



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2022 121 099.5**

(22) Anmeldetag: **22.08.2022**

(43) Offenlegungstag: **22.02.2024**

(51) Int Cl.: **B01J 13/00** (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

C01B 3/02 (2006.01)

(71) Anmelder:
**Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.,
Bonn, DE**

(74) Vertreter:
**dompatent von Kreisler Selting Werner -
Partnerschaft von Patentanwälten und
Rechtsanwälten mbB, 50667 Köln, DE**

(72) Erfinder:
**Rose, Alexandra, 53123 Bonn, DE; Vöpel, Pascal,
Dr., 50321 Brühl, DE; Milow, Barbara, Prof. Dr.,
50354 Hürth, DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:

US 2002 / 0 035 162 A1

US 2007 / 0 119 344 A1

US 2019 / 0 077 675 A1

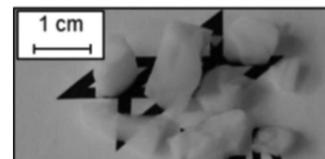
US 5 958 363 A

**SCHNEIDER, M. and BAIKER, A.: Titania-
based aerogels. Catalysis Today, Vol. 35, 1997, S.
339 – 365. ScienceDirect (online). DOI: [https://doi.
org/10.1016/S0920-5861\(96\)00164-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00164-2)**

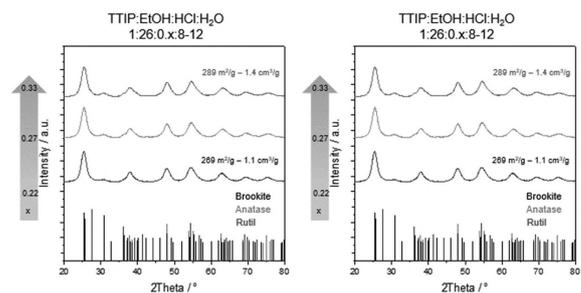
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Herstellung von Kohlenstoff enthaltenden kristallinen Titanoxidaerogelen mit großer Oberfläche und großem Porenvolumen**



(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Sol-Gel basierende Syntheseroute zur Herstellung eines in CO₂ überkritisch getrockneten Aerogel, welches Titanoxid und Kohlenstoff enthält (Ti ca. 24at.%, C ca. 11at.% und einem Stoffmengenverhältnis von C zu Ti im Bereich von 0,16 bis 0,8) sowie entsprechende Titanoxidaerogele.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Sol-Gel basierende Syntheseroute zur Herstellung eines in CO₂ überkritisch getrockneten Aerogel, welches Titanoxid und Kohlenstoff enthält (Ti ca. 24at.%, C ca. 11at.% und einem Stoffmengenverhältnis von C zu Ti im Bereich von 0,16 bis 0,8) sowie entsprechende Titanoxidaerogele.

[0002] Titanoxid-Aerogele sind dreidimensionale, offenporige, amorphe Materialien, die mittels Sol-Gel Prozess durch Hydrolyse und Kondensation verschiedener Vorstufen (beispielsweise TiCl₃ oder Titanisopropoxid) und anschließender überkritischer Trocknung in CO₂ hergestellt werden. Einzigartige Eigenschaften von Titanoxid-Aerogelen wie hohe Oberflächen und ein hohes Porenvolumen, sowie die typischen elektronischen Eigenschaften machen sie zu vielversprechenden Halbleitermaterialien für Anwendungen in der Photokatalyse, wie beispielsweise der photokatalytischen Wasserstoffgenerierung. In anderen Anwendungen, wie beispielsweise als Weißpigment in nicht transparenten Farben oder in transparenten hochporösen Beschichtungen, können Aerogele, im Gegensatz zu TiO₂-Nanopartikeln leichter in nicht-agglomerierter Form, angewandt werden.

[0003] Titanoxid-Aerogele sind typischerweise amorph. Hohe kristalline Anteile können durch nachträgliche Temperaturbehandlung bei 300 bis 500 °C erreicht werden. Die Oberfläche und das Porenvolumen reduzieren sich deutlich in Abhängigkeit der gewählten Temperatur und Dauer, da Sinterprozesse die hochporöse Aerogelstruktur teilweise zerstören. Der Vorteil der großen Porosität und des großen Porenvolumens geht dadurch verloren.

