

Institut für Chemie – Supramolekulare Chemie

# Seidenbasierte anorganische Funktionsmaterialien

Zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Materialchemie

eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam



von

**Stefanie Krüger**

Potsdam, Juni 2017



1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Taubert

2. Gutachter: Prof. Dr. Ilko Bald

3. Gutachterin: Prof. Dr. Silvia Gross

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-404635

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-404635>



## Inhaltsverzeichnis

I.	Abkürzungsverzeichnis .....	7
1	Motivation und Zielstellung .....	9
2	Theoretische Grundlagen .....	15
2.1	Titandioxid .....	15
2.2	Seide der <i>Bombyx mori</i> Seidenraupe .....	16
2.3	Das Sol-Gel-Verfahren .....	17
2.4	Photokatalyse .....	21
2.5	Elektronenmikroskopie.....	25
2.6	Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	33
2.7	Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	34
2.8	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	37
2.9	Infrarot- und Ramanspektroskopie .....	38
2.10	Thermogravimetrische Analyse .....	41
2.11	Poröse Materialien .....	42
3	Einfluss der Reaktionsparameter auf die Bildung der Hybridmaterialien .....	49
3.1	Ergebnisse.....	49
3.2	Diskussion .....	57
4	Charakterisierung der Hybridmaterialien .....	65
4.1	Ergebnisse.....	65
4.2	Diskussion .....	87
5	Photokatalytische Wasserspaltung.....	95
5.1	Berechnung der Bandlücke.....	95
5.2	Ergebnisse der photokatalytischen Wasserspaltung .....	96
5.3	Diskussion .....	98
6	Oxidation von Methylenblau .....	105

6.1	Ergebnisse .....	105
6.2	Diskussion .....	107
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	113
8	Experimentalteil.....	117
8.1	Chemikalien .....	117
8.2	Reinigung und Lösen der <i>Bombyx mori</i> Seide .....	118
8.3	Synthese der Hybridmaterialien.....	118
8.4	Analytik .....	120
9	Anhang.....	127
10	Literaturverzeichnis .....	131
II.	Veröffentlichungen .....	139
III.	Danksagung.....	141
IV.	Selbstständigkeitserklärung.....	143

## I. Abkürzungsverzeichnis

AcAc	Acetylacetat
ATR-FTIR	Abgeschwächte Totalreflektion – fouriertransformierte Infrarot Spektroskopie
AuNP	Goldnanopartikel
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
[Bmim][Cl]	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
EA	Elementaranalyse
EDA	Ethylendiamin
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy
EtAcAc	Ethylacetoacetat
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatographie
Gew.%	Gewichtsprozent
Hg-Pososimetrie	Quecksilberporosimetrie
HM	Hybridmaterial
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie englisch: high resolution transmission electron microscopy
kDa	Kilodalton, 1 kDa = 1000 g/mol
LSPR	lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz englisch: local surface plasmon resonance
MB	Methylenblau
NP	Nanopartikel
P25	Titandioxidnanopartikel von Degussa: 70 % Anatas, 30 % Rutil, Durchmesser: $\approx$ 30 nm, Oberfläche: 50 m <sup>2</sup> /g [1]
PD	Polydispersität
PEG	Polyethylenglykol
PLA	Polymilchsäure
PrOH	1-Propanol

SEM	Rasterelektronenmikroskop englisch: scanning electron microscope
SERS	Oberflächenverstärkte Ramanstreuung englisch: surface enhanced Raman scattering
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop englisch: scanning transmission electron microscope
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TNP	Titandioxidnanopartikel
TPS	Hybridmaterial aus: Titandioxid-Polyethylenglykol-Seide
TPS_Au <sub>x</sub>	Hybridmaterial aus: Titandioxid-Polyethylenglykol-Seide_Gold
TS	Hybridmaterial aus: Titandioxid-Seide
TS_Au <sub>x</sub>	Hybridmaterial aus: Titandioxid-Seide_Gold
TTIP	Titantetra <i>is</i> opropoxid
UV/Vis	ultraviolette / sichtbares (englisch: visible) Licht
Vol.%	Volumenprozent
V/V	Volumen/Volumen
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie englisch: X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie englisch: X-ray powder diffraction



## 1 Motivation und Zielstellung

Die Vorkommen der fossilen Brennstoffe sind begrenzt. In Anbetracht der Tatsache, dass die Weltbevölkerung stetig wächst und damit ein steigender Energiebedarf einhergeht, ist es notwendig, alternative, nachhaltige und günstige Energiequellen zugänglich zu machen.<sup>[2,3]</sup> Wasserstoff ist einer der attraktivsten alternativen Energieträger. Er kann als Brennstoff in Brennstoffzellen eingesetzt werden und dort sauberen Strom und Wasser als umweltfreundliches Reaktionsprodukt produzieren.<sup>[2,4]</sup> Jedoch ist es aktuell nicht möglich, den Wasserstoff effektiv und nachhaltig herzustellen. Derzeit wird Wasserstoff primär über Dampfreformierung, katalytische Reformierung von Erdgas und Erdöl oder durch Wasserelektrolyse gewonnen.<sup>[4,5]</sup>

