurden jedoch bei diesem Vorgang aufgebrochen. Bei der Verwendung weniger konzentrierter Lösungen kommt es jedoch nicht zu einer flächendeckenden Oxidation. Sollen die Vanadiumoxid-Nanoröhren mit einem schwachen Oxidationsmittel behandelt werden, muss durch geeignete Vorbehandlung der Röhren oder mit einer entsprechenden Versuchsanordnung gewährleistet werden, dass sich keine lokalen oxidierten Bereiche bilden.

4.7 Templatentfernung aus den Vanadiumoxid-Nanoröhren

4.7.1 Templatextraktion durch Hofmann-Abbau

Um den Innenraum der Röhren, in denen sich nach der Synthese noch Templat befindet, für Anwendungen zur Verfügung zu stellen, muss das Templat entfernt werden. Bei den Zeolithen geschieht dies durch thermisch induzierten Hofmann-

Abbau. Bei den Vanadiumoxid-Nanoröhren ist dies durch die geringe thermische Stabilität des Vanadiumoxid-Gerüsts nicht möglich.

Es wurde deshalb aus Hexadecylamin mittels Methyljodid ein N-Methylhexadecylamin hergestellt, das als Templat eingesetzt wurde (vgl. Seite 104). In der Nanoröhrenstruktur würde ein solches Templat als sekundärer Amido-Komplex vorliegen, der leicht durch chemisch induzierten Hofmann-Abbau aus der Struktur entfernt werden könnte.

Die erfolgreiche Synthese des Templates konnte mit ^{13}C CPMAS NMR-Spektroskopie bewiesen werden, da die CH_2 -Gruppe in α -Stellung zum Stickstoff durch die zusätzliche Methylgruppe am Stickstoff um ungefähr 10 ppm zu tieferem Feld hin verschoben wird.

Mit diesem Templat liessen sich jedoch keine Röhren synthetisieren. Es bildete sich lediglich eine laminare Struktur, aus der das Templat durch einfaches Waschen mit Ethanol entfernt werden konnte, wobei ein kaum strukturiertes Vanadiumoxid zurück blieb, das nicht weiter untersucht wurde.

4.7.2 Templatextraktion mit Salpetersäure

Weil Versuche mit N-Methylcetylamin als Templat, Röhren zu synthetisieren, zu keinem befriedigenden Ergebnis führten, wurde versucht, das Templat mit Säure zu entfernen [24]. Das Prinzip besteht darin, das neutrale Alkylamin durch die Säure zu protonieren und mittels eines organischen Lösungsmittels aus der Struktur heraus zu waschen. Die freien Valenzen am Übergangsmetallion werden in einer anschliessenden Hydrolyse durch Hydroxylgruppen ersetzt [80].

Das Problem dieses Vorgehens liegt darin, dass eine zu grosse Säurekonzentration zu einer Veränderung des Vanadiumoxid-Gerüsts - bis hin zur Zerstörung der Röhren, eine zu kleine Konzentration aber nicht zu der gewünschten Templatentfernung führt. Der Einfluss der Säure auf das Gerüst kann durch kurze Reaktionszeiten relativ gering gehalten werden, was den Einsatz von konzentrierteren Lösungen erlaubt.

Versuche mit Salpetersäure in einer heissen Isopropanol-Lösung führten nicht zu der gewünschten Templatextraktion (vgl. Seite 109). Auch durch die mehrfache

Zugabe kleiner Mengen an Säure (vgl. Seite 110), sowie durch die kurze Behandlung mit einer konzentrierten Salpetersäurelösung mit anschließender Isopropanolextraktion (vgl. Seite 110) konnte das Templat nicht aus der Struktur entfernt werden.

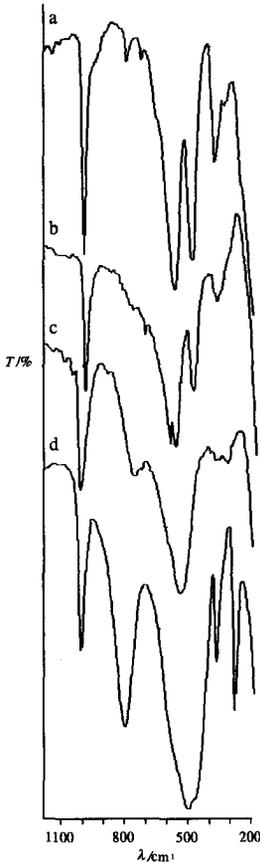


Abbildung 4-24. Vergleich der IR-Spektren verschiedener Vanadiumoxid-Proben. - a unbehandelt; b kurz mit HNO_3 behandelt; c lange mit HNO_3 behandelt; d V_2O_5 .

Der Einfluss der Säure auf die Struktur der Röhrenwände kann mittels Infrarot-Spektroskopie gut verfolgt werden. Es ist ein stufenweiser Übergang vom Spektrum der Röhren hin zum Spektrum von V_2O_5 zu erkennen (Abbildung 4-24). Mit zunehmender Dauer der Säurebehandlung ist deutlich eine Zunahme des Signals bei 800 cm^{-1} zu beobachten. Ausserdem werden die beiden Linien bei 500 und 570 cm^{-1} breiter und verschmelzen zu einer.

Die Infrarot-Spektroskopie ist dabei auch eine gute Methode zur schnellen Abschätzung des Templatgehaltes der Probe. Ist noch Templat in der Probe enthalten, kann dies am Vorhandensein der C-H-Schwingungen im IR-Spektrum rasch überprüft werden.

Da das Templat, das sich in den Röhrenwänden befindet, nicht aus der Struktur entfernt wird, kann im Röntgenpulverdiagramm keine signifikante Änderung gegenüber einer unbehandelten Probe beobachtet werden.

Das ^{51}V NMR-Spektrum ändert sich dahingehend, dass zusätzlich zu dem bereits bei unbehandelten Proben beobachteten schwachen Signal ein etwa 170 kHz breites Signal gemessen wird (Abbildung 4-25). Dies lässt sich durch den grösser gewordenen amorphen Anteil der Probe erklären.

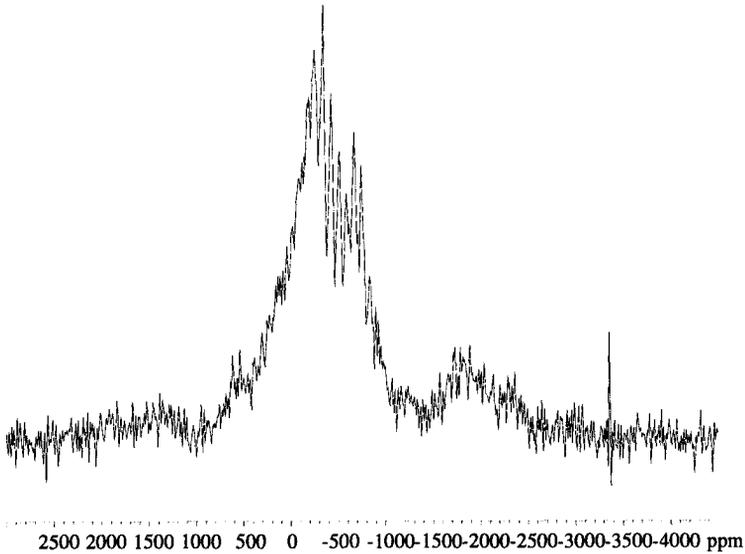


Abbildung 4-25. ^{51}V MAS NMR einer mit Säure behandelten Probe. Das Signal wird sehr viel breiter als in unbehandelten Proben.

Mittels Säurebehandlung ist es also nicht gelungen, das gesamte Templat aus der Vanadiumoxid-Struktur zu entfernen. In der Literatur sind jedoch noch andere Methoden beschrieben, um Template aus mesoporösen Übergangsmetall-Strukturen zu entfernen [81]. Unter anderem wird beschrieben, dass mit Ammoniumnitrat auch gute Resultate erzielt werden können, das Templat aber schlecht aus der Struktur entfernt werden kann, weil das gebildete Nitratsalz des Templates sehr gut in der Struktur verhaftet ist. Aus diesem Grund wurde für die Templatextraktion aus den Vanadiumoxid-Nanoröhren ein Ammoniumsalz verwendet, das ein weniger sperriges Gegenion besitzt, so dass das gebildete Salz des Templates besser aus der Struktur entfernt werden kann. Dies führte zu den im folgenden beschriebenen Ansätzen.

4.7.3 Templatextraktion durch Kationenaustausch

4.7.3.1 Versuche mit Ammoniumchlorid

Das Prinzip der Reaktion ist das gleiche wie bei den Säurereaktionen. Ammoniumchlorid ist im Vergleich zu Salpetersäure jedoch die viel schwächere Säure und liefert ein wenig sperriges Gegenion für das protonierte Templat.

Erste Versuche mit Ammoniumchlorid wurden in Isopropanol bei Raumtemperatur und bei 80 °C durchgeführt (vgl. Seiten 111f). Es zeigte sich, dass bei Raumtemperatur keine Reaktion eintritt. Bei 80 °C jedoch war die Reaktion zu heftig, so dass die Röhren zerstört wurden. Nach der Reaktion wurde zwar ein Produkt erhalten, doch löste sich dieses bei der Zugabe von Wasser, das zum Waschen verwendet wurde, unter Bildung einer gelben Lösung vollständig auf.

Weitere Versuche wurden in Ethanol durchgeführt (vgl. Seite 111). Von entscheidender Wichtigkeit für das Gelingen der Reaktion ist die Temperatur und die Reaktionszeit. Es stellte sich heraus, dass 22 Stunden bei 70 °C und anschliessend ca. 20 Stunden bei Raumtemperatur die idealen Bedingungen für die Reaktion sind. *Auf diese Art konnte zum ersten Mal das Templat aus den Vanadiumoxid-Nanoröhren entfernt werden.*

Wird die Reaktion ohne Heizen durchgeführt, dauert sie entsprechend länger. Selbst nach drei Wochen bei Raumtemperatur war das Templat noch in der Struktur enthalten (vgl. Seite 112). Wird die Reaktion über längere Zeit hinweg bei Raumtemperatur durchgeführt, so kann das Templat zwar entfernt werden, es tritt aber auch gleichzeitig eine Zerstörung der Röhren auf. Nach drei Monaten ist das gesamte Vanadiumoxid aufgelöst.

Das Infrarot-Spektrum einer templatfreien Probe zeigt, dass kaum mehr Templat in der Struktur enthalten ist (Abbildung 4-26). Dies konnte mittels organischer Elementaranalyse bestätigt werden. Unbehandelte Vanadiumoxid-Nanoröhren weisen einen Anteil von ca. 40 % an Kohlenstoff auf, in den mit Ammoniumchlorid behandelten Proben ist noch ein Anteil von 1.5 % Kohlenstoff nachweisbar. Im ¹³C NMR kann deshalb auch, wie erwartet, kaum mehr ein Signal detektiert werden.

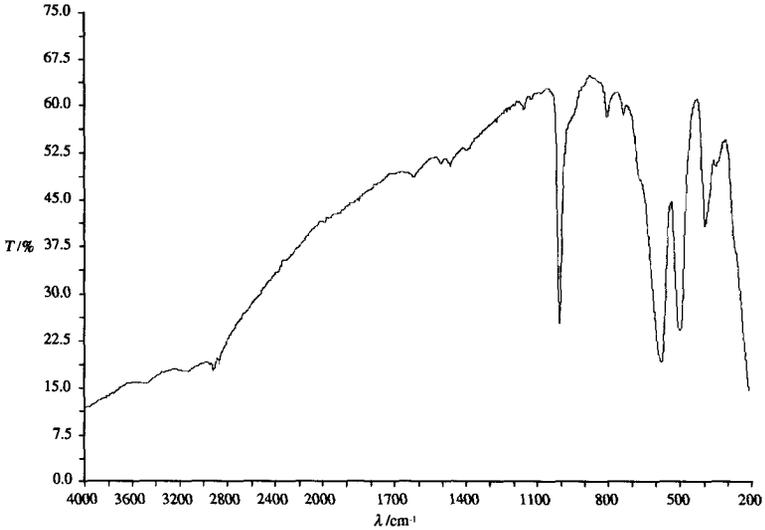


Abbildung 4-26. Infrarot-Spektrum einer templatfreien Nanoröhren-Probe.

Bemerkenswert am Infrarot-Spektrum ist auch, dass die Banden der Vanadium-Sauerstoff-Schwingungen unverändert bleiben. Durch die Templatentfernung ändert sich also nichts wesentliches an der lokalen Umgebung des Vanadiumoxids in den Schichten.

Dieses wird auch durch Röntgenpulverdiffraktometrie belegt (Abbildung 4-27). Die Reflexe im oberen 2θ -Bereich entsprechen denjenigen der unbehandelten Proben. Dies entspricht den Resultaten, die mittels Elektronenbeugung erhalten wurden. Die Reflexe, die den Vanadiumoxid-Schichtabständen entsprechen, sind jedoch drastisch zu kleineren d -Werten hin verschoben. Ausserdem nimmt der Untergrund stark an Intensität zu.

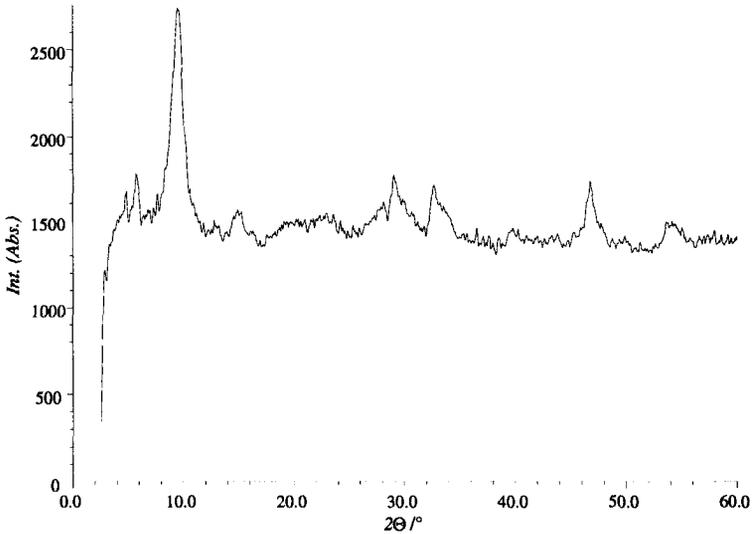


Abbildung 4-27. Röntgenpulverdiagramm der mit Ammoniumchlorid enttemplatisierten Vanadiumoxid-Röhren.

Das Pulverdiagramm lässt also vermuten, dass die Kristallinität der Vanadiumoxid-Schichten zwar erhalten bleibt, die Röhren jedoch vermehrt Defekte aufweisen. Ausserdem sind die Schichten, aus denen die Wände der Röhren aufgebaut sind, zusammen geschrumpft.

TEM-Untersuchungen haben gezeigt, dass die aufgrund des Röntgenpulverdiagramms über die templatfreien Röhren gemachten Annahmen weitgehend zutreffen.

Die Übersichtsaufnahme der templatfreien Röhren zeigt etwas deformierte Röhren (Abbildung 4-28). Sie wirken wie die Hüllen der ursprünglichen Röhren. Im Gegensatz zu diesen sind sie jedoch im Elektronenstrahl stabil. Die Instabilität der unbehandelten Vanadiumoxid-Röhren im Elektronenstrahl rührt also daher, dass das Templat aus der Struktur entfernt wird.



Abbildung 4-28. TEM-Übersichtsaufnahme der templatfreien Vanadiumoxid-Röhren.