[0004] Im Vergleich zu porösen Aerogelen, können Titanoxid-Nanopartikel ebenso mittels Sol-Gel Prozess hergestellt werden. Die erhaltene Partikelsuspension wird meistens an der Luft bei 25 bis 100°C oder hohen Temperaturen > 300 °C getrocknet beziehungsweise kalziniert, wodurch es zum Kristallisationsprozess kommt. Die Kristallisation findet vorrangig durch den Trocknungsprozess statt. Die entstandenen Nanopartikel weisen verschiedene Phasenzusammensetzungen auf, beispielsweise Anatas, Brookit und/oder Rutil, in Abhängigkeit des pH-Wertes der alkoholischen Lösung während der Synthese. Die kristallinen Nanopartikel besitzen geringe Oberflächen von weniger als 100 m²/g und vernachlässigbarem Porenvolumen (beispielsweise P25 TiO₂).

[0005] Die Herstellung und Anwendungen von Titanoxid-Nanopartikeln sind zahlreich patentiert. Diese werden überwiegend mittels Hydrothermal- oder Sol-Gel-Synthese hergestellt. Allerdings han-

delt es sich hierbei um kompakte Artikel und keine porösen Systeme.

[0006] Die Herstellung und Anwendungen von Titanoxid-Aerogelen und Titanoxid-Komposit-Aerogelen sind ebenso zahlreich patentiert.

[0007] In US 7,943,116 B1 wird ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen TiO₂-Brookit-Nanopartikeln unter Verwendung von Titanisopropoxid und Isopropanol beschrieben.

[0008] CN 000110918008 A beschreibt Aerogel-Polymerkomposite, unter anderem TiO₂ als Komponente, dessen Herstellung auf dem Sol-Gel-Verfahren und überkritischer Trocknung basiert.

[0009] RO 0 122 840 B1 beschreibt eine TiO₂-Aerogel-Synthese basierend auf Sol-Gel, Titanisopropoxid, Ethanol und HNO₃.

[0010] Titanoxid-Aerogele die mittels üblicher Sol-Gel-Synthese und überkritischer Trocknung hergestellt sind, weisen einen typischen amorphen Charakter auf. Zur Herstellung von kristallinen Materialien wird üblicherweise eine Trocknung bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 25 bis 100°C und Umgebungsdruck verwendet oder hohe Temperaturen und hohe Drucke. Bei diesen Bedingungen kommt es allerdings zum Verlust des großen Porenvolumens und der großen Oberfläche.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Kristallinität der Titanoxidaerogele, ohne nachträgliche Temperaturbehandlung oder hohe Synthesetemperaturen, direkt während der Synthese zu optimieren und die Phasenzusammensetzung durch den neuen Syntheseweg zu beeinflussen. Insbesondere steht die Erhaltung der Oberfläche und Porenvolumen des Materials im Fokus.

[0012] Zur Lösung der Aufgabe stellt die vorliegende Erfindung eine neue Syntheseroute bereit, was die Herstellung eines kristallinen Titanoxidaerogels und gleichzeitig großer Oberfläche und Porenvolumens umfasst. Die Phasenzusammensetzung lässt sich zwischen amorphem Anteil, Anatas und Brookit (und Rutil) durch definierte Syntheseparameter einstellen.

[0013] Eine erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff enthaltenden kristallinen Titanoxidaerogelen in einem Sol-Gel-Verfahren, bei dem man

(a) einen, in einem Lösungsmittel gelösten Titanoxidaerogel-Precursor zunächst mit einer wässrigen Lösung von HCl versetzt,

(b) anschließend Wasser hinzugibt und bei Einsetzen der Gelation in einen dicht verschließbaren Behälter überführt,

(c) das sich bildende Alkogel bei erhöhter Temperatur altert,

(d) das Lösungsmittel des gebildeten Alkogels mehrfach austauscht und

(e) das Alkogel bei weiter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck trocknet.

[0014] Ein Vorteil der neuen Syntheseroute liegt bei der kürzeren Prozesszeit, da die hohe Kristallinität durch die Synthese erreicht wird und ein zusätzlicher Schritt, das Tempern des Aerogels, gespart wird.

[0015] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung setzt man als Titanoxidaerogel-Precursor Titantetraalkoxide, insbesondere Titantetraisopropoxid ein. Als Lösungsmittel für den Titanoxidaerogel-Precursor wird insbesondere Propanol oder Ethanol, sowie Mischungen dieser im Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:9, eingesetzt. Durch die Variation des Lösungsmittels und deren Mischungen lässt sich die Porengrößenverteilung einstellen

[0016] Vorzugsweise verwendet man konzentrierte wässrige Salzsäure. Durch den Einsatz von konzentrierter Salzsäure wird der Wassergehalt zu Beginn der Reaktion reduziert. Dadurch wird die direkte Ausfällung von TiO_2 oder des Hydroxids verhindert.