Ein weiteres Problem, das mit der steigenden Bevölkerungszahl einhergeht, ist der Mangel an sauberem Trinkwasser, der besonders in den ärmeren Ländern der Welt auftritt.<sup>[6]</sup> Darüber hinaus ist die Entfernung von organischen und anorganischen Verunreinigungen aus Abwässern auch heute noch sehr aufwändig. Bei vielen der verwendeten Verfahren wie beispielsweise der Adsorption oder der Oxidation mit Chlor oder Ozon werden die Schadstoffe entweder nur konzentriert oder oftmals nicht vollständig abgebaut.<sup>[7]</sup>

Sowohl für die Gewinnung von Wasserstoff als auch für die Oxidation organischer Verunreinigungen können Photokatalysatoren eingesetzt werden.<sup>[8–15]</sup> Nachdem Fujishima und Honda<sup>[16]</sup> 1972 entdeckten, dass Wasser durch Titandioxid gespalten werden kann, wurden viele Photokatalysatoren für die Wasserspaltung auf der Basis von Titandioxid entwickelt.<sup>[17–19]</sup> Darüber hinaus zeigt Titandioxid auch eine gute photokatalytische Aktivität bei der Oxidation organischer Moleküle.<sup>[10,13,20–23]</sup>

Aufgrund der Bandlücke von etwa 3,0 - 3,2 eV (je nach Kristallphase und Partikelgröße<sup>[24,25]</sup>) ist Titandioxid ein häufiger Bestandteil von Materialien, die für die Photokatalyse unter Bestrahlung mit Sonnenlicht eingesetzt werden.<sup>[13,26–31]</sup>

Um eine Rotverschiebung der Anregungswellenlänge und somit eine höhere photokatalytische Aktivität des Katalysators bei der Verwendung von Sonnenlicht zu erreichen, wurden in der Literatur verschiedene Modifikationen beschrieben. Dazu zählen unter anderem die Variation der Kristallphase,<sup>[32,33]</sup> der Größe<sup>[34]</sup> und Form<sup>[35,36]</sup> der Titandioxidpartikel, aber auch die Kombination mit einem Cokatalysator<sup>[18,34,37]</sup>.

Aufgrund der Kombination der Halbleitereigenschaften des Titandioxids und der plasmonischen Eigenschaften der Goldnanopartikel (AuNP) zeigen Titandioxid/Gold-Nanokomposite gute photokatalytische Eigenschaften.<sup>[38]</sup> Beispielsweise nutzten Gallo et al. amorphes Titandioxid, dotiert mit Gold- und/oder Platin-Nanopartikeln, um Wasser unter UV-A Licht oder simuliertem Sonnenlicht zu spalten. Die höchste Wasserstoffentwicklung mit 1600  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$  konnten sie mit einem  $\text{Au}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}/\text{TiO}_2$ -Katalysator erreichen.<sup>[39]</sup> Chen et al. hingegen verwendeten für die photokatalytische Wasserspaltung kalzinierte P25 Titandioxidnanopartikel (TNP) mit 3 Gew.% Gold. Die Versuche zeigten, dass mit einer Kombination aus UV- und sichtbarem Licht eine höhere Wasser- und Sauerstoffausbeute erzielt wurde, als wenn für die Bestrahlung nur eine der beiden Lichtquellen verwendet wurde.<sup>[40]</sup>

Silva et al. untersuchten den Einfluss des Goldanteils und der Goldpartikelgröße auf die photokatalytische Aktivität von  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren. Dabei zeigten Katalysatoren mit nur 0,25 % Goldanteil auf P25 TNP eine höhere katalytische Aktivität als Materialien mit einem höheren Goldanteil von 1,5 oder 2,2 %. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass Katalysatoren mit 2 nm großen AuNP eine höhere Menge an Wasserstoff erzeugen, als Katalysatoren mit größeren AuNP.<sup>[41]</sup>

Ergänzend dazu untersuchten Jose et al. den Einfluss der Kristallphase (Anatas und/oder Rutil) des  $\text{TiO}_2$  auf die photokatalytische Aktivität. Ihre Ergebnisse zeigten die höchste Aktivität für den gesamten UV/Vis-Bereich des Lichtes, wenn das  $\text{TiO}_2$  im P25/Au-Katalysator bei gleichbleibenden AuNP aus 75 % Anatas und 25 % Rutil aufgebaut war.<sup>[33]</sup>

Im Unterschied zu den häufig anzutreffenden Kern-Schale-Partikeln haben Zhang et al. Janus  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ -Partikel untersucht. Sie fanden heraus, dass Januspartikel aus ca. 440 nm großen TNP und ca. 60 nm großen AuNP unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht Wasser spalten können.<sup>[34]</sup> Weiterführend haben Seh et al. gezeigt, dass  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ -Janusnanopartikel eine höhere photokatalytische Aktivität besitzen als entsprechende Kern-Schale-Partikel oder die reinen TNP oder AuNP.<sup>[37]</sup>

Alle bisher beschriebenen Katalysatoren werden als Partikeldispersionen verwendet. Daraus resultiert, dass die Partikel nach der Reaktion aufwändig abgetrennt werden müssen und somit auch keine kontinuierliche Reaktionsführung möglich ist. Daher ist es notwendig, kompakte Photokatalysatoren zu entwickeln, die ohne einen aufwändigen

Abtrennungsprozess aus der Lösung entfernt oder in einem Durchlaufprozess genutzt werden können.