Hochauflösende TEM-Untersuchungen zeigen, dass der Vanadiumoxid-Schichtabstand von 30 \AA auf 8.4 \AA geschrumpft ist, wie schon aus dem Röntgenpulverdiagramm ersichtlich war (Abbildung 4-29). Dies bedeutet, dass das Templat nicht nur auf der Aussenfläche und im Inneren der Röhren lokalisiert ist, sondern dass die Röhrenwände aus einer Abfolge von Vanadiumoxid- und Templatschichten aufgebaut sind.

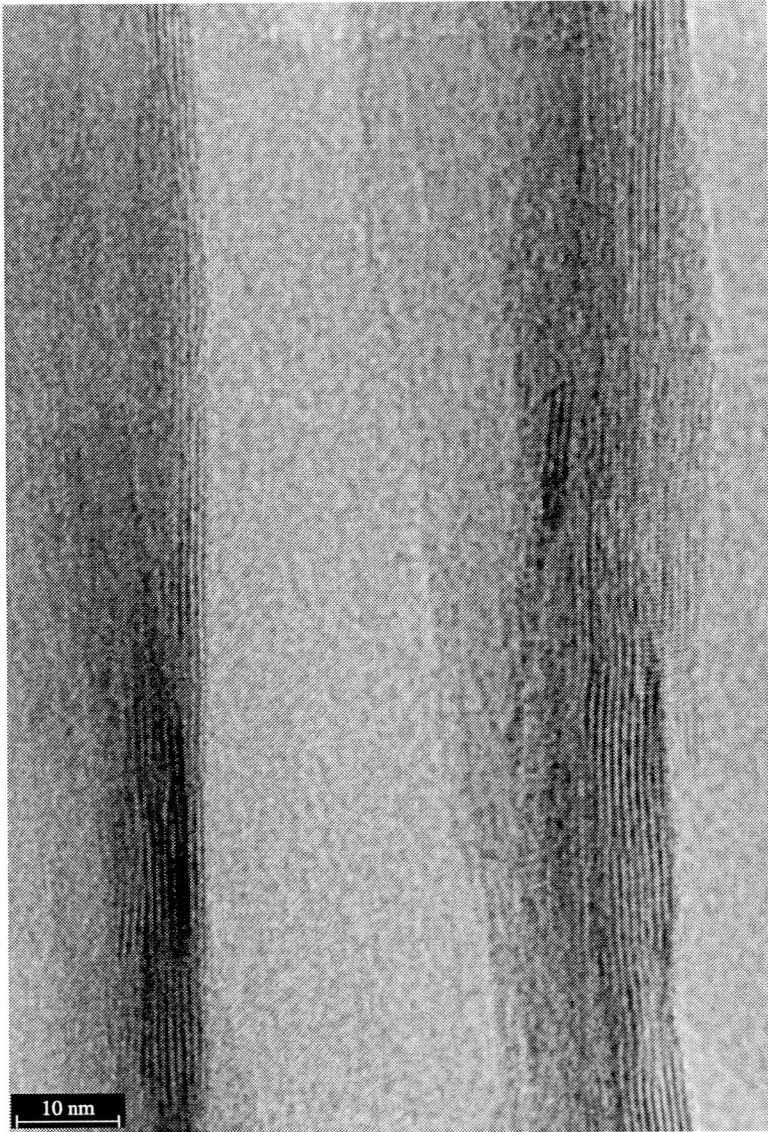


Abbildung 4-29. Hochauflösendes TEM-Bild einer templatfreien Vanadiumoxid-Röhre.

In der gesamten Probe lassen sich keine Röhren mehr finden, die noch den ursprünglichen Vanadiumoxid-Schichtabstand aufweisen. Die Templatentfernung läuft also erstaunlich synchron ab. Obwohl in vielen Fällen Kationenaustausch zu homogenen Produkten führt, ist der topochemische Weg, auf dem sich die einzelnen Vanadiumoxid-Schichten beim Kationenaustausch annähern können, bisher unklar. Möglicherweise ist genau die vorgenommene thermische Behandlung notwendig, um ein Umgruppieren der VO₅-Pyramiden zu erlauben.

Auf den TEM-Aufnahmen ist ausserdem die Struktur der Vanadiumoxid-Schichten zu sehen, die parallel zur Beobachtungsebene liegen. Wie schon weiter oben beschrieben (Seite 49) ist auch hier eine Musterung im 45 ° Winkel zu den Wänden zu erkennen.

Die Messung der Oberfläche mittels BET ergab einen relativ kleinen Wert. Es ist jedoch sehr schwierig, die Proben wirklich ethanolfrei zu bekommen, da die Vanadiumoxid-Schichten den Alkohol sehr gut aufnehmen.

4.7.3.2 Austausch des Templates unter Zusatz von Octanol

Durch die Zugabe von Octanol in die Austauschlösung sollte erreicht werden, dass die freien Valenzen nach der Templatentfernung durch Octanol statt Ethanol ersetzt werden (vgl. Seite 116).

Durch das Octanol wurde die Löslichkeit des Ammoniumchlorids in der Reaktionslösung herabgesetzt. Es musste deshalb Wasser zu der Lösung zugegeben werden. Das Templat konnte auf diese Weise entfernt werden, die Röhren wurden bei diesem Vorgang jedoch zerstört. TEM-Untersuchungen zeigten, dass die Röhrenbruchstücke die gleichen Vanadiumoxid-Schicht-Abstände aufweisen wie die Proben, die mit Ammoniumchlorid behandelt wurden. Der Zusatz von Octanol führte also nicht zum gewünschten Octanoleinbau. Vielmehr wurden die Röhren dadurch aufgebrochen.

Der Mechanismus der Templatextraktion ist bis hierher nur reine Spekulation. Um mehr über die Vorgänge während des Templataustausches zu erfahren, wurden weitere Untersuchungen gemacht, die im folgenden diskutiert werden.

4.7.3.3 *Versuche mit verschiedenen Kationen*

Alle im folgenden beschriebenen Versuche wurden in gleicher Weise durchgeführt wie der Ansatz mit Ammoniumchlorid in Ethanol - es wurden lediglich die Salze variiert.

Der erste Ansatz brachte bereits ein sehr erstaunliches Ergebnis zutage, nämlich dass die *Templatextraktion auch mit Natriumchlorid funktioniert* (vgl. Seite 113)! Das bedeutet, dass der Mechanismus der Templatextraktion - Protonierung des Templates, Extraktion des Templatkations in organischem Lösungsmittel und Besetzung der freien Valenzen am Vanadium durch Hydroxylgruppen - im Falle der Vanadiumoxid-Röhren *nicht zutrifft*. Es handelt sich vielmehr nur um einen Kationenaustausch. Dies setzt aber voraus, dass das Templat bereits protoniert in der Struktur vorliegt. Es schliesst ausserdem aus, dass eine kovalente Bindung zwischen Templat und Vanadium existiert. Offenbar wird das Templat bereits im Verlaufe der Synthese protoniert; diese Annahme konnte jedoch noch nicht eindeutig bewiesen werden.

Weitere Versuche wurden mit CsCl, CoCl₂ und dem Komplex [Co(NH₃)₆]Cl₃ durchgeführt (vgl. Seiten 114f), wobei bei allen Versuchen das Templat aus der Struktur entfernt werden konnte.

Die Infrarot-Spektren aller Versuche entsprechen bezüglich des Vanadiumoxid-Anteils demjenigen des Ammoniumchlorid-Ansatzes. Die C-H- und C-N-Schwingungen sind nur noch sehr schwach zu erkennen und die Schwingungen des Vanadiumoxid-Gerüsts bleiben unverändert. Auch die TEM-Untersuchungen zeigen vergleichbare Ergebnisse wie die Ammoniumchlorid-Ansätze.

Die Röntgenpulverdiagramme weisen ebenfalls praktisch das gleiche Reflexmuster auf wie dasjenige des Ammoniumchlorid-Ansatzes; mit zunehmender Masse des Kations nehmen jedoch die Intensitäten der Peaks ab und der Untergrund wird grösser, so dass das Röntgenpulverdiagramm des [Co(NH₃)₆]Cl₃-Ansatzes praktisch nur noch Rauschen zeigt.

Mittels EDX konnte am Cobaltchlorid-Ansatz gezeigt werden, dass es sich tatsächlich um einen Kationenaustausch handelt. So konnte nämlich neben Vanadium *nur noch Cobalt aber kein Chlorid nachgewiesen werden*.

Der grösste Unterschied all dieser Reaktionsprodukte besteht im Oxidationszustand des Vanadiums. Je nach Kation liegt das Vanadium im Produkt entweder vorwiegend als Vanadium (V) oder aber als Vanadium (IV) vor. Dies hat zur Folge, dass das ^{51}V NMR entweder ein sehr starkes oder fast kein Signal mehr zeigt (Abbildung 4-30).

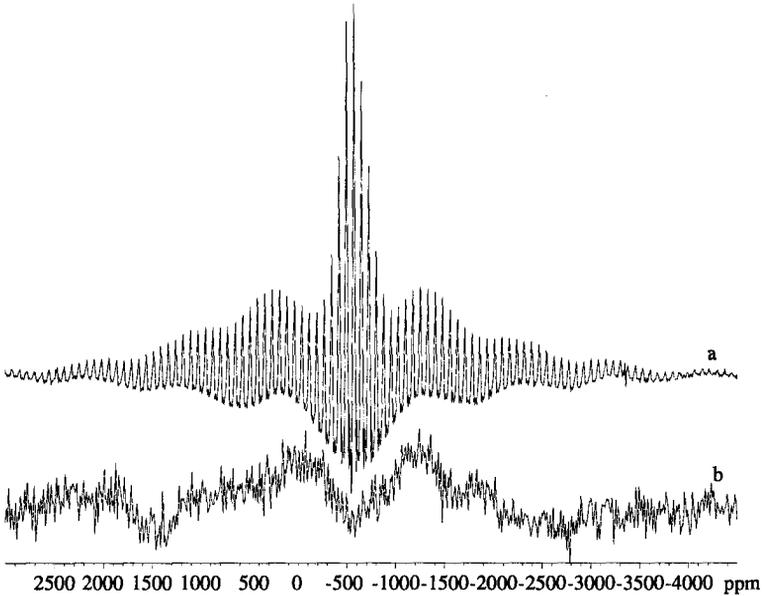


Abbildung 4-30. Vergleich der ^{51}V NMR-Spektren zweier Proben, bei denen das Templat durch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (a) beziehungsweise NH_4Cl (b) ersetzt wurde.

Durch die Variation des Kations, mit dem das Templat ausgetauscht wird, kann also der Redoxzustand des Produktes gesteuert werden.

An der Probe, bei der das Templat mit Natriumchlorid entfernt wurde, konnten ^{23}Na NMR-Spektren aufgenommen werden (Abbildung 4-31). Es sind mindestens zwei Signale für verschiedene Lagen der Natrium-Atome zu unterscheiden. Die chemischen Verschiebungen von -26.4 und -78.9 ppm sowie die Breite der Signale lassen auf Natrium in tetraedrischer beziehungsweise oktaedrischer Umgebung schliessen.

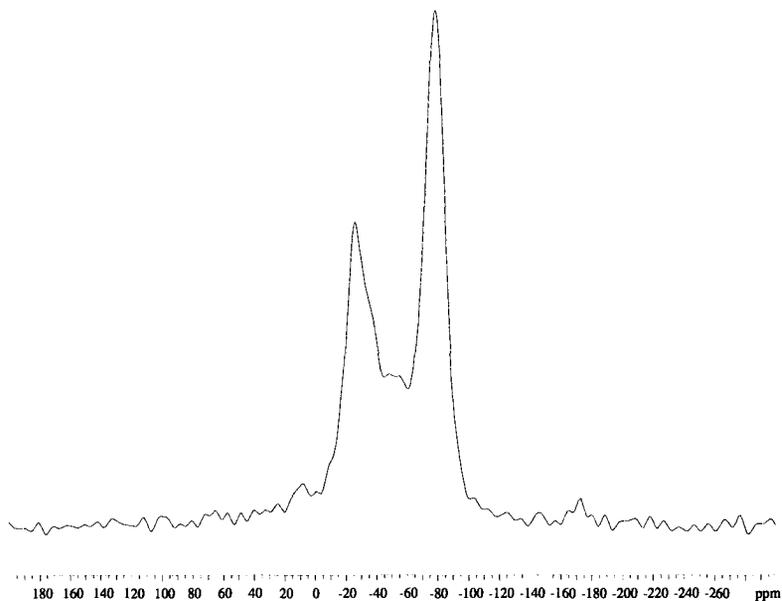


Abbildung 4-31. ^{23}Na MAS NMR einer Vanadiumoxid-Probe, die mit Natriumchlorid enttemplatisiert wurde.

Es soll nochmals betont werden, dass durch diese Experimente erstmals gezeigt werden konnte, dass das Templat aus den Vanadiumoxid-Nanoröhren durch Kationenaustausch entfernt werden kann. Die Röhren werden bei diesem Vorgang zwar deformiert, behalten aber weitgehend ihre Form. Weiter wurde gezeigt, dass sich das Templat auch in den Röhrenwänden befindet. Diese bestehen aus einer Abfolge von Vanadiumoxid- und Templatschichten. Das Templat liegt voraussichtlich in einer paraffinatigen Einfachschicht vor und kann durch andere Kationen ersetzt werden, wobei die Vanadiumoxid-Schicht-Abstände dementsprechend kleiner werden.

Diese Befunde erinnern an die Ergebnisse von G. Lagaly, der den Kationenaustausch in Schichtstrukturen untersucht hat. Er tauschte ein- und zweiwertige Kationen der Zwischenschichthohlräume natürlich vorkommender Schichtstrukturen gegen langkettige Alkylammoniumkationen aus. Das Hauptthema seiner Arbeiten ist die Struktur der so ausgetauschten Alkylammoniumkationen in den Schichten. Je nach

Schichtstruktur bilden die Ammoniumkationen entweder paraffinartige Einfachschichten oder kink- oder gauche-block Doppelschichten [79].

Um ähnliche Reaktionsbedingungen wie G. Lagaly einzuhalten, wurde ein Kationenaustausch bei konstantem Volumen durchgeführt. Dafür wurde das übliche Reaktionsgemisch aus Vanadiumoxid-Röhren, Ammoniumchlorid und Ethanol in einem verschliessbaren Polyethylengefäss im Ofen erhitzt (Seite 112). Das Templat liess sich zwar nicht vollständig entfernen, es wurde aber ein interessantes Pulverdiagramm erhalten (Abbildung 4-32).

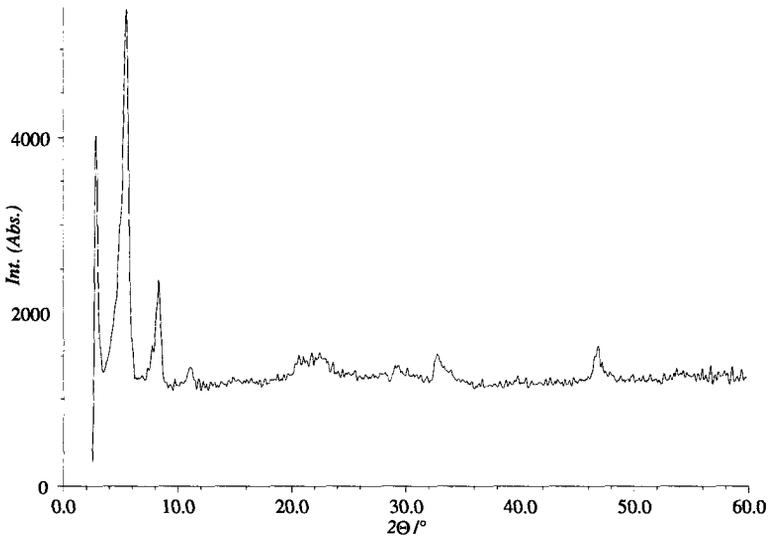


Abbildung 4-32. Röntgenpulverdiagramm einer Vanadiumoxid-Probe, die bei konstantem Druck mit Ammoniumchlorid behandelt wurde.