[0017] Die Temperatur des Alterns der Alkogege entspricht dem Üblichen. Daher wird das Alkogel vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 60 °C gealtert. Durch die Alterung kommt es zur Netzwerkstabilisierung. Die Temperatur sollte so gewählt werden, dass diese kompatibel mit dem Siedepunkt des Lösemittels oder der Mischung ist. (Ethanol ca. 78 °C, Isopropanol ca. 82 °C). Des Weiteren verändert die Alterung bei unterschiedlichen Temperaturen eventuell das Netzwerk und somit ergeben sich dann andere Leitungspfade für die elektrische Ladungen, was auf Perkolationseffekten basiert.

[0018] Auch der Austausch des Lösungsmittels bewegt sich im üblichen Rahmen, so dass man das Lösungsmittel des Alkogels vorzugsweise 2 bis 10 mal austauscht. Durch den Austausch des Lösungsmittels sind keine Vorstufen der Reaktion im Gel mehr vorhanden, d.h. man hat keine Kontamination durch den Precursor im Gel. Des Weiteren wird eine Fortsetzung der Reaktion weitestgehend verhindert. Durch den Lösungsmittelaustausch wird der Wassergehalt verringert, was zu einer besseren überkritischen Trocknung in CO_2 führt.

[0019] Die Trocknung des Alkogel erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich mehr als 60 °C bis 100 °C und einem Druck von 100 bis 150 bar. Die angegebene Drücke und Temperaturen bieten ein sicheres Prozessfenster für die überkritischen Trocknung in CO_2 . Diese gewährleisten auch, dass das Gemisch von Lösungsmittel und CO_2 überkritisch bleibt während der Trocknung.

[0020] Insbesondere mit Hilfe des vorgenannten Verfahrens sind Kohlenstoff enthaltende kristalline Titanoxidaerogege erhältlich mit einem Gehalt an Ti von ca. 24at.%, C ca. 11at.% und einem Stoffmengenverhältnis von C zu Ti im Bereich von 0,16 bis 0,8).

[0021] Die erfindungsgemäßen Titanoxidaerogege weisen insbesondere eine Kristallinität von 40 bis >90% und einer Oberfläche von 200 bis 600 m^2/g und einem Porenvolumen von 1.2 bis 6 cm^3/g auf.

[0022] Die Kristallinität im Sinne der vorliegenden Erfindung wird bestimmt durch eine röntgenkristallographische quantitative Phasenanalyse und Durchführung einer Rietveldverfeinerung unter Verwendung eines internen Standard.

[0023] Die Erfindung basiert auf der Herstellung von kristallinen und mesoporösen TiO_2 -Aerogelen, basierend auf einem Sol-Gel Prozess unter Einsatz von konzentrierter Salzsäure, bei dem während der Synthese insbesondere die Konzentration an konzentrierter Salzsäure im Reaktionsgemisch variiert und erhöht wurde. Dies kann die Kristallinität der Titanoxid-Aerogege deutlich verbessern sowie die Oberfläche und das Porenvolumen aufrechterhalten. Ebenso ist die Reihenfolge der Säure- und Wasserzugabe von besonderer Bedeutung. Wird das Wasser im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Synthesen erst nach der Säurezugabe hinzugefügt, um das direkte Ausfällen von Titanoxid zu verhindern, erhält man transparente bis transluzente Gele. Insbesondere wurde HCl als Säure für die Synthese gewählt, obwohl in der Literatur überwiegend HNO_3 verwendet wird, da HCl bei der Kalziniierung von TiO_2 -Nanopartikeln den Phasenübergang zu Rutil bevorzugen soll. Bei der erfindungsgemäßen Syntheseroute findet kein Kalziniierungsschritt statt, sondern die Kristallinität und Phaseinstellung erfolgt rein durch die Menge der zugegebenen Salzsäure zum Reaktionsgemisch. Die Kristallinität der Aerogege steigt mit dem Anteil der Salzsäure. Die Zusammensetzung der kristallinen Phasen ändert sich mit dem Anteil der Salzsäure, sodass bei geringen Säureanteilen überwiegend Anatas und bei hohen Säureanteilen eine Zusammensetzung von 30 bis 40 Gew.% Brookit und 60 bis 70 Gew.% Anatas erreicht wird. Bei sehr hohen Säuremengen entstehen geringe Mengen an Rutil (<5 Gew.%).

[0024] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst den Einsatz der vorgenannten Gele beispielsweise für:

- Den Einsatz als Katalysator für die photokatalytische Wasserstoffherzeugung
- als Weißpigment in nicht transparenten Farben
- für photokatalytische Anwendungen
- als Additiv für bestehende Anwendungen.