Liu et al. synthetisierten einen nanostrukturierten Titandioxidfilm mit Silbernanopartikeln oder Titandioxid-Nanograss mit AuNP auf einer Titanplatte als Katalysator für die photokatalytische Wasserspaltung.<sup>[42,43]</sup> Matsuoka et al. besputterten eine Quarzglasplatte mit TiO<sub>2</sub>, auf der anschließend Platinpartikel abgeschieden wurden. Der erhaltene Katalysator spaltet Wasser in H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im Bereich von  $\lambda \geq 420$  nm.<sup>[44]</sup> Seifried et al. nutzten die chemische Dampfabcheidung (englisch: chemical vapor deposition, CVD), um einen Film aus TNP auf einem Siliciumträger abzuscheiden.<sup>[45]</sup> Diese Methode erfordert jedoch hohe Temperaturen (400 - 1200 °C) und somit viel Energie.

Darüber hinaus wurden in der Literatur auch Untersuchungen zum Einsatz von organischen Materialien als Träger für die TNP durchgeführt. Goutailler et al.<sup>[46]</sup> nutzten beispielsweise Cellulose als Matrix für Anatas/Brookit-NP. Dafür wurden Cellulosefasern in eine Lösung aus Titanetraisopropoxid und Tetrabutylammoniumbromid in Hexan getaucht und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen konnten TNP auf den Fasern nachgewiesen werden. Die gute Adsorption der NP führen die Autoren auf die hydrophilen Eigenschaften der Cellulose zurück. Das so erhaltene Material ist mechanisch stabil und kann nach der Katalyse einfach gereinigt und wiederverwendet werden. Analog dazu synthetisierten Rahal et al.<sup>[47]</sup> einen 300 µm dicken Film aus TNP und Nitrocellulose, den sie auf einem Glasträger aufbrachten. Der Film konnte einen hohen Anteil des UV-Lichtes absorbieren. Als Alternative zur Nitrocellulose beschichteten Daoud und Xin<sup>[48]</sup> Baumwolle über die Sol-Gel-Methode mit 20 nm großen Anatas-NP. Die TNP sind dabei kovalent an die Baumwolle gebunden. Das erhaltene Material zeigt einen UV-Lichtschutzfaktor von 50+.

Weiterhin wird auch die Seide der *Bombyx mori* Seidenraupe häufig mit TNP modifiziert, um sie für den Schutz gegen UV-Strahlung nutzen zu können. Dabei wurden verschiedene Präparationsmethoden beschrieben. Zeng et al.<sup>[49]</sup> beschichteten *Bombyx mori* Seidenfasern in einem kalten Sauerstoffplasma mit TiO<sub>2</sub>. Als TiO<sub>2</sub>-Precursor verwendeten sie Bis(P,P-bisethylhexyldiphosphato)ethandiolatotitanat und Tetrabutylorthotitanat. He und Kunitake<sup>[50]</sup> hingegen nutzten eine schonendere Methode, bei der die Seide für 10 min in eine TiO<sub>2</sub>-Precursorlösung aus Tetrabutylorthotitanat und Toluol getaucht wurde. Anschließend wurden die Seidenfasern mit Toluol gewaschen, mit Filterpapier das restliche

Lösungsmittel entfernt und das Produkt an der Luft getrocknet. Nach 10 Wiederholungen wurde das Material für 4 h bei 450 °C getempert, um die Seide zu entfernen.

Neben der Anwendung als Material für den Schutz gegen UV-Strahlung wurden die Seiden-TNP-Materialien auch für photokatalytische Anwendungen getestet. Sha et al.<sup>[51]</sup> dispergierten kleingeschnittene Seidenfasern in Wasser und drückten anschließend die überschüssige Flüssigkeit heraus, wodurch sie ein makroskopisches Seidenfließ erhielten. Anschließend wurde eine Suspension aus TNP durch das Seidenfließ gefiltert, wodurch etwa 1 - 5 Gew.% TNP auf den Seidenfasern haften blieben. Dieses TNP-Seidenfließ nutzten sie für die photokatalytische Spaltung von Formaldehyd. Im Gegensatz dazu verwendeten Zheng et al.<sup>[52,53]</sup> TNP-beschichtete Seidenfasern, die sie mit Ag<sub>2</sub>S Quantenpunkten modifizierten, für den photokatalytischen Abbau von Rotwein und Methylenblau.