Die Reflexe im Bereich von 2 bis 15 $^{\circ}2\theta$ sind im Vergleich zu einer unbehandelten Probe zu grösseren Winkeln hin verschoben. Die restlichen Reflexe sind unverändert geblieben. Die verminderte Intensität des ersten Reflexes könnte darauf zurückgeführt werden, dass Ammoniumchlorid oder Lösungsmittel zwischen die Vanadiumoxidschichten adsorbiert wurde.

TEM-Untersuchungen ergaben jedoch keine besonderen Auffälligkeiten wie verkleinerte oder vergrösserte Vanadiumoxid-Schichtabstände. Die Röhren scheinen unverändert geblieben zu sein.

4.7.3.4 Versuche, die nicht zu einer Templatentfernung führten

Die Vanadiumoxid-Röhren wurden anfangs synthetisiert, um bessere Elektrodenmaterialien für Lithiumbatterien zu erhalten. Weil Vanadiumoxid-Schichtstrukturen fähig sind, Lithium zu interkalieren, wurde versucht, Lithium bereits beim Vorgang der Templatentfernung in die Schichtzwischenräume auszutauschen (vgl. Seite 113).

Es ist jedoch nicht gelungen, das Templat mit Lithiumchlorid auszutauschen. Dies beweist auch, dass es nicht mit Ethanol allein möglich ist, das Templat zu entfernen.

Mit Kupfer(II)-chlorid (vgl. Seite 115) wurde ein anderes interessantes Ergebnis erhalten. Die Vanadiumoxid-Nanoröhren lösen sich innerhalb einer Stunde in einer ethanolschen Lösung von Kupferchlorid auf. Durch Auskristallisieren wurde jedoch wieder ein laminares Produkt erhalten, das mit Kupferchlorid verunreinigt war. Da das so erhaltene Produkt wasserunlöslich ist, konnte die Probe mit Wasser gereinigt werden. Das Pulverdiagramm zeigt Reflexe, die mit keiner bekannten Verbindung korreliert werden können (Abbildung 4-33).

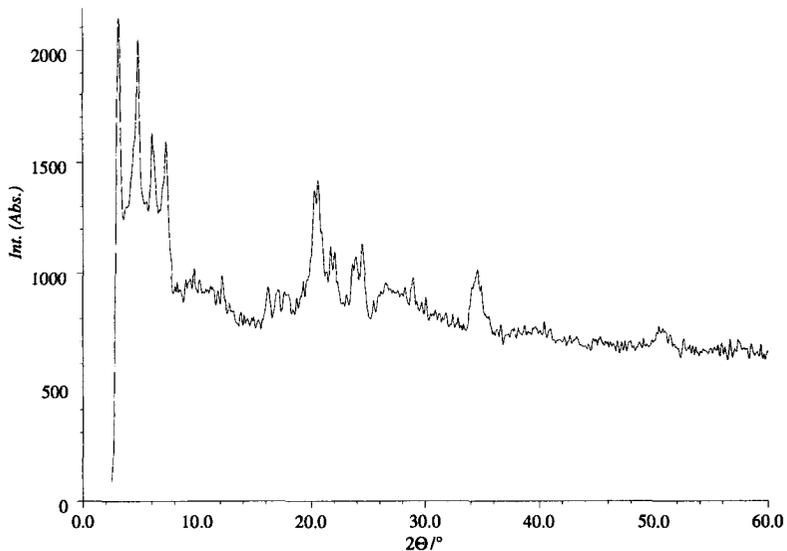


Abbildung 4-33. Röntgenpulverdiagramm der mit Kupferchlorid behandelten und mit Wasser gewaschenen Vanadiumoxid-Probe.

Das Intensitätsverhältnis der ersten Reflexe hängt stark von der Kristallisationszeit ab (Abbildung 4-34). Es werden praktisch die gleichen Pulverdiagramme erhalten, egal ob man die Probe schnell aus der Reaktionslösung (Abbildung 4-34a) oder langsam auskristallisieren lässt und anschliessend mit Wasser wäscht. Lässt man die Probe langsam auskristallisieren, so dominiert der erste Reflex. An der Lage der Reflexe ändert sich je nach Behandlung nichts. Lediglich die Intensitätsverhältnisse sind deutlich verschieden.

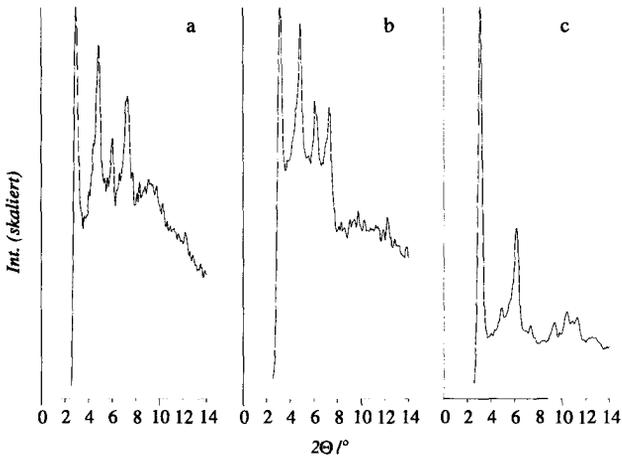


Abbildung 4-34. Vergleich der Röntgenpulverdiagramme verschieden schnell auskristallisierter Vanadiumoxid-Proben, die zuvor mit Kupferchlorid behandelt worden waren. - a rasches Ausfällen aus der Reaktionslösung; b nach Reinigung mit Wasser; c langsames Auskristallisieren aus der Reaktionslösung.

TEM-Untersuchungen zeigen keinerlei Strukturierung in Form von Röhren. Werden die Röhren einmal aufgelöst, bilden sich aber wieder laminare Strukturen, die in Form von Plättchen elektronenmikroskopisch oder sogar mit bloßem Auge beobachtet werden können.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass es nicht möglich ist, das Templat mit jedem beliebigen Kation auszutauschen. Da bis jetzt erst Alkalimetalle, Co^{3+} und Cu^{2+} untersucht wurden, kann noch keine umfassende Aussage gemacht werden. Wohl aber

kann festgestellt werden, dass bei gleicher Ladung von $q = +1$ ein Mindestradius von ca. 90 pm notwendig ist. Höher geladene Ionen wie Co^{2+} tauschen auch bei kleinerem Radius noch aus. Co^{3+} war durch die Komplexbildung maskiert, dass hier effektiv von einem grösseren Radius ausgegangen werden muss. Vermutlich würde ein freies Co^{3+} ebenso wie Cu^{2+} zu stark polarisierend auf die Röhrenstruktur wirken.

Bis jetzt wurde gezeigt, dass das Templat durch einen einfachen Kationenaustausch ersetzt werden kann. Diese Tatsache kann jedoch nicht dazu genutzt werden, um das Templat gegen ein beliebiges kürzeres oder längeres Ammoniumkation auszutauschen; denn Versuche mit Dodecyldimethylethyl-Ammoniumchlorid (vgl. Seite 117) ergaben, dass dabei kein weiterer Austausch stattfindet. Das Pulverdiagramm zeigt keine signifikanten Veränderungen.

4.7.3.5 Funktionalisierung mehrschaliger Nanoröhren durch Templataustausch

Die Versuche zur Templatentfernung haben gezeigt, dass durch den Kationenaustausch nicht nur Modifizierungen des Röhrenaufbaus und der Redoxzustände am Vanadium möglich sind, sondern dass funktionelle Kationen wie zum Beispiel Übergangsmetallkomplexe mit interessanten elektronischen und magnetischen Eigenschaften eingeführt werden können. Im Prinzip ist damit ein Zugang eröffnet worden zu sogenannten *Quantenschichtstrukturen (quantum layers) in Röhrenform*.

4.7.4 Kationenaustausch an zuvor behandelten Proben

Das Templat wurde bei einigen Proben zu entfernen versucht, die zuvor auf verschiedene Weise behandelt worden waren: Reinigung durch Sublimation des überschüssigen Templates (Seite 54), Reinigung durch Waschen mit heissem Ethanol (Seite 54), Behandlung mit Phosphorsäure und Natriumdihydrogenphosphat (Seite 60).

Bei der Templatentfernung von einer zuvor durch Sublimation des überschüssigen Templates gereinigten Probe trat während der Reaktion eine sonst nie beobachtete **Braunfärbung der Lösung** auf. Das Pulverdiagramm dieser Probe zeigt, dass das

Templat nicht vollständig aus der Struktur entfernt werden konnte (Abbildung 4-35). Die Lagen der ersten Reflexe entsprechen jedoch den Reflexen, die von einer templatfreien Probe erhalten werden, bis auf den ersten Reflex, der entsprechend einer templatartigen Probe noch zu beobachten ist.

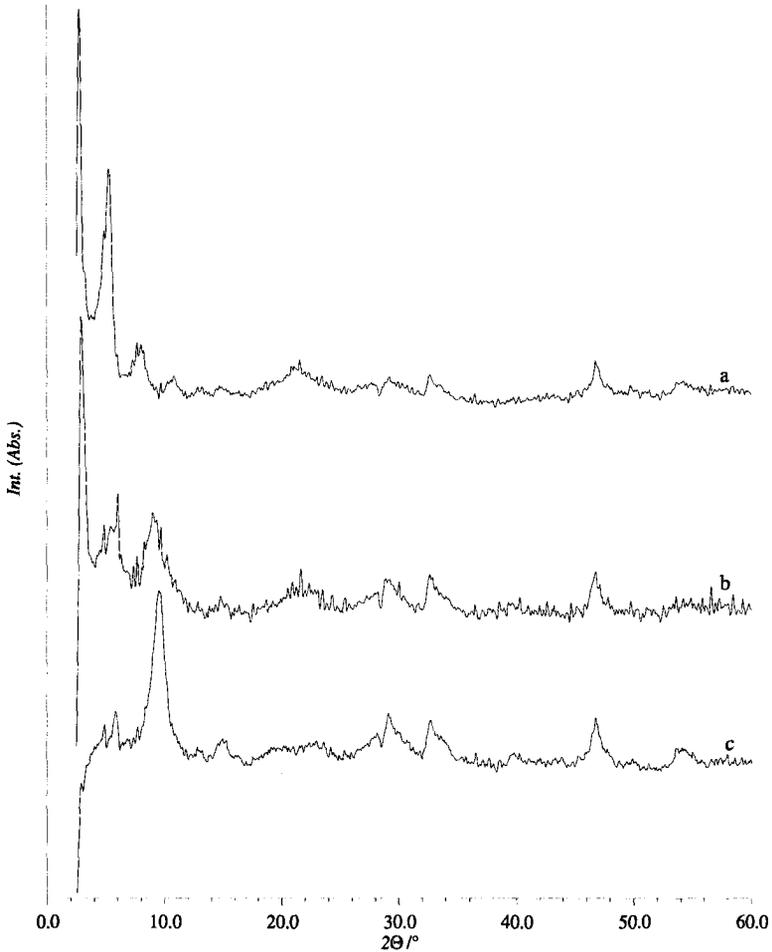


Abbildung 4-35. Vergleich der Röntgenpulverdiagramme zweier mit Ammoniumchlorid enttemplatisierten Proben mit einer gereinigten Probe. - a durch Ausheizen gereinigte Probe; b Probe a wurde nach dem Ausheizen mit Ammoniumchlorid enttemplatisiert; c enttemplatisierte Probe. Die Spektren wurden vertikal auseinander geschoben, um deren Verlauf zu zeigen. Der Untergrund ist bei allen Diagrammen gleich hoch.

Es müsste noch weiter untersucht werden, wie weit eine thermische Behandlung Einfluss auf den Templatentfernungs-Vorgang hat.

Wird eine Probe vor der Templatentfernung einen Tag lang in Ethanol am Rückfluss gerührt, dann verändert die Ammoniumchlorid-Behandlung die Struktur der Röhren derart, dass ein Infrarot-Spektrum wie nach einer Säurebehandlung erhalten wird. Die Struktur hat sich in eine V_2O_5 -ähnliche umgewandelt, das Templat konnte jedoch entfernt werden.

Die Struktur der Vanadiumoxid-Schichten kann also auch bei einer Behandlung mit Ammoniumchlorid in Ethanol entsprechend den Säurebehandlungen verändert werden. Dies lässt den Schluss zu, dass eine verlängerte Reaktionszeit auch hier zu der Zerstörung der Röhren führt, eine Beobachtung, die weiter oben in anderem Zusammenhang schon beschrieben wurde (Seite 54).

Nach der Behandlung mit Phosphorsäure verlief die Templatentfernung wie gewohnt. Das Röntgenpulverdiagramm entspricht demjenigen, das durch die Templatentfernung einer zuvor ausgeheizten Probe erhalten wird (Abbildung 4-35b) und erfüllt somit die Erwartungen.

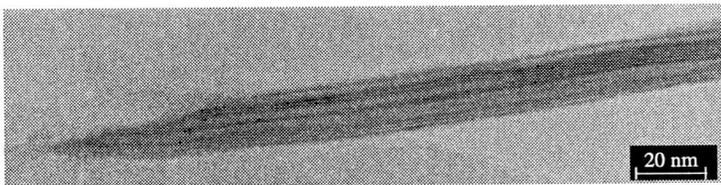


Abbildung 4-36. TEM-Aufnahme eines Bruchstücks einer Röhre. Deutlich sind verschieden grosse Schichtabstände zu sehen.

TEM-Untersuchung dieser Proben zeigen, dass die Röhren durch die Templatentfernung zerstört wurden (Abbildung 4-36). Die Röhrenbruchstücke zeigen jedoch einen interessanten Aspekt auf. Es gibt Stellen, an denen das Templat entfernt wurde und solche, an denen es noch zwischen den Vanadiumoxid-Schichten vorliegt. Die Behandlung mit Phosphorsäure hat also zur Ausbildung gewisser Schutzgruppen

geführt. Warum aber keine komplette Schutzwirkung erzielt wird, konnte bisher nicht geklärt werden.

Durch die teilweise Templatentfernung treten offenbar Spannungen auf, die schliesslich zu einer Zerstörung der Röhren führten. Auch hier sind die erhaltenen Bruchstücke jedoch sehr gross, so dass nicht von einer Zerstörung der Vanadiumoxid-Struktur ausgegangen werden kann.

Nach der Behandlung mit Natriumdihydrogenphosphat wurde das Templat wie üblich entfernt. Es ist keinerlei Schutzgruppenwirkung zu beobachten. Es tritt hier ausserdem nach der Ammoniumchlorid-Behandlung eine Zerstörung der Röhrenstruktur auf.

In jedem Fall scheint auf den untersuchten Wegen eine Phosphatbehandlung keine vollständige Schutzgruppenwirkung zu zeigen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit könnte noch zu verbesserten Resultaten führen. Sind allerdings nicht alle Enden gleichzeitig geschützt, so muss die partielle Templatentfernung zu einer erhöhten Spannung in der Struktur führen, wodurch es vermehrt zum Aufbruch der Röhren kommen sollte.

4.8 Adsorptionsversuche

Für weitere Anwendungen bestand grosses Interesse, Silber zu interkalieren. Insbesondere sollte die Bildung von Silberchlorid innerhalb der Röhren oder sogar innerhalb der Röhrenwände geprüft werden.