Ausführungsbeispiel:

Herstellung von Titanoxid-Aerogelen:

Ansetzen der Lösung und Gelation

[0025] 1.) Zunächst wurden 2,7 g Titanetraaisopropoxid in einem Becher eingewogen und mit Lösemittel (2-Propanol) 11 g versetzt. Die Lösung wurde durch kurzes Schwenken homogenisiert. Die Lösung wurde unter Rühren (400 rpm/Stabrührfisch) auf 0 °C herabgekühlt und 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde Salzsäure im Bereich von 43,6 bis 216,4 µL (37 Gew.% Lösung) hinzugefügt und die Lösung weitere 15 Minuten gerührt. Eine Mindestmenge 43,6 µL wurde zur Herstellung eines transluzenten Gels benötigt. Die Säuremenge war entscheidend für die Kristallinität der Aerogele. (Im Bereich von <87,2 µL erhielt man amorphe bis wenig kristalline Aerogele, bestehend aus Anatas.)

[0026] Im Bereich von 87,2 bis 216,4 µL erhielt man teilkristalline bis kristalline Aerogele, bestehend aus Anatas und Brookit, im Verhältnis Anatas: Brookit von 60-70:30-40%. Dann wurden 829 µL destilliertes Wasser in 6,13-14,7 g 2-Propanol langsam und tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde noch weitere 30 bis 60 s weiter gerührt und bei Einsetzen der Gelation in dicht verschließbare Behälter (PP) überführt.

[0027] 2.) Alternativ wurden 2,7 g Titanetraaisopropoxid in einem Becher eingewogen und mit 11,37 g absolutem Ethanol versetzt. Die Lösung wurde durch kurzes Schwenken homogenisiert. Die Lösung wurde unter Rühren (400 rpm/Stabrührfisch) auf 0°C herabgekühlt und 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurden 87,2 bis 301,7 µL Salzsäure (37 Gew.% Lösung) hinzugefügt und die Lösung weitere 15 Minuten gerührt.

[0028] Eine Mindestmenge 87,2 µL wurde zur Herstellung eines transparenten Gels benötigt. Die Säuremenge war entscheidend für die Kristallinität der Aerogele. Im Bereich von <87,2 µL erhielt man amorphe bis wenig kristalline Aerogele, bestehend aus Anatas. Im Bereich von 87,2-216,4 µL erhielt man teilkristallin bis kristalline Aerogele, bestehend aus Anatas und Brookit, im Verhältnis Anatas: Brookit

von 60 bis 70:30 bis 40%. Im Bereich von 216,4-301,7 µL erhielt man kristalline Aerogele, bestehend aus Anatas, Brookit und geringe Mengen Rutil (<5 Gew.%). Dann wurden 829 µL destilliertes Wasser langsam und tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde noch weitere 30 bis 60 s weiter gerührt und bei Einsetzen der Gelation in dicht verschließbare Behälter (PP) überführt.

Alterung und Trocknung:

[0029] Die dicht verschlossenen Behälter gemäß 1.) und 2.) wurden im Ofen bei 50 °C für 7 Tage gealtert.

[0030] Anschließend wurden die Behälter geöffnet und das nasse Alkogeel jeweils in mehreren Lagen Papiertücher eingepackt und in einen Behälter mit reinem 2-Propanol für 24 h bei RT (25 °C) gelegt. Das Lösemittel wurde mindestens 4-mal nach jeweils 24 h ausgetauscht.

[0031] Die gewaschenen Alkogele wurden in einen Autoklaven überführt und bei 60 °C und 115 bar in überkritischem CO₂ getrocknet.

[0032] In Fig. 1 sind die nassen Gele mit steigendem Säureanteil dargestellt, sowie ein überkritisch getrocknetes Aerogel, hergestellt mit mittlerer Säuremenge (87,2 µL).

[0033] Hergestellte Titanoxidaerogele mit steigendem Säureanteil (oben, von links nach rechts 0 µL, 43,6 µL, 87,2 µL, 130,3 µL, 173,4 µL, 216,4 µL. Im unteren Bild ist ein transluzentes überkritisch getrocknetes Titanoxid-Aerogel dargestellt, welches mit Isopropanol und mittlerer Säuremenge (87,2 µL) hergestellt wurde.

[0034] Die hier beschriebenen Titanoxid-Aerogele besitzen eine große Oberfläche und ein großes Porenvolumen. Die Zugabe einer bestimmten Konzentration an konzentrierter Salzsäure führt zu kristallinen Aerogelen. Die Kristallinität der Aerogele steigt mit dem Anteil der Salzsäure. Die Zusammensetzung der kristallinen Phasen ändert sich mit dem Anteil der Salzsäure, sodass bei hohen Säureanteilen eine Zusammensetzung von 30 bis 40 Gew.% Brookit und 60 bis 70 Gew.% Anatas erreicht wird. Dies ist in Fig. 1 dargestellt. Fig. 1 unten zeigt Diffraktogramme verschiedener Titanoxid-Aerogele basierend auf 2-Propanol (links) und Ethanol (rechts) mit steigendem Säureanteil und steigender Kristallinität.