Ergänzend dazu zeigten Kharlampieva et al.,<sup>[54,55]</sup> dass Aminosäuren die Hydrolyse von Titan(IV)bis(ammoniumlactato)dihydroxid zu TNP katalysieren können. Dabei beobachteten sie auch, dass sowohl die Partikelgröße als auch die Partikelgrößenverteilung von der Sekundärstruktur des Proteins beeinflusst wurde. Weiterführend beschreiben He und Kunitake,<sup>[50]</sup> dass Metallalkoxide, die in unpolaren Lösungsmitteln gelöst sind, bis zu der Seidenoberfläche, den Poren und den amorphen Bereichen der Seidenfasern vordringen und dort mit den funktionellen Gruppen reagieren können. Als Beispiele für Aminosäuren mit reaktiven funktionellen Gruppen nannten die Autoren Lysin, Histidin oder Tyrosin.

Darüber hinaus zeigen weitere Beispiele aus der Literatur, dass aufgrund der vielen Amid- und Hydroxylgruppen eine starke Wechselwirkung zwischen der Seide und den TNP auftritt, auch wenn keine direkten Bindungsdomänen für TiO<sub>2</sub> vorliegen.<sup>[56-64]</sup> Zudem können die Seidenraupen in großer Zahl gezüchtet werden und die erhaltene Seide weist eine gewisse chemische und mechanische Beständigkeit auf.<sup>[65]</sup>

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung neuer Photokatalysatoren auf der Basis von TiO<sub>2</sub> unter Verwendung von *Bombyx mori* Seide als Trägermaterial. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Präparationsmethoden erfolgt die Synthese über ein Sol-Gel-Verfahren aus einer Seidenlösung und Titanetraisopropoxid. Im Verlauf dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Hybridmaterialien (HM) synthetisiert. Die einen bestehen aus TNP und Seide, wohingegen bei den anderen zusätzlich Polyethylenglykol (PEG) eingesetzt wurde. In einem weiteren Syntheseschritt können die HM mit AuNP funktionalisiert werden. Neben einer umfangreichen Charakterisierung der Materialien

werden auch die Einflüsse verschiedener Reaktionsparameter auf die Synthese der HM untersucht.

Darüber hinaus werden Tests zur photokatalytischen Gewinnung von Wasserstoff und zur Oxidation organischer Moleküle am Beispiel von Methylenblau durchgeführt. Bei den Photokatalysmessungen werden zudem die Einflüsse unterschiedlicher Parameter wie die Goldbeladung, die Lichtquelle oder der Einsatz von Opferreagenzien untersucht.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Titandioxid

Titan ist das 10. häufigste Element auf der Erde. Es konnte in allen Oxidationsstufen von -II bis +IV nachgewiesen werden, wobei +II, +III und +IV die stabilsten sind. In Koordinationsverbindungen nimmt  $Ti^{4+}$  bevorzugt die Koordinationszahl 6 ein, seltener aber auch 4, 5, 7 und 8. In der Natur ist Titan in Mineralen wie beispielsweise Ilmenit ( $FeTiO_3$ ), Titanit ( $CaTiO[SiO_4]$ ) oder Perowskit ( $CaTiO_3$ ) gebunden.<sup>[66]</sup>

Am häufigsten kommt es jedoch als Titandioxid ( $TiO_2$ ) vor.<sup>[66,67]</sup> Neben dem amorphen  $TiO_2$  kann es in den drei Kristallphasen Anatas, Brookit und Rutil auftreten. In Abbildung 1 sind die Elementarzellen der drei Modifikationen dargestellt. Anatas kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem und besitzt die Raumgruppe  $I4_1/amd$  (ICDD: 98-009-2363). Im Brookit sind die Atome im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $Pcab$  angeordnet (ICDD: 00-029-1360). Rutil kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P4_2/mnm$  (ICDD: 98-016-9628). Bei hohen Temperaturen wandeln sich Anatas und Brookit in das thermodynamisch stabilere Rutil um. Großtechnisch wird  $TiO_2$  primär aus Ilmenit nach dem Sulfat- oder Chloridverfahren hergestellt. Das Sulfatverfahren liefert Anatas und Rutil, wohingegen über das Chloridverfahren nur Rutil erhalten wird. Brookit kann über das Hydrothermalverfahren aus amorphem  $TiO_2$  gewonnen werden.<sup>[66,68]</sup> Aufgrund ihrer hohen Brechungsindizes, der chemischen Beständigkeit und der Bandlücke von 3,0 - 3,2 eV (je nach Partikelgröße und Kristallphase)<sup>[24,25]</sup> werden Anatas und Rutil als Weißpigment in Farben, Lacken und Kosmetika eingesetzt.<sup>[66,67,69]</sup> In den letzten Jahrzehnten wurden Untersuchungen zur antibakteriellen Wirkung<sup>[70,71]</sup> und zum Abtöten von Tumorzellen<sup>[72-74]</sup> erfolgreich durchgeführt. Für viele der neueren Anwendungsgebiete wie beispielsweise die Photokatalyse,<sup>[9,20,21,75,76]</sup> die Gassensorik<sup>[77-82]</sup> oder die Wasserstoffspeicherung<sup>[83-85]</sup> sind  $TiO_2$ -Nanopartikel (TNP) mit definierter Kristallstruktur, Größe und Form<sup>[1,86-89]</sup> von großem Interesse. Für die Herstellung dieser unterschiedlichen Nanomaterialien werden spezielle Methoden wie beispielsweise das Sol-Gel-Verfahren (siehe Kapitel 2.3), die mikrowellenassistierte Synthese oder die Synthese in Mizellen angewendet.<sup>[90,91]</sup>