Erste Versuche mit Silbernitrat (vgl. Seite 115) ergaben, dass sich das Templat damit austauschen lässt, die Röhren aber nicht erhalten bleiben. Dies könnte mit der oxidativen Wirkung des Nitrates und Ag^+ zusammenhängen, denn es konnte Blasenbildung beobachtet und mittels Röntgenpulver-Diffraktometrie elementares Silber nachgewiesen werden. Neben Silber und Silbernitrat sind jedoch keine weiteren Reflexe zu erkennen.

TEM-Untersuchungen ergaben, dass die Röhren zerstört wurden (Abbildung 4-37, heller Kontrast in der oberen Bildmitte). Unabhängig von den Röhrenbruchstücken sind Agglomerate von Silber zu erkennen. Das reduzierte Silber wanderte aufgrund seiner Mobilität auf den Röhrenbruchstücken, so dass sich Silberstränge bildeten.

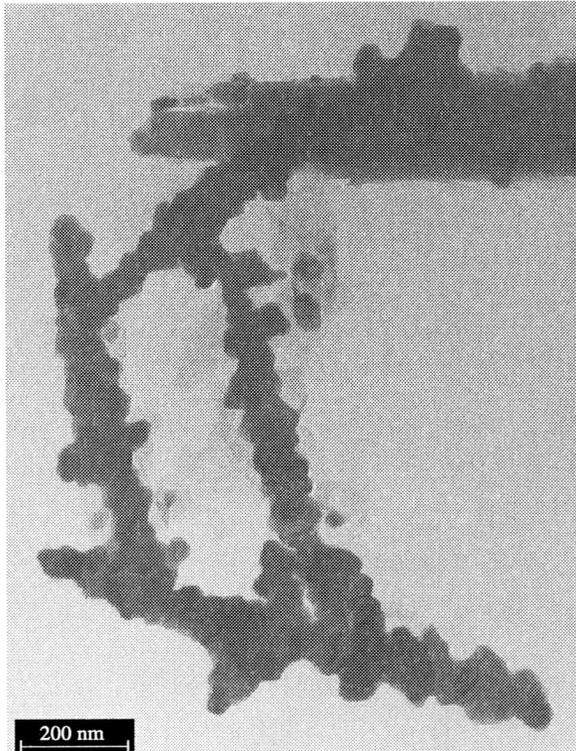


Abbildung 4-37. TEM-Aufnahme einiger Silberstränge, die sich bei der Templatextraktion mit Silbernitrat bildeten.

Da die ersten Versuche, das Templat mit Silbernitrat zu entfernen, fehlschlagen, wurde kolloidales Silberchlorid hergestellt (vgl. Seite 119). Dafür wurde Silbernitrat zu einer Lösung von Kaliumchlorid und Gelatine zugegeben. Die Gelatine verhindert eine Agglomeration der sich bildenden Silberchlorid-Teilchen. Dieses Verfahren wird auch zur Herstellung fotografischer Platten verwendet.

Damit die Röhren das Silber jedoch adsorbieren, müssen sie aktiviert werden. Dies wurde wie in der Zeolithchemie üblich versucht: die Vanadiumoxid-Röhren wurden vor einer Behandlung getrocknet, damit ihre Adsorptionskapazität erhöht wird. Hierfür wurde eine Probe der Röhren unter Hochvakuum behandelt. BET-Messungen ergaben jedoch keine signifikant grössere innere Oberfläche als bei nicht ausgeheizten Proben.

Das kolloidale Silberchlorid lässt sich in Wasser sehr fein dispergieren, und eine aktivierte Probe der Röhren wurde für kurze Zeit mit dieser Lösung in Kontakt gebracht (vgl. Seite 119). Das Röntgenpulverdiagramm zeigt die Überlagerung der Reflexe der Röhren und des Silberchlorids (Abbildung 4-38). Es ist ausserdem noch ein kleiner Anteil an elementarem Silber zu erkennen.

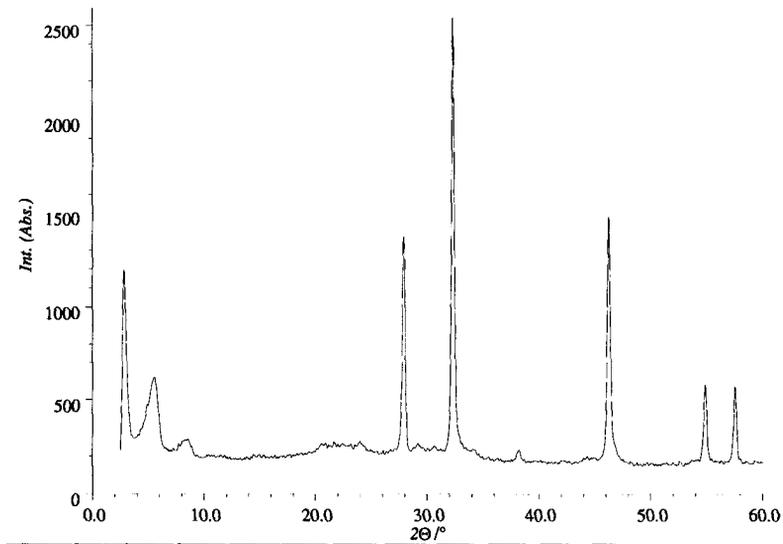


Abbildung 4-38. Röntgenpulverdiagramm einer mit kolloidalem Silberchlorid behandelten Probe.

TEM-Untersuchungen zeigten, dass sich kein Silberchlorid innerhalb der Röhren befindet. Ein Problem bei der Untersuchung dieser Proben war aber, dass Silberchlorid im Elektronenstrahl sehr rasch zu Silber reduziert wird (Abbildung 4-39).

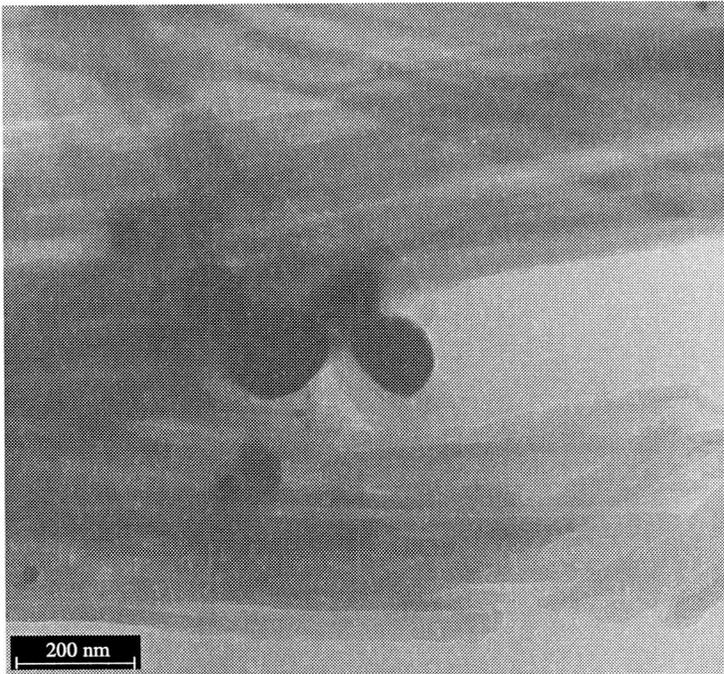


Abbildung 4-39. TEM-Aufnahme von Vanadiumoxid-Röhren. Der dunkle Kontrast in der Bildmitte ist elementares Silber.

Weitere Versuche zur Silberdotierung wurden mit Silbernitrat durchgeführt. Ein Gemenge der Vanadiumoxid-Röhren und Silbernitrat wurde im Mörser vorsichtig vermengt. Es konnte nach sehr kurzer Zeit eine Verfärbung der Probe nach grün festgestellt werden. Untersuchungen ergaben, dass die Röhren auch bei diesen Vorgang zerstört werden, wobei elementares Silber entsteht.

Es scheint, dass Silber, ebenso wie Kupferverbindungen, stark in die atomare Struktur der Röhren eingreift und diese teilweise beziehungsweise vollständig zerstört. Das kann einerseits an starken Polarisierungseffekten liegen, andererseits treten auch Redoxvorgänge auf, die zur Metallausscheidung führen. Eine Kombination mit den edleren Metallen scheint deshalb wohl nur für die Oxidationsstufe Null stabil möglich zu sein.

4.9 Diskussion der Ergebnisse

4.9.1 Die Struktur der Vanadiumoxid-Röhren

Die von M. Spar [24] erstmals synthetisierten Vanadiumoxid-Nanoröhren konnten in dieser Arbeit weiter auf ihre Struktur und ihre Eigenschaften hin untersucht werden. Der Aufbau und die Bildung der Röhren konnte anhand der nachfolgenden Beobachtungen genauer beschrieben werden:

- Templat, Vanadiumalkoxid und Ethanol bilden nach der Hydrolyse während des Alterns eine Schichtstruktur mit Schichtabständen von ca. 40 Å aus, wobei die Schichten bereits etwas gekrümmt sind. Untersuchungen an nicht vollständig gebildeten Röhren zeigten Schichtabstände von ca. 70 Å. Rollen sich diese Schichten jedoch zu einer Röhre auf, so verkleinern sich die Schichten auf die bei Röhren üblichen Abstände von 32 Å.
- Templatentfernungs-Versuche zeigten, dass die Röhren aus einer Abfolge aus Vanadiumoxid- und Templat-schichten aufgebaut sind. Das Templat wird während der Synthese protoniert, so dass es als Ammoniumkation in den Röhren vorliegt.
- TEM-Untersuchungen lieferten die ersten Hinweise auf eine geordnete Struktur des Templates zwischen den Vanadiumoxid-Schichten.

Während der Röhrensynthese bilden sich also Vanadiumoxid-Schichten aus, zwischen denen sich das Templat befindet. Der Abstand von 70 Å deutet auf eine Templat-Doppelschicht hin. Im Laufe der Synthese, wenn sich die Röhren aufzurollen beginnen, kann das Templat die Doppelschichtstruktur nicht mehr erhalten. Die Alkylketten, die an zwei benachbarte Vanadiumoxid-Schichten gebunden sind, beginnen sich ineinander zu schieben und eventuell sogar parallel zu den Vanadiumoxid-Schichten zu verschieben, so dass paraffinartige Einzelschichten gebildet werden.

Der Vorgang des Aufrollens kann noch nicht genau beschrieben werden. TEM-Untersuchungen zeigen aber, dass die Röhren nicht aufgewickelt werden wie im Fall des Chrysotils.

In dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass die Vanadiumoxid-Schichten kristallin sind. Die aus Röntgenpulverdiffraktometrie und Elektronenbeugung erhaltenen Daten stimmen mit keinem bekannten Vanadiumoxid überein. Die Struktur unterscheidet sich signifikant von derjenigen von Vanadiumpentoxid, wie mittels Infrarot-Spektroskopie gezeigt werden konnte. TEM-Untersuchungen zeigen ein schichtartiges Muster der Vanadiumoxid-Schichten, das in einem 45 °-Winkel zu den Wänden der Röhren geneigt ist. Die Struktur der Vanadiumoxid-Schichten konnte jedoch aufgrund der Instabilität des Templates im Elektronenstrahl noch nicht bestimmt werden.

Die Variation der Reaktionsbedingungen im Hinblick auf einheitlichere Nanoröhren brachte keinen Erfolg. Obwohl in verdünnteren Lösungen schönere Röhren ausgebildet werden, sind sie nicht einheitlicher. Die Variation des Alkohols ergab, dass mit länger-kettigen Alkoholen auch längere Röhren gebildet werden, dies geht jedoch auf Kosten der Einheitlichkeit. Mit Isopropanol entstehen Röhren, die bei gleichbleibendem Aussendurchmesser einen etwa verdoppelten Wanddurchmesser aufweisen. Dies führt zu einem sehr kleinen Innendurchmesser. Das Steuern der inneren Radien kann für viele potentielle Anwendungen von grosser Bedeutung sein.

Die in dieser Arbeit beschriebene Synthesemethode bleibt weiterhin die beste.

4.9.2 Templatextraktion

Erste Versuche zur Templatextraktion mit Säure von M. Spahr [24] wurden ohne Erfolg zu verbessern versucht. Die Behandlung der Röhren mit Säure führt lediglich zu einer Strukturänderung in den Vanadiumoxid-Schichten, nicht aber zur vollständigen Entfernung des Templates.

Das Templat konnte jedoch durch einen Kationenaustausch erstmals aus der Struktur entfernt werden. Dem muss eine Protonierung des Templates während der Synthese vorausgegangen sein. Der Austausch läuft sehr simultan ab, so dass nie Röhren beobachtet werden konnten, bei denen das Templat noch teilweise in der Struktur vorhanden ist. Da sich das Templat nicht nur im Inneren und an der

Oberfläche der Röhren, sondern auch in den Wänden befindet, hat die Templatextraktion zur Folge, dass die Vanadiumoxid-Schichtabstände der Wände von 32 auf 8.4 Å schrumpfen. Die Templatextraktion hat keinen Einfluss auf die Struktur der Vanadiumoxid-Schichten, was mit Röntgenpulverdiffraktometrie, Elektronenbeugung und Infrarot-Spektroskopie belegt werden konnte. Die TEM-Untersuchungen zeigen die gleiche Musterung mit 45 °-Winkel zur Röhrenrichtung in templatthaltigen wie templatfreien Proben.

Der Templataustausch kann mit verschiedensten Kationen durchgeführt werden. Das Kation muss jedoch im Hinblick auf Ionenradius und Ladung gewisse Bedingungen erfüllen, damit der Austausch erfolgreich verläuft. Bei gleichbleibender Ladung von 1.0 muss das Kation einen Mindestradius von ca. 90 pm aufweisen. Wird die Ladung des Kations grösser, kann der Ionenradius jedoch kleiner werden. Wird die Polarisierungswirkung zu gross, so führt dies zu einer Auflösung der Röhren.

Die Produkte, die durch die Templatentfernung mit verschiedenen Kationen erhalten werden, unterscheiden sich lediglich im Oxidationszustand des Vanadiums voneinander. So bildet sich mit Ammoniumchlorid, Natriumchlorid und Cobaltchlorid ein paramagnetisches Produkt, mit Cesiumchlorid und Hexamincobalt(III)-chlorid ein diamagnetisches Produkt. Es können also durch die Variation des eingesetzten Kations die Eigenschaften der templatfreien Röhren bestimmt werden.

Da die templatfreien Röhren durch die Behandlung teilweise aufbrechen, wurde die Methode dahingehend zu ändern versucht, dass zwar ein Kationenaustausch stattfindet, die Röhren aber keinen Schaden nehmen. Es zeigte sich, dass zu lange Reaktionszeiten zu einer Strukturänderung führen, wie sie schon bei der Säurebehandlung beobachtet werden konnte. Dies hat offenbar zur Folge, dass bei sehr langer Reaktionszeit eine völlige Zerstörung der Röhren auftritt. Immerhin konnte eine sehr gute Methode zur Templatentfernung gefunden werden.

4.9.3 Phosphatierungs-, Oxidations- und Adsorptionsversuche

Versuche, die Röhren mit Phosphatgruppen gegen einen Templataustausch zu schützen, brachten erste Erfolge. Es war zwar möglich, die Röhrenenden stellenweise zu schützen, da jedoch das Templat teilweise aus den Wänden entfernt wurde, traten sehr grosse Spannungen auf, die zum Aufbrechen der Röhren führten.

Da Vanadium gut oxidiert und reduziert werden kann und ein Teil des Vanadiums als V(IV) in der Struktur vorliegt, wurden Versuche zur Oxidation der Röhren durchgeführt. Es zeigte sich, dass sich die Röhren gut oxidieren lassen, die Struktur jedoch durch zu hohe Konzentrationen an Oxidationsmittel zerstört wird. Zu kleine Konzentrationen führen aber nicht zu einer einheitlichen Oxidation des gesamten Produktes, würden jedoch einen weniger destruktiven Einfluss auf die Röhren haben.