[0035] In Fig. 2 sind die Eigenschaften (Oberfläche und Porenvolumen) in Relation zur Kristallinität dargestellt, insbesondere die Eigenschaften und Kristallinität der Titanoxid-Aerogele mit steigendem Säureanteil.

[0036] Es zeigt sich, dass die Oberfläche/Porenvolumen zwar mit steigender Kristallinität kleiner wird, aber die hergestellten Aerogele dennoch beachtlich große Oberfläche und Porenvolumen im Vergleich zur Literatur aufweisen. Hervorzuheben ist hier, dass während der Synthese keine hohen Temperaturen über 50 °C angewandt wurden, um dieses Maß an Kristallinität zu erreichen. Es zeigt sich, dass in einem bestimmten Bereich der Menge an Salzsäure eine Kristallinität von 40 bis <90% werden kann bei einer Oberfläche von 200 bis 600 m²/g und Porenvolumina von 1.2 bis 6 cm³/g. Die Oberfläche, Porenvolumen und Porengrößenverteilung wird durch Gassorptionsmessungen bestimmt. Die Oberfläche der erfindungsgemäßen Titanoxidaerogele wird bestimmt durch Anwendung der BET (Brunauer-Emmett-Teller)-Theorie. Das Porenvolumen und Porengrößenverteilung der erfindungsgemäßen Titanoxidaerogel wird bestimmt durch Anwendung der BJH (Barrett-Joyner-Halenda) Methode.

[0037] In Fig. 3 ist die Porengrößenverteilung der Aerogele bei verschiedenen Säurekonzentrationen und Lösemittelkonzentrationen dargestellt, insbesondere die Porengrößenverteilung der Titanoxid-Aerogel mit steigendem Säureanteil. In einem Bereich von 87,2 bis 173,4 µL Salzsäure beträgt diese im Maximum zwischen 35 bis 50 nm. Die Konzentration der Säure beziehungsweise Zunahme der Kristallinität hat in diesem Bereich wenig Einfluss auf die Porengrößenverteilung.

[0038] In Fig. 4 dargestellt ist die Mikrostruktur von Titanoxid-Aerogel mit niedrigem Säureanteil (links) und hohem Säureanteil (rechts)

[0039] In Fig. 5 dargestellt sind TEM-Bilder von TiO₂-Aerogel mit einer Kristallinität von 40% und einer Oberfläche von 550 m²/g. Dunkelfeld-TEM (rechts oben) zeigt kristalline Partikel (Objektivblende auf Beugungsring des 101 Anatas Reflexes zentriert).

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 7943116 B1 [0007]
- CN 000110918008 A [0008]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff enthaltenden kristallinen Titanoxidaerogelen in einem Sol-Gel-Verfahren, bei dem man

- (a) einen, in einem Lösungsmittel gelösten Titanoxidaerogel-Precursor zunächst mit einer wässrigen Lösung von HCl versetzt,
- (b) anschließend Wasser hinzugibt und bei Einsetzen der Gelation in einen dicht verschließbaren Behälter überführt,
- (c) das sich bildende Alkogel bei erhöhter Temperatur altert,
- (d) das Lösungsmittel des gebildeten Alkogels mehrfach austauscht und
- (e) das Alkogel bei weiter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Titanoxidaerogel-Precursor Titantetraalkoxide, insbesondere Titantetraisopropoxid einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Lösungsmittel für den Titanoxidaerogel-Precursor 2-Propanol und/oder Ethanol einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man konzentrierte wässrige Salzsäure einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Alkogel bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 60°C altert.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Lösungsmittel des Alkogels 2 bis 10 mal austauscht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Alkogel bei einer Temperatur im Bereich mehr als 60°C bis 100°C und einem Druck von 100 bis 150 bar trocknet.

8. Kohlenstoff enthaltende kristalline Titanoxidaerogele erhältlich nach einem Sol-Gel-Verfahren mit einem Gehalt an Ti von ca. 24at.%, C ca. 11at.% und einem Stoffmengenverhältnis von C zu Ti im Bereich von 0,16 bis 0,8.

9. Titanoxidaerogele nach Anspruch 8 mit einer Kristallinität von 40 bis >90% und/ einer Oberfläche von 200 bis 600 m²/g und einem Porenvolumen von 1.2 bis 6 cm³/g.