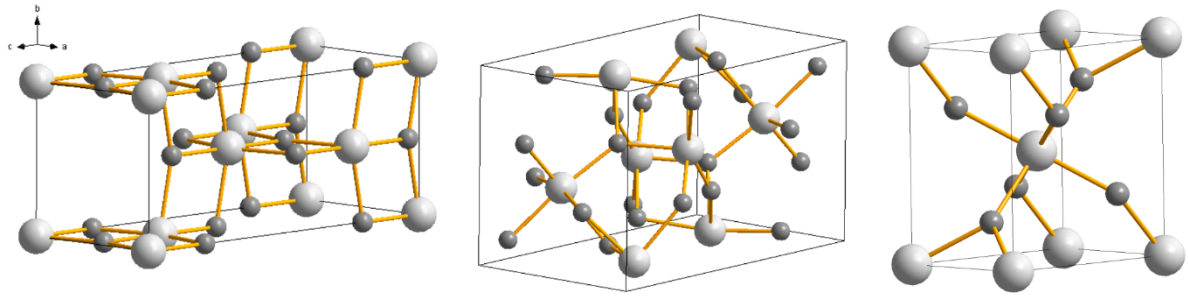


Abbildung 1: Darstellung der Elementarzellen von Anatas<sup>[92]</sup> (links), Brookit<sup>[93]</sup> (Mitte) und Rutil<sup>[94]</sup> (rechts). Die großen hellgrauen Kreise stellen die Titanatome dar und die kleinen dunkelgrauen Kreise die Sauerstoffatome.

### 2.2 Seide der *Bombyx mori* Seidenraupe

Viele Insekten wie Fliegen<sup>[95,96]</sup>, Käfer<sup>[97]</sup>, Wespen<sup>[98]</sup>, Seidenraupen<sup>[99]</sup> und Spinnen<sup>[100]</sup> produzieren Seidenfasern.<sup>[101]</sup> Die Seide wird dabei in unterschiedlichen Drüsen wie beispielsweise den Lippendrüsen oder Hautdrüsen gebildet.<sup>[102]</sup> Bis heute sind allerdings nur Seidenfasern von Seidenraupen und Spinnen von kommerziellem Interesse.<sup>[103,104]</sup>

Da unter Spinnen Kannibalismus weit verbreitet ist, ist es nahezu unmöglich, diese zu züchten.<sup>[105]</sup> Daher wird Spinnenseide entweder aufwendig aus gesponnenen Netzen gewonnen oder beispielsweise aus *Escherichia coli* Bakterien<sup>[106]</sup> oder Pflanzen<sup>[107]</sup> exprimiert.<sup>[103,105]</sup> Die *Bombyx mori* Seidenraupe hingegen lässt sich einfach halten und züchten. Daher wurde sie von China über Asien und Europa bis in die USA exportiert.<sup>[108,109]</sup>

Bei der *Bombyx mori* Seidenraupe handelt es sich um ein Insekt aus der Ordnung der Lepidoptera, aus der Familie der *Bombycidae* und der Gattung *Bombyx*.<sup>[108]</sup> Die Raupen des *Bombyx mori* Falters spinnen einen Kokon aus Seide, um sich darin zu verpuppen (Abbildung 2).<sup>[99]</sup> Die Seide bilden sie in ihrem Körper und spinnen diese über Spinndrüsen am Mund zu einem Kokon.<sup>[108]</sup> Die Seide besteht aus zwei Seidenfäden, die jeweils bis zu 1500 m lang werden können und von Sericin umhüllt sind. Sericin ist ein Protein, das die Fäden zusammenhält und für die Stabilität des Kokons sorgt.<sup>[110]</sup> Für die Verarbeitung der Seide muss zunächst das Sericin entfernt werden. Dies wird in der traditionellen Seidengewinnung durch Einweichen der Kokons in heißem Wasser erreicht.<sup>[110]</sup> In der Industrie und Forschung hingegen werden die Kokons beispielsweise in Harnstoff oder wässriger Natriumcarbonatlösung gekocht.<sup>[111]</sup>

Die so freigelegten Seidenfasern sind primär aus den Aminosäuren Alanin, Glycin, Serin und Tyrosin aufgebaut. Dabei ordnen sich alternierende Glycin-Einheiten in Kombination mit Alanin oder Serin zu antiparallelen  $\beta$ -Faltblattstrukturen an, die über starke



Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Durch diese  $\beta$ -Faltblattstruktur erhält die Seide eine hohe Flexibilität und Reißfestigkeit.<sup>[100,110]</sup> Des Weiteren liegt in dieser Struktur aber auch ihre schlechte Löslichkeit begründet. Mögliche Lösungsmittel für die *Bombyx mori* Seide sind wässrige Lösungen von LiSCN,<sup>[112]</sup> LiBr<sup>[112]</sup> und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[113]</sup> oder Ajisawa's Reagenz (CaCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O)<sup>[114]</sup>. Die erhaltenen Seidenlösungen werden im Anschluss häufig dialysiert, um die Salze aus der Lösung zu entfernen.<sup>[111]</sup> Nach der Dialyse ist die Seide dann auch in wässrigen Säuren oder Hexafluorisopropanol (HFIP) löslich.<sup>[104]</sup> In den letzten Jahren haben sich auch ionische Flüssigkeiten als geeignete Lösungsmittel für die *Bombyx mori* Seide erwiesen.<sup>[104,115–118]</sup>



Abbildung 2: Fotografien eines ausgewachsenen männlichen *Bombyx mori* Falters (a), einer Raupe (b) und der gesponnenen Kokons (c). Aufgenommen von Paolo Mazzei,<sup>[119]</sup> mit Genehmigung zur Verwendung in dieser Arbeit.

### 2.3 Das Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren ermöglicht die Synthese von Metalloxiden in Form von Nanopartikeln, Monolithen und Gläsern mit höherer Reinheit und Homogenität sowie bei niedrigerer Temperatur und in einer kürzeren Zeit als mit konventionellen Methoden wie beispielsweise durch Schmelzen von Metalloxiden.<sup>[120–124]</sup>

Bereits um 1850 wurden erste Versuche zur Sol-Gel-Bildung von Silikaten durchgeführt.<sup>[120]</sup> In den 1950er Jahren synthetisierten Roy et al.<sup>[121,122,125]</sup> mehrere keramische Oxide aus beispielsweise Al, Si, Ti und Zr mit hoher chemischer Homogenität durch das Sol-Gel-Verfahren, die mit anderen Verfahren nicht erreicht werden konnten.

Ein Sol ist definiert als eine Dispersion von kolloidalen Partikeln in einer Flüssigkeit. Ein Gel ist ein Netzwerk mit Poren im Submikrometerbereich und Polymerketten mit einer Länge von mindestens 1  $\mu\text{m}$ .<sup>[120]</sup>

Es kann zwischen drei Methoden zur Synthese von Monolithen über das Sol-Gel-Verfahren unterschieden werden:<sup>[120]</sup>

- a) Gelierung einer Dispersion von kolloidalem Pulver in einem Lösungsmittel

- b) Hydrolyse und Polykondensation von Alkoxid- oder Nitratvorläufern mit anschließender überkritischer Trocknung des Gels
- c) Hydrolyse und Polykondensation von Alkoxidvorläufern gefolgt von Alterung und anschließender Trocknung unter Normalbedingungen.

Hench und West unterteilen die Synthese eines SiO<sub>2</sub>-Monolithen in die folgenden sieben Schritte.<sup>[120]</sup> Diese Syntheseroute lässt sich analog auch auf andere Metalloxide wie das TiO<sub>2</sub> übertragen.<sup>[126]</sup>

1. Der Ansatz: Zu Beginn werden Metallalkoxid M(OR)<sub>x</sub> mit  $x = 1 - 4$  und R = Alkyl, Lösungsmittel und Wasser vermischt. Dabei kommt es sofort zur Hydrolyse und Polykondensation der Alkoxide, die zeitgleich ablaufen. Die Geschwindigkeit ist dabei unter anderem vom pH-Wert, der Temperatur, der Art des Lösungsmittels, der Art des Alkoxides und dem Verhältnis von Wasser zu Metallalkoxid abhängig.<sup>[120,127]</sup> Je länger und je verzweigter die Alkylkette ist, desto langsamer läuft die Reaktion ab.<sup>[128]</sup> Unterschiedliche Reaktivitäten der Alkoxide können durch vorhergehende Reaktion der langsamen oder durch Chelatisierung der reaktiveren Komponente ausgeglichen werden.<sup>[124]</sup>

2. Formgebung: Das niedrig viskose Sol wird in eine Form gegeben, wobei keine Adhäsion zwischen Form und Gel auftreten darf.<sup>[120]</sup>

3. Gelierung: Nach einiger Zeit verknüpfen sich die kondensierten Metalloxidspezies zu dreidimensionalen Netzwerken. Die Viskosität steigt rapide an und ein Feststoff entsteht. Die kritische Gelbildungswahrscheinlichkeit  $P_c$  lässt sich über  $P_c = 1/(z-1)$  berechnen, wobei  $z$  die maximale Anzahl der Bindungen am Metallatom ist.<sup>[120]</sup>

4. Alterung beziehungsweise Lösungsmittelaustausch: Das Gel wird komplett in eine Flüssigkeit getaucht, um die Polykondensation zu vervollständigen. Dieser Vorgang kann einige Stunden bis mehrere Tage dauern. Dabei kommt es zur Ostwaldreifung, das Porenvolumen und der Porendurchmesser steigen. Nach erfolgter Alterung schrumpft das Gel später weniger und bricht nicht so schnell beim Trocknen.<sup>[120]</sup>