Die Versuche, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigen, dass eine völlige Zerstörung der Röhren nur auftritt, wenn sich die Struktur der Vanadiumoxid-Schichten ändert. Bleibt diese Struktur unverändert, können Spannungen dazu führen, dass die Röhren teilweise aufbrechen. Es bleiben jedoch relativ grosse Bruchstücke der Röhren zurück.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, Silber in die Röhren zu adsorbieren. Es ist zwar möglich, mit Silbernitrat das Templat aus der Struktur zu entfernen, die Röhren werden dabei jedoch zerstört.

Versuche, Silberchlorid in die Röhren zu adsorbieren, gelangen offenbar nicht; Silberchlorid ist in TEM-Aufnahmen stets ausserhalb der Röhren zu erkennen.

Andere Versuche mit Silberverbindungen führten immer zu einer Oxidation der Röhren, wobei Silber entstand. Dieses wandert auf den Röhrenresten, so dass sich Silberinseln bilden. Es ist möglich, dass das Vanadium der Röhren ein Redoxpotential besitzt, das Silberkationen immer zu Silber reduziert. Dies muss jedoch noch weiter belegt werden.

Durch diese Arbeit konnten die kürzlich erstmals synthetisierten Vanadiumoxid-Nanoröhren genau beschrieben werden. Es konnte ausserdem ein Verfahren für die Templatentfernung erarbeitet werden, wobei sich für die Nanoröhren ein weites Gebiet neuer Anwendungen aufgetan hat.

Erste Versuche, die Röhren zu füllen, sind noch nicht gelungen. Durch das Füllen der Röhren könnte nicht nur der Übergang vom Bulkmaterial hin zu Quanteneffekten studiert, sondern auch molekulare Drähte, Nanokondensatoren oder -Batterien hergestellt werden.

5 Experimentelle Durchführung

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Alle wasserfreien Proben wurden, wenn nicht ausdrücklich vermerkt, in einem Handschuhkasten (M Braun) unter Schutzgasatmosphäre (Schweissargon 99.998 %) aufbewahrt und für die Analysen vorbereitet.

Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 5-1 aufgeführt. Natrium-Faujasit (NaY PY-44) wurde von der Firma CU Chemie Uetikon AG bezogen. Die Elementarzellenzusammensetzung beträgt $\text{Na}_{48,9}\text{Al}_{48,9}\text{Si}_{143,6}\text{O}_{384}$, $\text{Si}/\text{Al} = 2.94$, der Wassergehalt liegt bei 21.3 % (über gesättigter NH_4Cl -Lösung). Für alle Zeolithversuche wurde Wasser benutzt, das über mehrere Filter gereinigt worden war (Milli-Q-Water System von Millipore, spezifischer Widerstand: 18 M Ω cm).

Röntgenbeugung wurde bei Raumtemperatur mit einem Pulverdiffraktometer der Marke STOE STADI-P2 gemessen ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Debye-Scherrer-Geometrie). Das Gerät ist ausgerüstet mit einem fokussierenden Germanium-Monochromator und einem ortsauflösenden Detektor (PSD), der die simultane Messung von ca. 6.5° in 2Θ bei einer maximalen Auflösung von 0.01° erlaubt. Die fein gemörserten Proben wurden in Kapillaren von 0.3 mm Aussendurchmesser abgefüllt und luftdicht zugeschmolzen.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Perkin Elmer (Modell 880) gemessen. Die Proben wurden in einer KBr-Matrix mit 10 Tonnen - bei luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Proben im Handschuhkasten - zu Pillen gepresst.

Die TEM-Messungen, EDX und Elektronenbeugung wurden am Institut für Festkörperphysik von Dr. F. Krumeich in der Gruppe von Herrn Prof. H.-U. Nissen durchgeführt.

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroelementaranalytischen Laboratorium der ETH Zürich, die anorganischen Analysen vom anorganischen Analysenservice durchgeführt.

Tabelle 5-1. Verwendete Chemikalien.

Produkt	Firma	Qualität/Reinheit
$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$	Fluka	puriss. absolut über Molekularsieb
$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$	Riedel de Haën	puriss.
3-Natriumzitat	Fluka	puriss. p. a.
AgNO_3	Fluka	puriss. p. a.
Aktivkohle	Bender-Hobein AG	-
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Br}$	Fluka	purum
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$	Fluka	puriss. p. a.
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$	Fluka	puriss.
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	Fluka	puriss.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Fluka	puriss. p. a.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Fluka	puriss. absolut über Molekularsieb
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	-	techn.
CH_3I	Fluka	purum
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	purum
CsCl	Fluka	purum p. a.
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka	purum
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fluka	purum
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fluka	puriss. p. a.
Gelatine aus Schweinehaut	Fluka	BioChemika
H_2O_2	-	techn.
H_3PO_4 , 84%-ig	-	techn.
HNO_3 , 14 M	Merck	techn.
KCl	Merck	suprapur
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	techn.
$\text{LiCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	techn.
MoCl_3	ABCR	purum
NaCl	Fluka	puriss. p. a.
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka	purum
NaOH	Siegfried	
NH_4Cl	Fluka	MicroSelect
NH_4NO_3	-	techn.
$\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	ABCR	-

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AMX 400 Spektrometer aufgenommen, das mit einem Wide-Bore Magneten ausgestattet ist ($B_0 = 9.4 \text{ T}$). Die verwendeten CP/MAS-Probenköpfe liessen Rotationsfrequenzen von 5 000 (für den Frequenzbereich 20-100 MHz) bzw. 15 000 Hz (90-162 MHz) bei Rotoren von 7 bzw. 4 mm Aussendurchmesser zu. Als Lager- und Antriebsgas wurde trockener Stickstoff verwendet. Die Proben wurden in Zirkonia-Rotoren von 18 mm Länge abgefüllt, die mit Kappen aus Kel-F luftdicht verschlossen wurden. Zu Referenzzwecken wurden externe Standards mit bekannter chemischer Verschiebung verwendet, die in Tabelle 5-2 aufgeführt sind.

Tabelle 5-2. Externe Referenzstandards für die Festkörper-NMR-Spektroskopie.

Kern	Spin	Ξ bei 9.4 T [MHz]	Referenz			Lit.
			Substanz	δ [ppm]	gegenüber	
^1H	1/2	400.13	Adamantan	1.74	TMS	^a
^{11}B	3/2	128.38	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	1.5	$\text{BF}_3(\text{OEt}_2)$ 15 % v/v CDCl_3	[82]
^{13}C	1/2	100.62	Glycin	176.1	TMS	^a
^{23}Na	3/2	105.84	NaCl	7.3	1 M Na^+ -Lsg.	^a
^{27}Al	5/2	104.26	Zeolith A	59.2	1 M Al^{3+} -Lsg.	[29]
^{29}Si	1/2	79.49	Q_8M_8	-109.71	TMS	[29]
^{31}P	1/2	161.98	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.9	H_3PO_4 85 % aq	[83]
^{51}V	7/2	105.19	NH_4VO_3	-572	VOCl_3	[84]
^{59}Co	7/2	94.94	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	8 173	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 0.1 M in D_2O	[82]

^a Eigene Messung.

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem UVIKON 810-Spektrometer der Firma Kontron Instruments aufgenommen, das mit einer Ulbrichtschen Kugel ausgestattet ist (Innendurchmesser: 90 mm, Kugelbeschichtung: EASTMAN White Reflectance Coating, Photomultiplier: Hamamatsu R374). Als Referenzsubstanz wurde Bariumsulfat (BaSO_4 für Weissstandard nach DIN 5033, Merck AG), für alle Zeolithproben der reine Zeolith verwendet.

5.2 Einbau von funktionellen Ionen in Zeolith Y

5.2.1 Molybdändichlorid in NaY

5.2.1.1 Herstellung von Molybdändichlorid

MoCl_2 wurde durch eine chemische Transportreaktion [85] und durch thermischen Abbau [86] hergestellt. Für erstere wurden wie in der Literatur beschrieben 306.0 mg (3.19 mmol) elementares Molybdän mit 901.3 mg (3.30 mmol) MoCl_5 zu MoCl_3 umgesetzt, das in einer anschließenden Transportreaktion zu MoCl_2 und MoCl_4 disproportioniert wird. Für zweiteren wurden 240 mg (1.19 mmol) MoCl_3 unter Vakuum bei 600 °C zu MoCl_2 und dem flüchtigen MoCl_4 disproportioniert.

- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 383 (w), 359 (m), 324 (s) [86]
- UV/VIS: 300 nm
- XRD: orthorhombisch, Bbam, $a = 11.249 \text{ \AA}$, $b = 11.280 \text{ \AA}$, $c = 14.067 \text{ \AA}$ [38]

5.2.1.2 Adsorption von Molybdändichlorid in NaY

30.0 mg ($3.00 \cdot 10^{-5}$ mol) beziehungsweise 22.5 mg ($2.25 \cdot 10^{-5}$ mol) $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ wurden in einem Ethanol/Wasser-Gemisch von 1:1 bis 4:1 unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Die klare gelbe Lösung wurde zu 94.5 mg ($7.49 \cdot 10^{-6}$ mol) ausgeheiztem NaY gegeben. Die entstandene Suspension wurde zwischen 5 und 168 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und gewaschen.

- UV/VIS: 300, 330, 355-360 nm
- XRD: Reflexe von NaY: kubisch, Fd-3m, $a = 24.72 \text{ \AA}$
- IR: Banden von NaY und MoCl_2

5.2.2 Berlinerblau in Zeolith Y

Zu einer wässrigen Lösung aus 151.3 mg ($3.74 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden 1.000 g ($6.24 \cdot 10^{-5}$ mol) fein gemörserter hydratisierter NaY zugegeben. Die Suspension wurde bei 60 °C während 5 Stunden am Rückfluss gerührt. Das braune

Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Ein Teil der Probe wurde nach folgendem Temperaturprogramm calciniert:

20 → 120 °C (1.67 °C/min), Haltezeit 30 Minuten

120 → 200 °C (1.33 °C/min), Haltezeit 60 Minuten

200 → 450 °C (3.33 °C/min), Haltezeit 60 Minuten

100 mg ($6.27 \cdot 10^{-6}$ mol) "Fe₆Na₃₁Y" (calciniert sowie noch wasserhaltig) wurden mit 120 mg ($2.82 \cdot 10^{-4}$ mol) K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O vermörsert, in Wasser suspendiert und während zwei Tagen bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde mit Aceton gewaschen und an Luft getrocknet. Das Produkt ist grün.

- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3458 (sbr), 2079 (sbr), 1638 (m), 1323 (vw), 1008 (sbr), 791 (m), 720 (m), 577 (m), 453 (s), 383 (m)
- UV/VIS: 283 nm
- ¹³C MAS NMR ($\nu_R = 6.0$ kHz): $\delta = 111.0$ ppm
- ²³Na MAS NMR ($\nu_R = 10.0$ kHz): $\delta = -5$ ppm

5.2.3 Adsorption von Eisenphenanthrolin in NaY

Eine Lösung aus 233.8 mg ($8.41 \cdot 10^{-4}$ mol) [Fe(H₂O)₆]SO₄·H₂O in wenig mit Salzsäure angesäuertem Wasser wurde zu einer Lösung aus 500.0 mg ($2.52 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,10-Phenanthrolin-monohydrat in 5 ml mit 2 M Salzsäure angesäuertem Wasser zugegeben. Durch die Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung fiel Tris(phenanthrolin)eisen(II)chlorid aus. 175.6 mg ($2.50 \cdot 10^{-4}$ mol) [Fe(phen)₃]Cl₂ wurden in 100 ml Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 1.000 g ($6.24 \cdot 10^{-5}$ mol) fein gemörsertem hydratisiertem NaY wurde 5 Stunden bei 70 °C gerührt, bevor das rötliche Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde.

- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3458 (sbr), 1638 (m), 1323 (vw), 1008 (sbr), 791 (m), 720 (m), 577 (m), 453 (s), 383 (m)
- UV/VIS: 275 nm

5.2.4 Herstellung von Hexammincobalt(III)-chlorid

Hexammincobalt(III)-chlorid wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert [87]. Das aus Cobalt(II)-chlorid und Ammoniak durch Aktivkohle katalytisch gebildete Hexammincobalt(II) wurde durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid zu Hexammincobalt(III) oxidiert und anschliessend mit Salzsäure gefällt. Das orangefarbene Produkt wurde bei 90 °C an Luft getrocknet.

- Schmelzpunkt: $-2 \text{ NH}_3 > 210 \text{ °C}$ [88]
- IR⁵ (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3155 (sbr), 1614 (mbr), 1399 (wsh), 1376 (wsh), 1355 (msh), 1325 (s), 829 (m), 331 (m) [89]
- UV/VIS: 282, 337, 471 nm [50f]
- ¹H MAS NMR ($\nu_R = 10.0 \text{ kHz}$): $\delta = 4.2 \text{ ppm}$
- ¹H MAS NMR (wasserfrei, $\nu_R = 10.0 \text{ kHz}$): $\delta = 1.7 \text{ ppm}$
- ⁵⁹Co MAS NMR ($\nu_R = 10.0 \text{ kHz}$): $\delta = 8173 \text{ ppm}, 8198 \text{ ppm}, 8050 \text{ ppm}$ [90]
- ⁵⁹Co NMR (statisch): $\delta = 8227, 8140, 8082, 8042, 7987, 7962 \text{ ppm}$
- XRD: monoklin, C2/m, $a = 12.46 \text{ \AA}, b = 21.30 \text{ \AA}, c = 12.74 \text{ \AA}, \beta = 112.96^\circ$ [91]

5.2.5 Herstellung von Hexammincobalt(III)-Natrium-Faujasit

Zur Synthese von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_x\text{Na}_{49.3x}\text{Y}$ wurden zu 100 ml einer $x \cdot 6.24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Hexammincobalt(III)-chlorid-Lösung 1.000 g ($6.24 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) fein gemörserter Natrium-Faujasit gegeben. Die Suspension wurde bei 70 °C während vier Stunden gerührt. Der orangefarbene Zeolith wurde anschliessend abzentrifugiert und dreimal mit Wasser gewaschen, bevor er abfiltriert wurde.

Der Zeolith wurde in einem Schlenkschen Kolben bei $5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ nach dem folgenden Temperaturprogramm ausgeheizt:

- 25 → 70 °C (1.00 °C/min), Haltezeit 15 Minuten
- 70 → 80 °C (0.67 °C/min), Haltezeit 15 Minuten
- 80 → 90 °C (0.67 °C/min), Haltezeit 30 Minuten
- 90 → 100 °C (0.67 °C/min), Haltezeit 60 Minuten
- 100 → 120 °C (1.33 °C/min), Haltezeit 75 Minuten

⁵ Zur Bezeichnung der IR-Banden werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s: strong, m: medium, w: weak, br: broad, sh: shoulder, v: very und die möglichen Kombinationen.