10. Verwendung von Titanoxidaerogelen entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 9 als Kataly-

sator für die photokatalytische Wasserstoffherzeugung, als Weißpigment in nicht transparenten Farben, für photokatalytische Anwendungen und/oder als Additiv für an sich bekannte Anwendungen.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1:

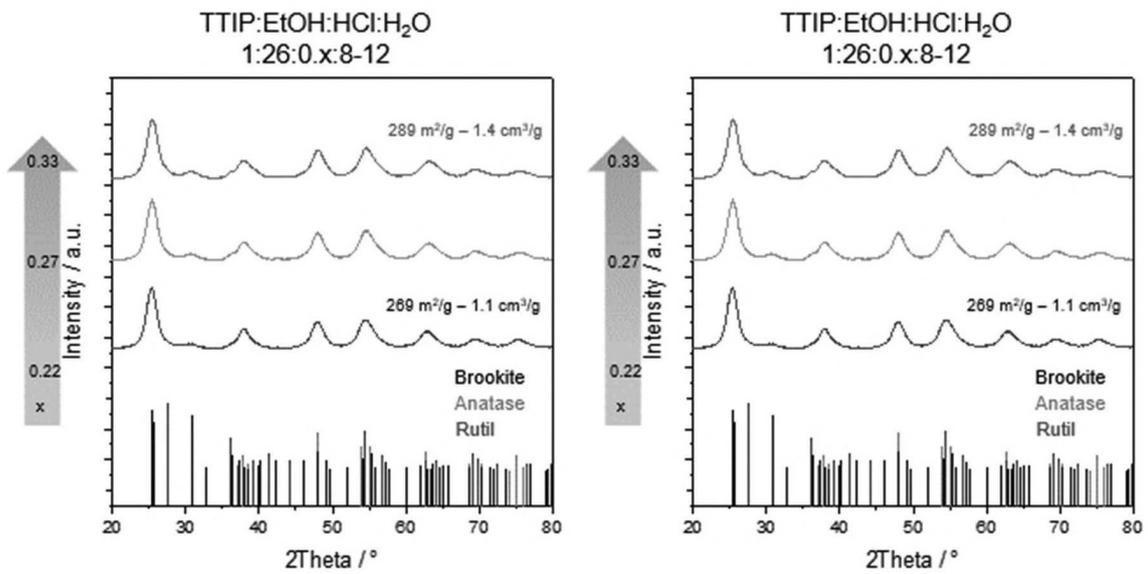
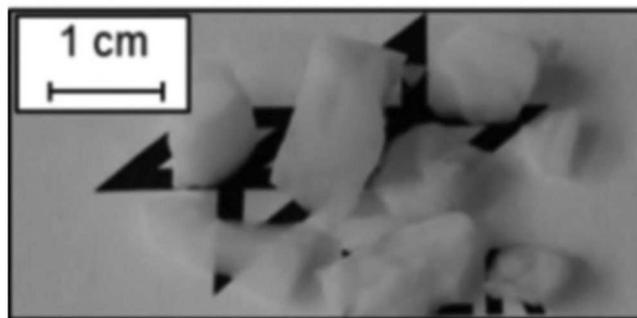
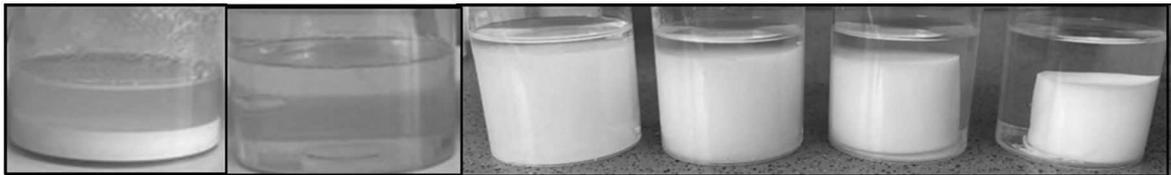
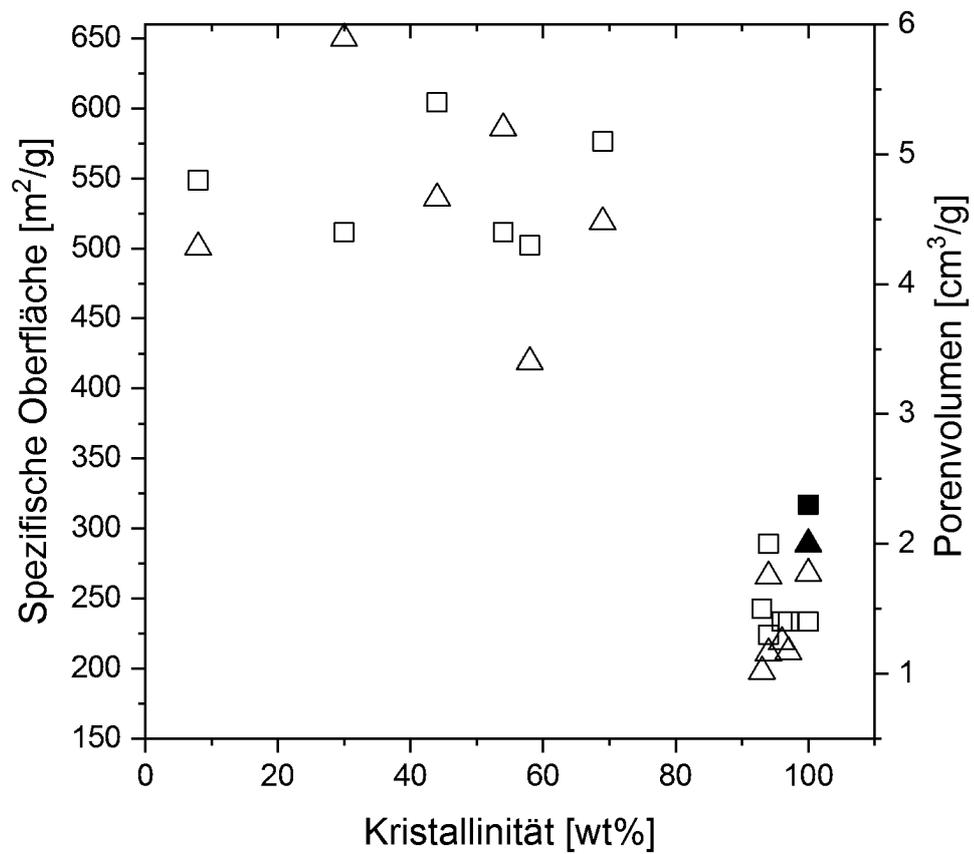