5. Trocknung: Die Flüssigkeit wird aus den Poren entfernt. Das kann zu hohen mechanischen Spannungen führen, die das Gel brechen lassen. Dies kann beispielsweise durch Senkung der Oberflächenspannung durch Zugabe eines Tensids oder durch überkritische Trocknung verhindert werden.<sup>[120]</sup> Der Trocknungsprozess kann in drei Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase wird das Lösungsmittel aus den Poren mit einem Durchmesser von  $> 20$  nm entfernt, was zur Schrumpfung des Gels führt. In dieser Phase

verdampfen etwa 87 % der Flüssigkeit. Im zweiten Schritt wird die Flüssigkeit durch Gradienten im Kapillardruck durch die Poren zur Oberfläche befördert, wo sie verdampft. Dadurch werden weitere 10 % des Lösungsmittels entfernt. In dieser Phase kann es bei trockenen Gelen mit einer Höhe von mehr als 80  $\mu\text{m}$  zu Rissen kommen. In der dritten Phase verdampfen die restlichen 3 % an Flüssigkeit in den Poren und gelangen durch Diffusion an die Oberfläche. Dieser Prozess kann bei hohen Temperaturen und reduzierten Drücken erfolgen, ohne dass das Gel bricht.<sup>[129]</sup>

6. Dehydrierung oder chemische Stabilisierung: Die Entfernung der M-OH Gruppen von der Oberfläche des Porennetzwerkes führt zu chemisch stabilen, ultraporösen Materialien. Die chemische Stabilisierung kann durch Reaktion mit chlorierten Metallalkoxiden erfolgen. Das freiwerdende HCl wird bei 400 - 800 °C aus dem Material ausgetrieben. Oberhalb von 400 °C wird zusätzlich das an den Partikeln gebundene Wasser irreversibel entfernt.<sup>[120]</sup>

7. Verdichtung: Das Ausheizen des Gels bei hohen Temperaturen (1000 - 1700 °C) führt zur Verdichtung des Materials, wodurch die Poren eliminiert werden und man ein Glas erhält.<sup>[120]</sup>

Für das in dieser Arbeit hergestellte Gel sind nur die Schritte 1 - 5 von Bedeutung. Eine chemische Stabilisierung beziehungsweise Verdichtung wurde nicht vorgenommen. Das eingesetzte Polyethylenglykol (PEG) bewirkt eine Phasenseparation und kann mit steigender PEG-Menge zu größeren Poren im Hybridmaterial (HM) führen.<sup>[130]</sup> Im folgenden Abschnitt soll ein möglicher Mechanismus für die Bildung der TNP in den synthetisierten  $\text{TiO}_2/\text{PEG}/\text{Seide-HM}$  erläutert werden.

### **2.3.1 Mechanismus der Bildung der $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel nach dem Sol-Gel-Verfahren**

Ein möglicher Mechanismus für die Bildung von  $\text{TiO}_2$ -Monolithen nach dem Sol-Gel-Verfahren wurde von Hasegawa et al. wie folgt beschrieben.<sup>[123],[130]</sup>

In dieser Arbeit werden Titanetra*is*opropoxid ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , TTIP) als Alkoxid, Ethylacetoacetat (EtAcAc) als Chelatligand und Ethanol (EtOH) als Lösungsmittel eingesetzt (siehe Kapitel 8.3). Dabei koordinieren ein oder zwei Moleküle EtAcAc über die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit den leeren d-Orbitalen des Titans im TTIP (Abbildung 3). Durch diesen ersten Schritt wird die anschließende Hydrolyse verlangsamt. Um eine weitere Verlangsamung zu erreichen, werden im zweiten Schritt zusätzlich zum Wasser auch Cl-Ionen hinzugefügt. Die nun folgende Hydrolyse des Titanalkoxides ist verknüpft mit einer

Polykondensation zwischen den einzelnen TTIP-EtAcAc-Komplexen (Abbildung 4). Die bereits reagierten Komplexe werden dadurch elektronenärmer, was sie für einen nukleophilen Angriff noch attraktiver macht. Die Cl<sup>-</sup>-Ionen koordinieren nun reversibel an die TTIP-EtAcAc-Komplexe, wodurch alle sechs Koordinationsstellen des Titans besetzt sind und der Komplex gegenüber dem 5-fach koordinierten Titankomplex weniger reaktiv ist. Da die Cl<sup>-</sup>-Ionen reversibel koordinieren und von einem zum nächsten Komplex wandern, verläuft die Hydrolyse und/oder Polykondensation langsamer ab, wodurch sich ein homogeneres Material bildet.