- ^{23}Na MAS NMR (wasserfrei, $\nu_R = 10.0$ kHz): $\delta = -9.9$ ppm
- ^{23}Na NMR (wasserfrei, statisch): $d = -12.3$ ppm
- Elementaranalyse: berechnet: Co 2.01 % N 2.87 % H 3.00 %
 gefunden: Co 2.06 % N 3.08 % H 2.90 %

[Co(NH₃)₆]_{6.65}Na_{28.95}Y:

- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3457 (sbr), 3259 (sh), 1637 (m), 1325 (m), 1022 (sbr), 790 (m), 724 (m), 573 (m), 454 (s), 382 (m)
- UV/VIS: 278, 337, 473 nm
- UV/VIS (wasserfrei): 297, 534, 567 nm
- UV/VIS (rehydratisiert): 300 nm
- ^1H MAS NMR (wasserfrei, $\nu_R = 10.0$ kHz): $\delta = 6.5$ ppm
- ^{23}Na MAS NMR (wasserfrei, $\nu_R = 10.0$ kHz): $\delta = -9.4, -48.7$ ppm
- ^{23}Na NMR (wasserfrei, statisch): $\delta = -10.7$ ppm
- ^{59}Co MAS NMR (wasserfrei, $\nu_R = 8.0$ kHz): $\delta = 9808$ ppm
(wasserfrei, $\nu_R = 10.0$ kHz): $\delta = 9746, 7736$ ppm
- Elementaranalyse: berechnet: Co 2.33 % N 3.32 % H 3.10 %
 gefunden: Co 2.39 % N 3.52 % H 3.22 %

[Co(NH₃)₆]_{7.60}Na_{26.10}Y:

- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3444 (sbr), 3256 (sh), 1630 (m), 1325 (m), 1009 (sbr), 790 (m), 722 (m), 574 (m), 458 (s), 381 (m)
- UV/VIS: 337, 474 nm
- UV/VIS (wasserfrei): 275, 348, 532, 567 nm
- UV/VIS (rehydratisiert): 214, 280 nm
- ^1H MAS NMR (wasserfrei, $\nu_R = 10.0$ kHz): $\delta = 6.5$ ppm
- ^{23}Na MAS NMR (wasserfrei, $\nu_R = 10.0$ kHz): $\delta = -10.6, -45.4$ ppm
- ^{23}Na Quadrupol-Echo-Spektrum (wasserfrei): 160 bis -170 ppm, asym.
- Elementaranalyse: berechnet: Co 2.65 % N 3.77 % H 3.20 %
 gefunden: Co 2.88 % N 4.03 % H 3.13 %

[Co(NH₃)₆]_{11.40}Na_{14.70}Y:

- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3452 (sbr), 3249 (sh), 1625 (m), 1325 (m), 977

(sbr), 791 (m), 723 (m), 573 (m), 461 (s), 378 (m)

- UV/VIS: 337, 474 nm
- Elementaranalyse: berechnet: Co 3.87 % N 5.52 % H 3.57 %
 gefunden: Co 3.86 % N 5.12 % H 3.16 %

5.2.6 Herstellung von Chloropentammincobalt(III)-chlorid

Chloropentammincobalt(III)-chlorid wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert [92]. Das aus Cobalt(II)-chlorid und Ammoniak gebildete Chloropentammincobalt(II) wurde durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid zu Chloropentammincobalt(III) oxidiert und anschliessend mit Salzsäure gefällt. Das violette Produkt wurde bei 90 °C an Luft getrocknet.

- Schmelzpunkt: $-\text{NH}_3 \sim 200 \text{ °C}$ [88]
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3280 (sbr), 1614 (mbr), 1306 (s), 846 (m), 487 (s), 328 (m) [93]
- UV/VIS: 269, 362, 467, 537 [93]
- ^1H MAS NMR ($\nu_R = 10.0 \text{ kHz}$): $\delta = 3.8 \text{ ppm}$
- ^1H NMR (statisch): $\delta = 48.8, 4.6 \text{ ppm}$
- ^{59}Co NMR: $\delta = 10150, 8158, 7925, 7578 \text{ ppm}$
- XRD: orthorhomisch, Pnma, $a = 13.26 \text{ \AA}$, $b = 10.34 \text{ \AA}$, $c = 6.720 \text{ \AA}$, [94]

5.2.7 Herstellung von Chloropentammincobalt(III)-Natrium-Faujasit

Zur Synthese von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_4\text{Na}_{41}\text{Y}$ wurden 1.000 g ($6.24 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) fein gemörsertes Natrium-Faujasit zu 100 ml einer $2.49 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Chloropentammincobalt(III)-chlorid-Lösung gegeben. Die Suspension wurde bei 75 °C während 20 bis 270 Minuten gerührt (zur Variation der Reaktionszeiten vgl. Seite 18). Der Zeolith wurde abzentrifugiert und dreimal mit Wasser gewaschen, bevor er abfiltriert wurde.

- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3455 (mbr), 1631 (s), 1010 (sbr), 792 (s), 723 (s), 577 (s), 454 (m), 383 (s)

Tabelle 5-3. Lage der UV/VIS-Absorptionsbanden von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{3.8}\text{Na}_{41.3}\text{Y}$ nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Reaktionszeit [min]	Wellenlänge [nm] der Übergänge		
	Π	I_b	I_a
20, 30	363	–	532
50, 80, 110	336	503	
210	328	488	
270	323	488	

5.3 Vanadiumoxid-Nanoröhren

5.3.1 Herstellung der Vanadiumoxid-Nanoröhren

Die Vanadiumoxid-Nanoröhren wurden nach einer templatunterstützten modifizierten Sol-Gel-Methode synthetisiert [24]. Zu 1.900 g ($7.87 \cdot 10^{-3}$ mol) Hexadecylamin wurden unter Argonatmosphäre 3.844 g ($15.74 \cdot 10^{-3}$ mol) Vanadiumtriisopropoxyoxid zugegeben. Nach der Verdünnung mit 5 ml absolutem Ethanol wurde die Suspension gerührt, bis sich alles gelöst hatte. Anschliessen wurde durch die Zugabe von 15 ml Wasser hydrolysiert, wobei ein orangefarbener Niederschlag entstand. Dieser wurde in die Teflonhülse eines Autoklaven (Volumen: 42 cm^3) transferiert, der verschlossen wurde. Das Altern erfolgte bei Raumtemperatur während eines Tages. Anschliessend wurde einen Tag bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, einen Tag bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und sieben Tage bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsproduktes wurde dieses abfiltriert und dreimal mit 50 ml Wasser, dreimal mit 50 ml Ethanol und dreimal mit 20 ml Ethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): 31.98, 15.77, 10.44, 8.03, 7.96, 6.12, 3.07, 2.75, 1.94
- ED (d in Å): 26.3, 25.0, 24.8, 23.8, 22.3, 8.3, 6.1, 6.3, 4.5, 4.3, 4.2, 3.1, 2.8, 2.0, 1.9, 1.6, 1.5, 1.4, 1.0, 0.9
- ^1H MAS NMR: $\delta = 1.4$ ppm (HWB 2 kHz)

5.3.3.2 Nanoröhren-Synthese

Zu 0.790 g ($3.09 \cdot 10^{-3}$ mol) N-Methyl-hexadecylamin wurden unter Inertgasatmosphäre 1.55 g ($6.35 \cdot 10^{-3}$ mol) Vanadiumoxidtriisopropoxid gegeben. Es bildete sich eine gelbe Suspension. Nach der Zugabe von 4 ml Ethanol wurde während einer Stunde kräftig gerührt, das Templat löste sich jedoch nicht. Durch die Zugabe von 12 ml Wasser bildete sich sofort eine grüne Suspension, die in die Teflonhülle eines Autoklaven überführt wurde. Die Reaktion wurde während 22.75 Stunden bei Raumtemperatur, einem Tag bei 80 °C, einem Tag bei 100 °C und 7 Tagen bei 180 °C im Ofen durchgeführt. Das entstandene schwarze Produkt liess sich kaum abfiltrieren. Es wurde vor und nach dem Waschen mit Wasser und Ethanol analysiert.

Analysenresultate vor dem Waschen:

- XRD (d in Å): 25.92, 12.88, 6.52, 5.79, 5.05, 4.23, 3.79, 3.52, 3.30, 3.10, 2.97, 2.66, 2.33, 2.25, 2.01, 1.96, 1.85, 1.59, 1.56, 1.48, 1.45, 1.37, 1.36, 1.23
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3415 (m), 2914 (s), 2847 (m), 1620 (w), 1462 (w), 959 (w), 529 (vs), 322 (w)

Analysenresultate nach dem Waschen:

- XRD (d in Å): 5.79, 5.05, 4.23, 3.79, 3.52, 3.10, 2.97, 2.66, 2.01, 1.90, 1.85, 1.59, 1.56, 1.48, 1.45, 1.37, 1.36, 1.23
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3415 (w), 2914 (m), 2847 (m), 111 (w), 910 (w), 528 (vs), 335 (m)

5.3.4 Nanoröhren-Synthese unter Zusatz von kolloidalem Silber

5.3.4.1 Herstellung von kolloidalem Silber

Zu 80 ml einer 10%-igen Silbernitrat-Lösung wurde eine Mischung aus 80 ml 30%-iger Eisensulfat-Lösung, 112 ml einer 40%-igen Natriumcitrat-Lösung und 20 ml einer 10%-igen Natriumhydroxid-Lösung gegeben. Es bildete sich sofort ein sehr

feiner Silber-Niederschlag, der während weniger Stunden sedimentierte. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert und das restliche Gel abzentrifugiert und sechsmal mit 10%-iger Ammoniumnitrat-Lösung gewaschen, bis das Waschwasser farblos war. Nachdem zweimal mit 96%-igem Ethanol gewaschen worden war, wurde das Silber an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): 2.35, 2.04, 1.44, 1.23 alle sehr breit
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3422 (mbr), 3207 (msh), 1625 (mbr), 1381 (s)

5.3.4.2 Nanoröhren-Synthese

0.950 g ($3.93 \cdot 10^{-3}$ mol) Cetylamin wurden in 1.920 g ($7.86 \cdot 10^{-3}$ mol) Vanadiumoxid-triisopropoxy unter Inertgasatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde mit 5 ml Ethanol verdünnt und 15 min. gerührt. In der Zwischenzeit wurden 303.1 mg ($2.81 \cdot 10^{-3}$ mol) kolloidales Silber (vgl. Abschnitt 5.3.4.1) in 10 ml Wasser suspendiert. Die dunkelbraune Lösung wurde filtriert, auf 10 ml aufgefüllt und zur Hydrolyse des Vanadiumoxid-Templat-Komplexes verwendet. Der orange Niederschlag wurde mit 5 ml Wasser in die Teflonhülle eines Autoklaven überführt. Nach einem Tag bei Raumtemperatur wurde einen Tag bei 80 °C, einen Tag bei 100 °C und sieben Tage bei 180 °C geheizt. Das schwarze Produkt wurde wie unter 5.3.1 beschrieben aufgearbeitet.

- XRD (d in Å): 30.49, 18.14, 16.66, 10.94, 3.05, 2.73, 2.35, 1.94, 1.37
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3444 (wbr), 3165 (wbr), 2954 (s), 2847 (m), 1623 (w), 1487 (w), 1464 (m), 995 (s), 792 (w), 719 (w), 569 (vs), 488 (s), 378 (m)

5.3.5 Nachbehandlung der Röhren

5.3.5.1 Waschen mit Ethanol

Um überschüssiges Templat zu entfernen, wurden 150 mg $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.35}$ in 35 ml Ethanol suspendiert und bei Raumtemperatur während 78 Stunden gerührt.

Alle Analysen bleiben sich gleich wie unter Abschnitt 5.3.1.

- XRD (d in Å): 31.23, 15.98, 10.41, 7.80, 4.34, 3.07, 2.74, 1.94
- ^1H MAS NMR: $\delta = 0.1, 1.1, 3.7, 5.3$ ppm
- ^{13}C MAS NMR: $\delta = 14.2, 17.1, 23.3, 35.6$ ppm
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3442 (mbr), 2916 (s), 2848 (m), 1612 (w), 1464 (w), 996 (s), 571 (vs), 492 (s), 377 (m)

5.3.5.2 Absublimation des überschüssigen Templates

Um überschüssiges Templat zu entfernen, wurden 300 mg $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.35}$ in einer Sublimationsapparatur nach dem nachstehenden Temperaturprogramm ausgeheizt.

- 25 \rightarrow 70 °C (0.67 °C/min), Haltezeit 0.5 Stunden
- 70 \rightarrow 80 °C (0.17 °C/min)
- 80 \rightarrow 100 °C (0.67 °C/min), Haltezeit 18.5 Stunden
- 100 \rightarrow 120 °C (0.67 °C/min), Haltezeit 6.5 Stunden
- 120 \rightarrow 70 °C (0.83 °C/min), Haltezeit 23.0 Stunden
- 70 \rightarrow 25 °C (0.75 °C/min)

- XRD (d in Å): 32.13, 16.84, 11.07, 8.21, 6.72, 4.12, 3.06, 2.74, 1.94, 1.83, 1.69, 1.48, 1.37
- ^{13}C MAS NMR: $\delta = 13.8, 31.8$ ppm
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3427 (mbr), 2918 (vs), 2848 (s), 1628 (m), 1463 (m), 1007 (s), 578 (s), 498 (m), 381 (m)

5.3.6 Versuche zur Phosphatierung der Röhren

5.3.6.1 Phosphorsäure-Behandlung

181.3 mg ($1.04 \cdot 10^{-3}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.35}$ wurden in 80 ml Ethanol suspendiert. Dazu wurden 20 ml einer 17.4 mM Phosphorsäure-Lösung gegeben. Die Suspension wurde bei 50 °C während 2 Stunden am Rückfluss gerührt. Anschliessend wurde das schwarze Produkt abfiltriert, mit je zweimal 50 ml Wasser und Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet. Das Produkt liess sich besser mit Wasser benetzen als die unbehandelten Röhren und ist stabiler gegen Säuren.

5.3.7 Versuche zur Oxidation der Röhren mit Wasserstoffperoxid

95.7 mg ($5.28 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.38}$ wurden zu 10 ml einer $2.8 \cdot 10^{-2}$ M Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben. Die Benetzung ist sehr schlecht. Nach 25 Minuten bei Raumtemperatur wurden 5 ml 0.2 M Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben. Es setzte langsam Blasenbildung ein, die nach drei Stunden am intensivsten war. Das schwarze Produkt färbte sich langsam gelb und die Benetzung wurde besser. Nach 4.5 Stunden wurde das Produkt abfiltriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Da nicht das gesamte Produkt gelb geworden war, wurde es in 7 ml 35%-igem Wasserstoffperoxid aufgeschlämmt, wodurch sich die Lösung sofort gelb verfärbte. Nach 20 Minuten wurde das gelbe Produkt abfiltriert und fünfmal mit 50 ml Wasser und zweimal mit 50 ml Ethanol gewaschen.