Fig. 2:



- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| △ Surface area 2-Propanol:TTIP 1:40 | △ Surface area 2-Propanol:TTIP 1:30 |
| □ Pore volume 2-Propanol:TTIP 1:40 | □ Pore volume 2-Propanol:TTIP 1:30 |
| △ Surface area 2-Propanol:TTIP 1:35 | ▲ Surface area Ethanol:TTIP 1:26 |
| □ Pore volume 2-Propanol:TTIP 1:35 | ■ Pore volume Ethanol:TTIP 1:26 |

Fig. 3:

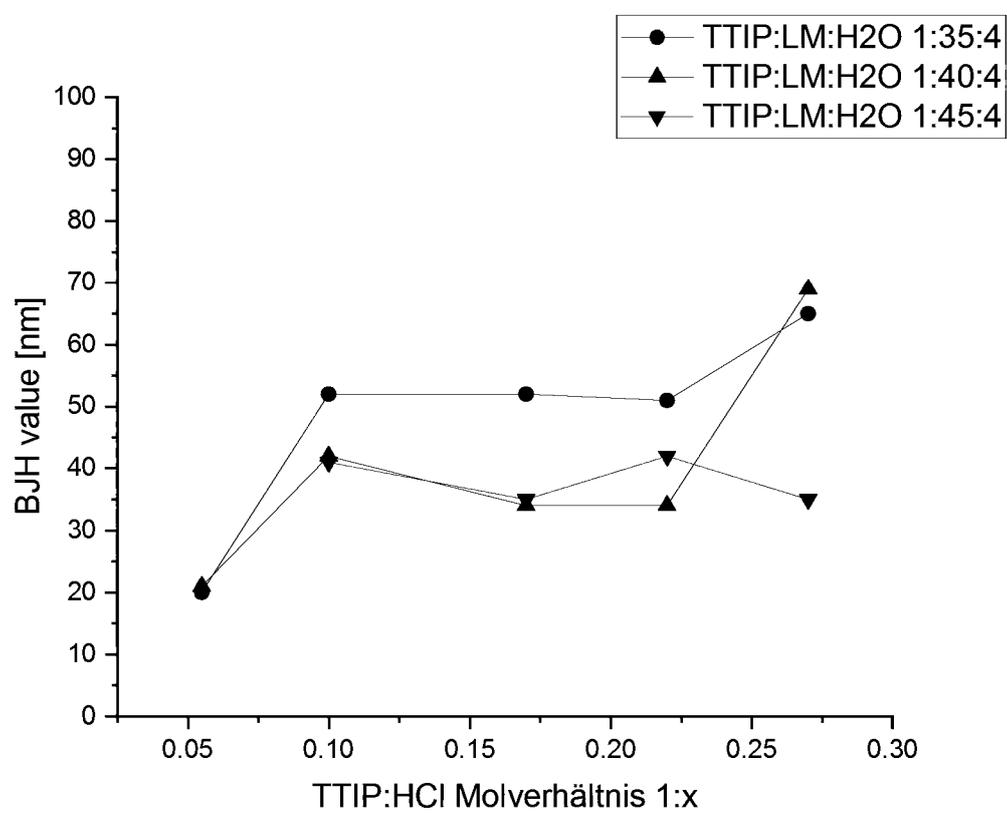


Fig. 4:

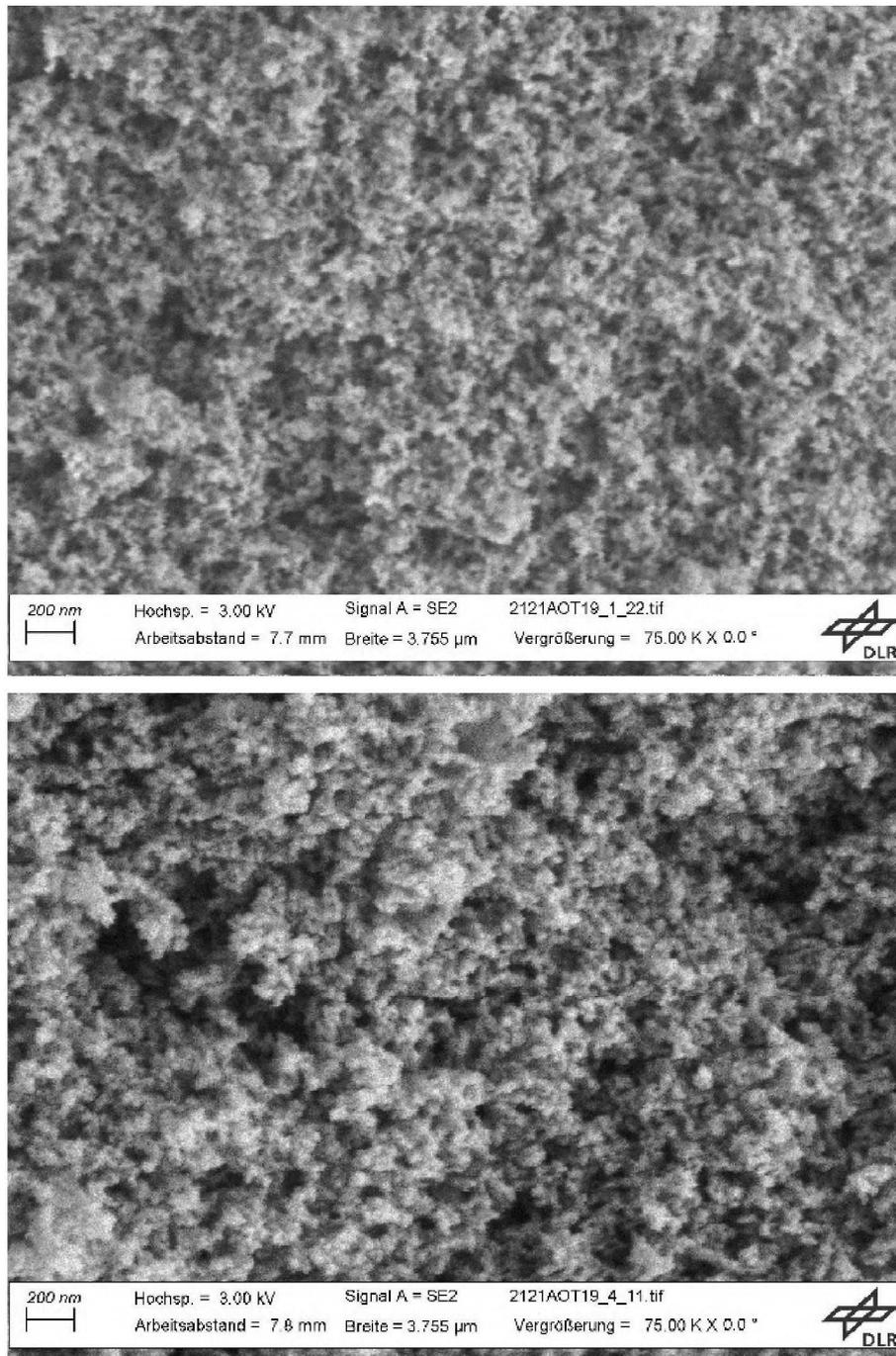


Fig. 5:

