

**Elektrisch leitfähige Ti-O-C-Nanotubes mit hoher  
spezifischer Oberfläche**

**Der Technischen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur Erlangung des Grades**

**Doktor-Ingenieur**

vorgelegt von

**M.Sc. Kai Herbst  
aus Nürnberg**

Als Dissertation genehmigt von  
der Technischen Fakultät der  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Tag der mündlichen Prüfung: 27.07.2015

Vorsitzende/r des Promotionsorgans: Prof. Dr. Marion Merklein

Gutachter/in: Prof. Dr. Robert F. Singer  
Prof. Dr. Thomas Frey  
Prof. Dr. Andreas Roosen

Berichte aus der Materialwissenschaft

**Kai Herbst**

**Elektrisch leitfähige Ti-O-C-Nanotubes  
mit hoher spezifischer Oberfläche**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag  
Aachen 2015

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2015

Copyright Shaker Verlag 2015

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3856-9

ISSN 1618-5722

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERSICHT</b>	<b>4</b>
2.1	Ti-O und Ti-O-C Verbindungen	4
2.1.1	Titandioxid und Titanate	4
2.1.2	Unterstöchiometrische Ti-O-Verbindungen	8
2.1.3	Das pseudobinäre System TiO-TiC	9
2.1.4	Dotierung mit Stickstoff und Kohlenstoff	11
2.2	Titanat-Nanotubes (Ti-O-Nanotubes)	13
2.2.1	Hydrothermalsynthese und Formationsmechanismus	13
2.2.2	Kristallographie der Titanat-Nanotubes	18
2.2.3	Modifizierung von Titanat-Nanotubes	21
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES UND ANALYTIK</b>	<b>23</b>
3.1	Versuchsablauf	23
3.2	Ausgangsstoffe	25
3.3	Synthese der Ti-O- und Ti-O-C-Nanotubes	26
3.4	Thermische und carbothermische Behandlung von Ti-O-Nanotubes und carbothermische Behandlung von TiO <sub>2</sub> -Pulver	31
3.4.1	Reaktor zur carbothermischen Behandlung	31
3.4.2	Parameter der thermischen Behandlung von Ti-O-Nanotubes und carbothermischen Behandlung von TiO <sub>2</sub> -Pulvers P 25	32
3.5	Analytische Methoden	35
3.5.1	Röntgenphasenanalyse (XRD)	35
3.5.2	Elementanalyse (RFA)	36
3.5.3	Thermophysikalische Analysen (TGA, DSC)	36
3.5.4	Bildgebende Analysen (FE-REM mit EDX, HR-TEM)	38
3.5.5	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Pulverproben	38
3.5.6	Bestimmung der spezifischen Oberfläche	40
3.5.7	Elektroakustische Bestimmung der Partikelgrößenverteilung	40
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>41</b>
4.1	Charakterisierung des Ausgangsstoffes	41
4.2	Synthese und Struktur der Titanat-Nanotubes (Ti-O-Nanotubes)	46

4.2.1 Einfluss der Syntheseparameter auf die Morphologie und spezifische Oberfläche Ti-O-Nanotubes	46
4.2.2 Strukturelle und morphologische Eigenschaften der Ti-O-Nanotubes in Abhängigkeit der Temperatur und des Na <sup>+</sup> -Gehalts	51
<b>4.3 Carbothermische Modifizierung des TiO<sub>2</sub>-Pulvers P 25 zur Synthese elektrisch leitfähiger Nanotubes (Ti-O-C-Nanotubes)</b>	<b>66</b>
<b>4.4 Ti-O-C-Nanotubes</b>	<b>74</b>
<b>5 DISKUSSION</b>	<b>85</b>
<b>5.1 Maximierung der spezifischen Oberfläche der Ti-O-Nanotubes</b>	<b>87</b>
<b>5.2 Hypothese zum Formationsmechanismus der Ti-O-Nanotubes</b>	<b>92</b>
<b>5.3 Thermische Behandlung der Ti-O-Nanotubes</b>	<b>95</b>
<b>5.4 Thermische Behandlung des TiO<sub>2</sub>-Pulvers (P 25) in Ethin-Atmosphäre</b>	<b>97</b>
<b>5.5 Synthese von C-haltigen Nanotubes (Ti-O-C-Nanotubes)</b>	<b>100</b>
<b>6 ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>106</b>
<b>6.1 Ti-O-Nanotubes mit sehr hoher spezifischer Oberfläche</b>	<b>107</b>
<b>6.2 Carbothermische Modifizierung von Titandioxid als Ausgangsstoff für die Synthese von Ti-O-C-Nanotubes</b>	<b>108</b>
<b>6.3 Ti-O-C-Nanotubes</b>	<b>109</b>
<b>7 SUMMERY</b>	<b>111</b>
<b>8 LITERATUR</b>	<b>113</b>
<b>9 DANKSAGUNG</b>	<b>125</b>
<b>10 ANHANG</b>	<b>128</b>

## Liste der Symbole und Abkürzungen

### Lateinische Zeichen und Abkürzungen

A	(Querschnitts-) Fläche
$a_{\text{NT}}$	Spezifische Oberfläche der Nanotubes (bezogen auf die Masse)
At.%	Atomprozent
a.u.	Beliebige Einheit (engl. arbitrary unit)
BET	Bestimmung der spez. Oberfl. nach Brunauer, Emmett und Teller
BOL	Begin of life
$c_{\text{Na}^+}$	Konzentration der Natriumionen
$c_{\text{NaOH}}$	Konzentration der Natronlauge
CNT	Carbon Nanotubes
D	Netzebenenabstand
DFT	Density Function Theory
DRC	Doppel-ReO <sub>3</sub> -Kette
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	Energy-Dispersive-X-Ray-Analysis (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
El.	elektrisch
EOL	End of life
et al.	und andere
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
Gew.%	Gewichtsprozent

## IV

h	Stunde
H <sub>2</sub> O <sub>ad.</sub>	adsorbiertes Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>interkr.</sub>	interkristallin eingelagertes Wasser
Intgr. Fl.	integrierte Fläche
k	Federkonstante
K <sub>α</sub>	charakteristische Linie des Röntgenspektrums
l.o.	links oben
l.u.	links unten
n	Anzahl
NTs	Nanotubes
PAN-ISCD	Datenbank der Anorganischen Feststoffe
PTFE	Polytetrafluorethylen
PEM-BZ	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
P 25	TiO <sub>2</sub> -Nanopulver Aeroxid® TiO <sub>2</sub> P 25
Ref.	Referenz / Literaturstelle
Rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
r.o.	rechts oben
r.u.	rechts unten
Spez. Obfl.	spezifische Oberfläche (bezogen auf die Masse)
synth.	synthetisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

TGA	Thermogravimetrische Analyse
Ti-O-Nanotubes	Titanat-Nanotubes
Ti-O-C-Nanotubes	Kohlenstoffhaltige Titanat-Nanotubes
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
$V_{NT}$	(Bulk-) Volumen der Nanotubes
Vol.	Volumen
Vol. %	Volumenprozent
XRD	Röntgenbeugungs-Analyse

### **Griechische Zeichen und Abkürzungen**

$2\theta$	Bragg-Winkel
$\lambda$	Wellenlänge
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand
$\rho_A$	Dichte des Anatas
$\rho_C$	Dichte des Kohlenstoffs
$\sigma$	spezifische elektrische Leitfähigkeit