- XRD (d in Å): 27.95, 18.17, 14.00, 4.24, 4.09, 3.80, 3.29, 2.33, 1.90, 1.65
- ED (d in Å): u.a. 29.8
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3442 (wbr), 3130 (mbr), 2915 (s), 2847 (m), 1611 (m), 1464 (m), 1092 (w), 956 (m), 809 (m), 764 (m), 601 (m), 460 (w)

5.3.8 Versuche zur Templatentfernung mittels Salpetersäure

5.3.8.1 Extraktion in heissem Isopropanol

125 mg ($7.19 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.35}$ wurden in 20 ml Isopropanol suspendiert. Nach der Zugabe von 10 ml 0.03 M HNO_3 wurde während 283.5 Stunden bei 50 °C am Rückfluss erhitzt. Der mittlerweile grün gewordene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 40 ml Isopropanol gewaschen und an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): 30.92, 27.89, 16.54, 3.46, 1.93, 1.82
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3435 (mbr), 2916 (s), 2848 (m), 1612 (mbr), 1464 (m), 1012 (vs), 759 (msh), 529 (vs), 370 (w), 312 (w)

5.3.8.2 Extraktion in heissem Isopropanol, mehrfache HNO₃-Zugabe

143.3 mg ($8.24 \cdot 10^{-4}$ mol) VO_{2.4}(C₁₆H₃₅NH₂)_{0.35} wurden in 35 ml Isopropanol suspendiert. Nach der Zugabe von 5 ml $8 \cdot 10^{-3}$ M HNO₃ wurde 2.5 Stunden bei 50 °C am Rückfluss erwärmt. Nach weiteren 72 Stunden bei 80 °C wurde die Lösung abgekühlt, 2 ml 0.05 M HNO₃ und 14 ml Isopropanol zugegeben und wieder auf 80 °C erwärmt. Nach 113 Stunden wurde das im bulk schwarze, in dünnen Schichten grüne, Produkt abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): 30.74, 27.77, 17.07, 11.46, 3.45, 1.82
- XRD des Rückstandes (d in Å): 31.03, 27.39, 13.97, 11.48, 8.51, 7.77, 6.88, 5.04, 4.67, 4.31, 3.98, 3.78, 3.2
- ¹H MAS NMR: δ = 0.7, 4.3, 8.6 ppm
- ¹³C MAS NMR: δ = 13.8, 22.9, 30.4, 32.1 ppm
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3447 (mbr), 2918 (s), 2847 (m), 1622 (mbr), 1464 (m), 1011 (vs), 753 (msh), 545 (vs), 317 (w)

5.3.8.3 Extraktion in Isopropanol und anschliessende Extraktion ohne Säure

119.1 mg ($6.85 \cdot 10^{-4}$ mol) VO_{2.4}(C₁₆H₃₅NH₂)_{0.35} wurden in 35 ml Isopropanol suspendiert. Nach der Zugabe von 5 ml einer 0.4 M HNO₃-Lösung wurde das Reaktionsgemisch während einer Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das leicht grüne Produkt wurde abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und erneut in 50 ml Isopropanol suspendiert. Es wurde 41 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das schwarze Produkt wurde anschliessend abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet.

- ¹H MAS NMR: δ = 0.4 ppm (HWB 2 kHz), zusätzlich 24 kHz breite Linie
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3424 (mbr), 2917 (s), 2848 (m), 1614 (w), 1464 (w), 1001 (s), 602 (vs), 580 (vs), 493 (s), 385 (m)

5.3.9 Templatextraktion durch Kationenaustausch

5.3.9.1 Ammoniumchlorid-Austausch in Isopropanol bei Raumtemperatur

68.6 mg ($3.95 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.35}$ wurden in 32 ml Isopropanol suspendiert. Nach der Zugabe von 7 mg ($1.31 \cdot 10^{-4}$ mol) Ammoniumchlorid wurde das Reaktionsgemisch während 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): 31.00, 16.04, 10.27, 7.80, 4.33, 3.07, 2.74, 2.28, 1.95
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3430 (mbr), 2917 (s), 2848 (m), 1612 (w), 1464 (w), 998 (s), 574 (vs), 495 (s), 381 (m)

5.3.9.2 Ammoniumchlorid-Austausch in Isopropanol bei 80 °C

Zu einer Suspension aus 132.1 mg ($7.60 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.35}$ in 40 ml Isopropanol wurden 131.5 mg ($2.44 \cdot 10^{-3}$ mol) Ammoniumchlorid zugegeben. Das Gemisch wurde während 151 Stunden bei 80 °C am Rückfluss erhitzt. Das Ammoniumchlorid löste sich nie völlig auf. Die schwarze Reaktionslösung wurde nach Beendigung der Reaktion abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat färbte sich dadurch orange-gelb, was vermutlich die Bildung VO_2Cl anzeigt, und löste sich völlig auf.

5.3.9.3 Ammoniumchlorid-Austausch in Ethanol

103.4 mg ($5.95 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.35}$ wurden in 39 ml Ethanol suspendiert. Dazu wurden 111.0 mg ($2.06 \cdot 10^{-3}$ mol) Ammoniumchlorid gegeben, das sich nach kurzem Erwärmen löste. Die Reaktionslösung wurde während 22.5 Stunden bei 70 °C am Rückfluss erhitzt. Nach weiteren 19.5 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Produkt abfiltriert, mit 150 ml Wasser und 100 ml Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): 8.4, 7.96, 6.12, 3.07, 2.75, 1.94
- ED (d in Å): 6.0, 4.0, 3.1, 2.8, 2.0, 1.7, 1.6, 1.5, 1.4, 1.0

(Abschnitt 5.3.9.3).

- XRD (d in Å): 31.07, 18.14, 16.06, 10.62, 3.05, 2.73, 1.94, 1.37
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3494 (wbr), 2915 (s), 2847 (m), 1608 (w), 1492 (w), 1464 (m), 996 (s), 792 (w), 720 (w), 571 (vs), 485 (s), 380 (m)

5.3.9.6 Natriumchlorid-Austausch in Ethanol

126.5 mg ($7.28 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.35}$ wurden in 40 ml Ethanol suspendiert. Anschliessend wurden 180.0 mg ($3.08 \cdot 10^{-3}$ mol) Natriumchlorid fein gemörsert und zu der Suspension gegeben. Es wurde bei 70 °C am Rückfluss gerührt. Nach 2.5 Stunden wurden 1.5 ml Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben, um das Natriumchlorid zu lösen. Nach insgesamt 22.5 Stunden wurde zusätzlich noch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bis zuletzt hatte sich nicht alles Natriumchlorid gelöst. Das Produkt wurde abfiltriert, dreimal mit 50 ml Wasser und dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): 18.17, 14.63, 10.16, 5.79, 3.08, 2.72, 1.94
- ²³Na MAS NMR: $\delta = -78.9, -26.4$ ppm
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3440 (mbr), 2918 (vw), 2848 (vw), 1607 (m), 993 (s), 569 (vs), 491 (vs), 373 (m)

5.3.9.7 Lithiumchlorid-Austausch in Ethanol

Zu einer Suspension aus 113 mg ($6.24 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.38}$ in 40 ml Ethanol wurden 130 mg ($3.07 \cdot 10^{-3}$ mol) Lithiumchlorid gegeben. Das weitere Vorgehen entspricht dem bereits beschriebenen (Abschnitt 5.3.9.3).

- XRD (d in Å): 30.88, 18.17, 15.18, 9.92, 4.32, 3.06, 2.74, 1.94
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3458 (mbr), 3150 (wbr), 2915 (s), 2847 (m), 1595 (m), 1465 (m), 998 (s), 574 (vs), 491 (s), 379 (m)

5.3.9.8 Caesiumchlorid-Austausch in Ethanol

In einer Suspension aus 127.1 mg ($7.02 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.38}$ in 40 ml Ethanol wurden 139.8 mg ($8.30 \cdot 10^{-4}$ mol) Caesiumchlorid gelöst. Weiteres Vorgehen wie in Abschnitt 5.3.9.3 beschrieben.

- XRD (d in Å): 18.17, 4.34, 3.56, 3.21, 3.08, 2.80, 2.73, 2.21, 1.91
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3413 (mbr), 1614 (w), 1394 (vw), 1048 (w), 987 (vs), 716 (wsh), 584 (vs), 498 (s), 382 (m)

5.3.9.9 Cobaltchlorid-Austausch in Ethanol

Zu einer Suspension aus 68.6 mg ($3.79 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.38}$ in 20 ml Ethanol wurden 250.8 mg ($1.05 \cdot 10^{-3}$ mol) Cobaltchlorid gegeben. Die tief blaue Lösung wurde nach dem üblichen Verfahren weiter behandelt (Abschnitt 5.3.9.3).

- XRD (d in Å): 18.27, 14.54, 10.64, 6.13, 3.06, 2.73, 1.94, 1.22
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3391 (sbr), 2912 (w), 2845 (vw), 1619 (m), 1380 (vw), 996 (s), 573 (vs), 495 (s), 382 (m)
- EDX: V, Co, kein Cl

5.3.9.10 Kationenaustausch mit Hexammincobalt(III)-chlorid

61.6 mg ($3.54 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.35}$ wurden in 15 ml Ethanol suspendiert. Dazu wurde eine Lösung aus 206.6 mg ($7.72 \cdot 10^{-4}$ mol) Hexammincobalt(III)-chlorid (Synthese 5.2.4) in 5 ml Wasser gegeben. Es fiel sofort ein braun-weißer Niederschlag aus. Es wurde bei 70 °C während 22.5 Stunden am Rückfluss gerührt, wobei sich die Suspension nach 1-2 Stunden orange färbte (VO_2Cl). Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde das braune Produkt abfiltriert, zweimal mit 50 ml Wasser und einmal mit 70 ml Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): sehr grosser Untergrund, Linien sehr breit und schwach
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3408 (msh), 3240 (s), 1625 (m), 1325 (m), 915 (s), 800 (s), 656 (s), 333 (m)

5.3.9.11 Kupferchlorid-Austausch in Ethanol

Zu einer Suspension von 107.2 mg ($5.92 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.38}$ in 40 ml Ethanol wurden 283.4 mg ($1.66 \cdot 10^{-3}$ mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Es bildete sich sofort eine grüne Suspension, die bei 70 °C am Rückfluss gerührt wurde. Nach einer halben Stunde hatte die Menge an $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.38}$ deutlich abgenommen, nach einer Stunde hatte sich alles aufgelöst. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und man liess auskristallisieren.

Ein Teil der Probe wurde mit Wasser gewaschen, um das überschüssige Kupferchlorid zu entfernen.

- XRD (d in Å): 28.64, 18.27, 14.36, 12.07, 9.47, 8.51, 7.85, 6.99, 5.45, 4.25, 4.03, 3.74, 3.64, 3.49, 3.43, 3.34, 3.16, 3.08, 2.73, 2.62, 2.57, 2.53, 2.36, 2.26, 2.10, 2.06, 2.02, 2.00, 1.87, 1.85, 1.84, 1.81, 1.77, 1.73, 1.68, 1.67, 1.66, 1.64, 1.62, 1.60, 1.50, 1.49, 1.47, 1.46, 1.44, 1.40, 1.37, 1.36, 1.35, 1.32, 1.29, 1.27, 1.25
- XRD nach Waschen (d in Å): 27.97, 18.27, 14.54, 12.07, 4.31, 4.06, 3.67, 3.35, 3.08, 3.59, 1.80, 1.22
- ED nach Waschen (d in Å): 6.2, 4.3, 3.1, 2.7, 2.3, 2.1, 1.8, 1.3, 1.1
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3458 (sbr), 2915 (m), 2847 (w), 1612 (s), 1464 (w), 1381 (w), 1035 (w), 974 (m), 721 (vw), 551 (wbr)

5.3.9.12 Silbernitrat-Austausch in Ethanol

452.4 mg ($2.66 \cdot 10^{-3}$ mol) Silbernitrat wurden in einer Suspension aus 183.2 mg ($1.01 \cdot 10^{-3}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.38}$ und 40 ml Ethanol gelöst. Um die Löslichkeit des Silbernitrates zu erhöhen, wurden 1.2 ml Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wurde am Rückfluss bei 70 °C während 21.5 Stunden erwärmt. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde nach dem üblichen Verfahren aufgearbeitet (Abschnitt 5.3.9.3).

- XRD (d in Å): 7.14, 5.16, 3.57, 3.24, 3.16, 2.79, 2.73, 2.58, 2.36, 2.27, 2.04, 1.95, 1.74, 1.72, 1.65, 1.61, 1.45, 1.36, 1.23
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3439 (mbr), 1624 (w), 963 (m), 926 (s), 857 (m), 682 (mbr), 312 (w)

5.3.9.13 Ammoniumchlorid-Austausch in einem Ethanol/Octanol-Gemisch

105.0 mg ($6.04 \cdot 10^{-4}$ mol) VO_{2.4}(C₁₆H₃₅NH₂)_{0.35} wurden in einem Gemisch aus 5 ml Ethanol und 35 ml Octanol aufgeschlämmt. 106.0 mg ($1.97 \cdot 10^{-3}$ mol) Ammoniumchlorid wurden eingewogen und die Suspension bei 70 °C am Rückfluss gerührt. Nach 22.5 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und weitere 22.5 Stunden gerührt. Das schwarze Produkt wurde unter Zugabe von Ethanol abfiltriert, mit zweimal 50 ml Wasser und dreimal 50 ml Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): 14.70, 9.45, 3.07, 2.75, 2.28, 1.94, 1.70, 1.48
- ¹³C MAS NMR: δ = 30.4 ppm (sehr schwach)
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3427 (sbr), 3200 (msh), 2919 (s), 2849 (m), 1619 (w), 1399 (w), 995 (vs), 578 (vs), 497 (s), 381 (m)

5.3.9.14 Ammoniumchlorid-Austausch in einem Ethanol/Octanol/Wasser-Gemisch

130.5 mg ($7.51 \cdot 10^{-4}$ mol) VO_{2.4}(C₁₆H₃₅NH₂)_{0.35} wurden in einem Gemisch aus 20 ml Ethanol und 5 ml Wasser suspendiert. Darin wurden 128.4 mg ($2.38 \cdot 10^{-3}$ mol) Ammoniumchlorid gelöst, worauf 25 ml Octanol zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C während 22.5 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach weiteren 26.5 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Produkt abfiltriert, zweimal mit 50 ml Wasser und mit dreimal 50 ml Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): 18.28, 14.70, 9.37, 3.98, 3.24, 3.08, 2.82, 2.75, 2.28, 1.94, 1.70, 1.48
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3428 (mbr), 3157 (mbr), 1620 (w), 1401 (s), 989 (vs), 932 (vw), 818 (s), 739 (s), 585 (vs), 501 (s), 382 (m)

- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3425 (mbr), 3200 (mbr), 2919 (s), 2849 (m), 1622 (m), 1401 (mbr), 995 (s), 580 (s), 499 (m), 381 (m)

5.3.10.2 Kationenaustausch nach Ethanol-Extraktion

563.2 mg ($3.24 \cdot 10^{-3}$ mol) $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NH}_2)_{0.35}$ wurden in einem Gemisch aus 200 ml Ethanol und 50 ml Wasser suspendiert. Es wurde 22.5 Stunden bei 70 °C und 20 Stunden bei Raumtemperatur am Rückfluss gerührt.

In der Reaktionslösung wurden 560 mg ($1.04 \cdot 10^{-2}$ mol) Ammoniumchlorid gelöst und 25 Stunden bei 70 °C am Rückfluss erhitzt. Nach einer Stunden bei Raumtemperatur wurde das grüne Produkt abfiltriert, dreimal mit 50 ml Wasser und dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet.

- IR (KBr) vor NH_4Cl -Zugabe, Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3440 (mbr), 3195 (wbr), 2916 (s), 2847 (m), 1622 (w), 1464 (w), 997 (s), 574 (s), 491 (s), 378 (m)
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3440 (w), 3179 (w), 1622 (w), 1399 (m), 992 (s), 801 (w), 737 (w), 538 (sbr), 325 (w)

5.3.10.3 Kationenaustausch nach Phosphatierung mit Phosphorsäure

47.5 mg einer Probe, die zuvor mit Salpetersäure behandelt worden war (Abschnitt 5.3.6.1) wurden in 20 ml Ethanol suspendiert. Es wurden 47.7 mg ($8.84 \cdot 10^{-4}$ mol) Ammoniumchlorid zugegeben und bei 70 °C am Rückfluss während 22.5 Stunden erwärmt. Nach weiteren 23.5 Stunden bei Raumtemperatur wurde nach dem üblichen Verfahren aufgearbeitet (Abschnitt 5.3.9.3).

- XRD (d in Å): 30.60, 18.17, 14.63, 9.79, 5.79, 3.07, 2.74, 1.94
- ED (d in Å): 6.1, 4.4, 3.1, 2.8, 2.0, 1.7
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3420 (mbr), 3132 (mbr), 2916 (s), 2847 (m), 1612 (m), 1463 (m), 1399 (m), 993 (s), 576 (vs), 491 (s), 379 (m)

5.3.10.4 Kationenaustausch nach Phosphatierung mit Natriumhydrogenphosphat

Zu einer Suspension aus 70 mg einer mit Natriumdihydrogenphosphat behandelten Probe (Abschnitt 5.3.6.2) in 26 ml Ethanol wurden 72 mg ($1.33 \cdot 10^{-3}$ mol) Ammoniumchlorid gegeben. Die erhaltene Suspension wurde bei 70 °C am Rückfluss während 23 Stunden gerührt. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde nach dem üblichen Verfahren aufgearbeitet (Abschnitt 5.3.9.3).

- XRD (d in Å): 18.27, 3.09
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3407 (sbr), 3200 (ssh), 2918 (w), 2852 (vw), 1621 (m), 1398 (m), 1046 (vsbr), 801 (vw), 553 (msh), 450 (mbr)

5.3.11 Adsorptionsversuche

5.3.11.1 Silberchlorid-Adsorption

Herstellung von kolloidalem Silberchlorid:

2.6095 g ($3.50 \cdot 10^{-2}$ mol) KCl wurden in 7 ml Wasser gelöst. Dazu wurden 701.5 mg Gelatine gegeben. Die Lösung wurde am Rückfluss bei 80 °C gerührt. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde langsam eine Lösung von 6.9487 g ($4.09 \cdot 10^{-2}$ mol) Silbernitrat in 5 ml Wasser zugetropfet. Es entstand eine milchig weiße Emulsion, die nach Beendigung der Silbernitrat-Zugabe auf Raumtemperatur abgekühlt und vor Licht geschützt wurde.

Adsorption von Silberchlorid in die Nanoröhren:

Einige mg einer Probe, die zuvor mit Lithiumchlorid behandelt worden war (Abschnitt 5.3.9.7) wurden mehrere Stunden bei $8 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Zu der noch evakuierten Probe wurden 1.5 ml kolloidales Silberchlorid zugegeben, das sich immer stärker grau verfärbte. Nach einigen Tagen wurde das Vanadiumoxid durch Dekantieren von den Silberchlorid-Suspension getrennt und am Hochvakuum

getrocknet.

- XRD (d in Å): 31.23, 16.08, 10.32, 3.71, 3.19, 3.06, 2.77, 2.35, 1.96, 1.67, 1.60, 1.39, 1.27, 1.24
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3416 (mbr), 2915 (s), 2846 (m), 1637 (m), 1543 (w), 1463 (w), 1381 (s), 1097 (w), 996 (vs), 789 (w), 719 (w), 571 (vs), 490 (s), 378 (m)

5.3.11.2 Silbernitrat-Einlagerung

65.7 mg einer Probe, die zuvor ausgeheizt wurde (Abschnitt 5.3.5.2), und 80.2 mg (4.72·10⁻⁴ mol) Silbernitrat wurden innig vermengt und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Produkt färbte sich über gelb-braun und rotbraun nach grün.

- XRD nach 7 Tagen (d in Å): 27.09, 18.81 und die Reflexe von AgNO₃·H₂O
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3478 (mbr), 2915 (m), 2846 (m), 1620 (w), 1464 (vw), 1381 (vs), 1002 (w), 822 (w), 756 (w), 555 (w)

5.3.11.3 Silberchlorid-Beschichtung

112.2 mg einer Vanadiumoxid/Silbernitrat-Probe (Abschnitt 5.3.11.2) wurden auf einem Glasfiltertiegel mit wenig Ethanol benetzt. Dann wurde die Probe mit 100 ml 5.08·10⁻³ M Natriumchlorid-Lösung gespült. Das Produkt wurde an Luft getrocknet.

- XRD (d in Å): 18.27, 11.50, 3.19, 2.77, 1.96, 1.87, 1.67, 1.60, 1.39, 1.27, 1.24
- IR (KBr), Frequenz $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3435 (mbr), 2915 (s), 2847 (m), 1626 (m), 1462 (w), 1005 (s), 753 (m), 527 (m)

Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim 1995
- [2] F. Voegtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Auflage, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart 1992 und lit. cit.
- [3] J. A. Preece, J. F. Stoddart, in M. E. Welland, J. K. Gimzewski (Eds), *Ultimate Limits of Fabrication and Measurement*, NATO ASI Series, Ser. E **292**, 1-8 (1995)
- [4] F. M. Faymon, J. F. Stoddart, *Curr. Opinion Coll. Interface Sci.* **1** (1), 116-126 (1996)
- [5] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chemical-Rev.* **98** (1), 239-271 (1998)
- [6] A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem.* **107**, 2293 (1995), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2122 (1995)
- [7] H. L. Frisch, J. E. Mark, *Chem. Mater.* **8** (8), 1735-1738 (1996)
- [8] A. A. Demkov, O. F. Sankey, *Chem. Mater.* **8** (8), 1793-1806 (1996)
- [9] J. M. Tour, *Chem. Rev.* **96** (1), 537-553 (1996)
- [10] M. Gomez-Lopez, J. F. Stoddart, *Bull. Societes Chimiques Belges* **106** (9-10), 491-500 (1997)
- [11] T. Sun, K. Seff, N. H. Heo, V. P. Petranovskii, *J. Phys. Chem.* **98**, 5768-5772 (1994)
- [12] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wohrle, Ch. Kirschhock, H. Fuess, *Langmuir* **10**, 1517-1523 (1994)
- [13] G. Schulz-Ekloff, Nonlinear optical effects of dye-loaded molecular sieves in J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* **85**, 145-175, Elsevier Science B.V. 1994
- [14] J. Caro et al., *Adv. Mater.* **6** (5), 413-416 (1994)

- [15] D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Adv. Mater.* **6** (11), 875-880 (1994)
- [16] G. Calzaferri, N. Gfeller, K. Pfanner, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* **87**, 81-85 (1995)
- [17] S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991)
- [18] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359**, 710-712 (1992)
- [19] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834-10843 (1992)
- [20] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates; Structure, Bonding, and Classification*, Springer Verlag, Berlin 1985
- [21] J. C. Hulteen, Ch. R. Martin, *J. Mater. Chem.* **7** (7), 1075-1087 (1997)
- [22] J. E. Alleman, B. T. Mossman, *Spektrum der Wissenschaft* **11**, 86-92 (1997)
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, San Diego 1996
- [24] M. Spahr, *Synthese und Charakterisierung von neuartigen Oxiden, Kohlenstoffverbindungen, Siliciden sowie nanostrukturierter Materialien und deren elektro- und magnetochemische Untersuchung*, Dissertation Nr. 12281, ETH Zürich 1997
- [25] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford 1961
- [26] U. Haeberlen, *High-Resolution NMR in Solids: Selective Averaging*, Academic Press, New York 1976
- [27] M. Mehrling in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Eds), *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. **11**, Springer-Verlag, Berlin 1976
- [28] C. A. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*, C. F. C. Press, Guelph 1983
- [29] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester 1987

- [30] P. Granger, R. K. Harris (Eds.), *Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids - Chemical Applications*, Kluwer, Dordrecht 1990
- [31] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford 1991
- [32] A.-R. Grimmer, B. Blümich, in P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig, B. Blümich (Eds.), *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. **30** (Solid-State NMR I: Methods), 1-62, Springer-Verlag, Berlin 1994
- [33] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie, Grundlagen, Methodik, Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin 1969
- [34] P. R. Buseck, J. M. Cowley, L. Eyring (Eds.), *High-resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, Oxford University Press, New York 1988
- [35] R. Gruehn, R. Ross, *Chemie in unserer Zeit* **21**, 194-206 (1987)
- [36] H. A. M. Verhulst, W. J. J. Welters, G. Vorbeck, L. J. M. van de Ven, V. H. J. de Beer, R. A. van Santen, J. W. de Haan, *J. Phys. Chem.* **98**, 7056-7062 (1994)
- [37] P. Kubelka, F. Munk, *Z. techn. Physik* **12**, 593 (1931)
- [38] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. anorg. allg. Chem.* **353**, 281-310 (1967)
- [39] G. Holste, H. Schäfer, *J. Less-Common Metals* **20**, 164-166 (1970)
- [40] J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1007-1014 (1960)
- [41] M. Sergent, Ø. Fischer, M. Decroux, Ch. Perrin, R. Chevrel, *J. Solid State Chem.* **22**, 87-92 (1977)
- [42] S. Even-Boudjada, L. Burel, R. Chevrel, M. Sergent, *Mater. Res. Bull.* **33** (2), 237-252 (1998)
- [43] A. A. Gogolin, *Phys. Lett. Phys. Reports* **86** (1), 1-53 (1982)
- [44] H. Schäfer, H. Plantz, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401** (1973)
- [45] M. Rüdlinger, *Neutronendiffraktionsstudien lichtinduzierter Strukturänderungen in Natriumnitrosylprussiat und in verwandten Systemen*, Dissertation Nr.

9717, ETH Zürich 1992

- [46] Dr. Yvonne Schumacher, persönliche Mitteilung
- [47] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **16** (11), 2704-2710 (1977)
- [48] Ph. Güttlich, *Structure and Bonding* **44**, 83-196 (1981)
- [49] S. V. Grum-Grzhimailo, I. I. Plusnina, *Soviet physics – Crystallogr.* **3** (1), 171-177 (1958)
- [50] a) R. I. Colmar, F. W. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3204-3212 (1932). b) M. Linhard, M. Weigel, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* **11**, 308-317 (1957). c) H. Siebert, M. Linhard, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* **11**, 318-325 (1957). d) H. Yamatera, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **15**, 50-62 (1960). e) H. L. Schläfer, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* **3**, 263-272 (1955). f) Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** (5), 766-779 (1954)
- [51] H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main (1967)
- [52] H. L. Schläfer, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* **3**, 222-237 (1955)
- [53] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** (5), 753-765 (1954)
- [54] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie* Co[B], 8. Aufl., 381, 428, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1964)
- [55] W. W. Wendlandt, *Texas J. Sci.* **10**, 271-279 (1958)
- [56] R. Hoppe, *Herstellung, Charakterisierung und Untersuchung farbstoffbeladener Molekularsiebe auf die Eignung als Materialien für die optische Datenspeicherung*, Dissertation, Universität Bremen (1992)
- [57] J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 601-606 (1957)
- [58] R. Freeman, G. R. Murray, R. E. Richards, *Proc. Roy. Soc. A* **242**, 455-466 (1957)
- [59] S. S. Dharmatti, C. R. Kanekar, *J. Chem. Phys.* **31**, 1436-1437 (1959)
- [60] K. D. Rose, R. G. Bryant, *Inorg. Chem.* **18** (5), 1332-1335 (1979)

- [61] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, R. von Ballmoos, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites*, 3rd ed. (1996)
- [62] P. Gallezot, B. Imelik, *J. Phys. Chem.* **77**, 652-656 (1973)
- [63] P. Gallezot, B. Imelik, *J. Chim. Phys.* **71** (2), 155-163 (1974)
- [64] E. M. Flanigen, H. Khatami, H. A. Szymanski, *Adv. Chem. Ser.* **101**, 201 (1971)
- [65] M. R. Harrison, P. P. Edwards, J. Klinowski, J. M. Thomas, D. C. Johnson, C. J. Page, *J. Solid State Chem.* **54**, 330 (1984)
- [66] P. P. Edwards, Mr. R. Harrison, J. Klinowski, S. Ramdas, J. M. Thomas, D. C. Johnson, C. J. Page, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 982 (1984)
- [67] P. A. Anderson, P. P. Edwards, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* (14), 915 (1991)
- [68] J. E. Mac Dougall, H. Eckert, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8006 (1989)
- [69] B. Xu, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **95**, 1147-1151 (1991)
- [70] J. A. Incavo, P. K. Dutta, *J. Phy. Chem.* **94** (7), 3075-3081 (1990)
- [71] Ch. Pale, S. J. Cho, J. Y. Lee, R. Ryoo, *J. Catal.* **149**, 61-69 (1994)
- [72] G. Calzaferri, R. Giovanoli, I. Kamber, V. Shklover, R. Nesper, *Res. Chem. Intermed.* **19** (1), 31-57 (1993)
- [73] H. Klein, H. Fuess, G. Schrimpf, *J. Phys. Chem.* **100**, 11101-11112 (1996)
- [74] H. Gies, in J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Advanced Zeolite Science and Applications, Stud. Surf. Sci. Catal.* **85**, 295-327, Elsevier Science B.V. 1994
- [75] Dr. H.-J. Muhr, persönliche Mitteilung
- [76] R. Ramírez, B. Casal, L. Utrera, E. Ruiz-Hitzky, *J. Phys. Chem.* **94**, 8960-8965 (1990)
- [77] T. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49-54 (1995)
- [78] C. A. Hogarth, A. A. Hosseini, *J. Mater. Sci. Lett.* **3**, 359-362 (1984)
- [79] G. Lagaly, *Solid State Ionics* **22**, 43-51 (1986)
- [80] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **35**, 3126-3136 (1996)

- [81] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **8**, 874-881 (1996)
- [82] J. Mason (Ed.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York 1987
- [83] G. L. Turner, K. A. Smith, R. J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Magn. Reson.* **70**, 408-415 (1986)
- [84] O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. A. Shubin, V. N. Krasilnikov, K. I. Zamaraev, *Prog. NMR Spectr.* **24**, 457-525 (1992)
- [85] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. anorg. allg. Chem.* **353**, 281-310 (1967)
- [86] Gmelin, *Handbook of inorganic and metallorganic Compounds; Molybdenium* Suppl. Vol. B5, 250-287, Springer Verlag, Berlin 1990
- [87] W. C. Fernelius (ed), *Inorganic Syntheses*, Vol. II, 1st Ed., 217-218, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1946)
- [88] L. Kékedy, Á. Szurkos, P. Kröbl, E. Kékedy, *Acad. Republ. populare Romîne Filiala Cluj Studii Cercetari chim.* **9**, 79-89/91-100 (1958)
- [89] Sadtler Research Laboratories, Inc., *High Resolution Inorganics*, Y 279 K, Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, U.S.A. (1965)
- [90] K. D. Rose, R. G. Bryant, *Inorg. Chem.* **18** (5), 1332-1335 (1979)
- [91] G. J. Kruger, E. C. Reynhardt, *Acta Cryst.* **B34**, 915-917 (1978)
- [92] S. Y. Tyree, Jr. (ed), *Inorganic Syntheses*, Vol IX 1st Ed., 160-162, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1967)
- [93] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie Co[B]*, 8. Aufl., 404, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1964)
- [94] G. G. Messmer, E. L. Amma, *Acta Cryst.* **B24**, 417-422 (1968)

Lebenslauf

Petra Silvia Bitterli-Stoschitzky

- 04.01.1969 geboren in Münsingen, BE
als Tochter von Liselotte und Wilhelm Stoschitzky-Goedel
- 1985 - 1989 Gymnasium in Thun
Matura Typus C
- 1989 - 1994 Chemiestudium an der ETH Zürich
- Frühling 1993 Diplomarbeit in anorganischer Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. R. Nesper, ETH Zürich
Titel: "Darstellung von Platinbisacetylaceton-Einschlussverbindungen in Faujasit, sowie Synthese eines mesoporösen Materials mit Anschliessender Adsorption von Chlorin"
- 1993 - 1995 Praktikumsassistentin im Praktikum für Allgemeine Chemie
- 1994 - 1998 Doktorarbeit bei Prof. Dr. R. Nesper am Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich
Thema: "Untersuchungen zu nanoskopischen Funktionsstrukturen - Dordierungen von Faujasiten und Nanoröhren von Vanadiumoxid"
- 1995 - 1997 Vorstandsmitglied der Vereinigung der Assitenten der Chemischen Laboratorien der ETH Zürich (VAC*)
- 1996 Heirat mit Beat Alois Bitterli
- 1996 - 1997 Präsidentin des VAC*