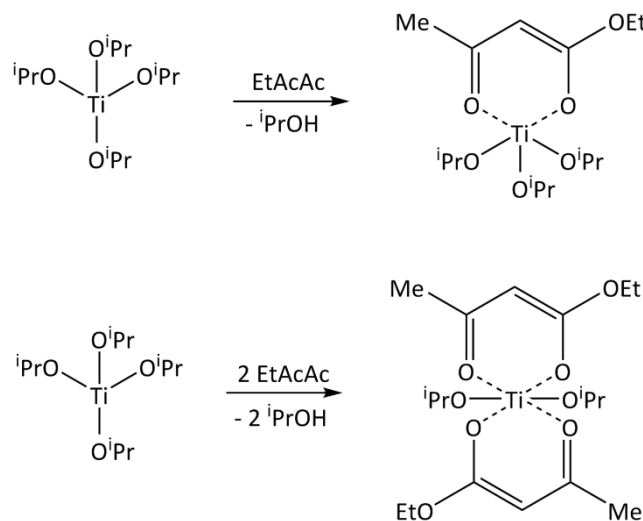


Abbildung 3: Komplexierung des TTIP durch EtAcAc nach Hasegawa et al.<sup>[123]</sup> Die gestrichelten Linien kennzeichnen die koordinativen Bindungen.

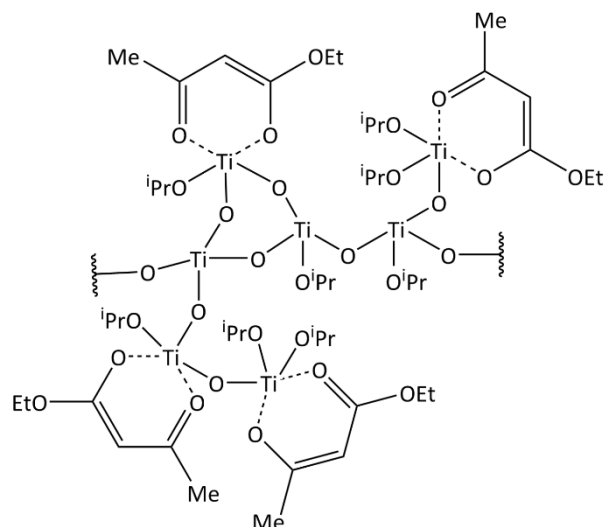


Abbildung 4: Hydrolyse und Polykondensation der TTIP-EtAcAc-Komplexe nach Hasegawa et al.<sup>[123]</sup> Die gestrichelten Linien kennzeichnen die koordinativen Bindungen.

## 2.4 Photokatalyse

In den letzten Jahrzehnten hat die Entwicklung von Photokatalysatoren zum Abbau von organischen und anorganischen Verunreinigungen im Wasser und in der Luft zugenommen.<sup>[10,13,20–23]</sup> Häufig wird die Aktivität des Katalysators am Beispiel von Methylenblau getestet.<sup>[1,75,131]</sup> Ein zweiter großer Anwendungsbereich der Photokatalyse, der aktuell im Fokus der Wissenschaft steht, ist die Wasserspaltung.<sup>[9–12]</sup>

Für beide Anwendungsgebiete sollte ein Photokatalysator idealerweise chemisch und biologisch inert, photokatalytisch aktiv, einfach zu produzieren und zu handhaben sein und darüber hinaus durch Sonnenlicht aktiviert werden können.<sup>[132,133]</sup> Neben Katalysatoren wie ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, ZnS und ZrO<sub>2</sub> ist TiO<sub>2</sub> der am weitesten verbreitete Photokatalysator. Grund dafür sind unter anderem die Bandlücke, die chemische Stabilität und die hohe photokatalytische Aktivität des TiO<sub>2</sub>. Darüber hinaus ist TiO<sub>2</sub> umweltfreundlich und relativ günstig.<sup>[1,90,133]</sup> Ein großer Nachteil ist, dass TiO<sub>2</sub> aufgrund seiner Bandlücke von etwa 3,2 eV kein sichtbares Licht absorbiert.<sup>[29]</sup> Ein weiteres Problem ist die schnelle Elektron-Loch-Paar-Rekombination, da die photokatalytischen Eigenschaften von der Lebensdauer der Elektron-Loch-Paare abhängen.<sup>[18,90]</sup> Um eine möglichst hohe Effizienz zu erreichen, werden die Titandioxid-Nanopartikel (TNP) je nach Anwendungsgebiet in ihrer Kristallphase,<sup>[32,33]</sup> Größe<sup>[34]</sup> und Form<sup>[35,36]</sup> variiert, mit Metallen<sup>[134–140]</sup> und/oder Nichtmetallen<sup>[141–147]</sup> dotiert oder mit einem Cokatalysator<sup>[18,34,37]</sup> kombiniert.<sup>[90]</sup>

In dieser Arbeit wurde ein Katalysator aus TNP und Seide entwickelt, der zum Teil mit AuNP modifiziert wurde. Des Weiteren wurden seine photokatalytischen Eigenschaften sowohl für die Wasserspaltung als auch für die Methylenblauoxidation untersucht. Die Mechanismen der photokatalytischen Wasserspaltung und der Methylenblauoxidation werden im Folgenden näher erläutert.

### 2.4.1 Die Bandlücke

Wie bereits erwähnt, ist die Größe der Bandlücke für die Aktivität eines Photokatalysators besonders wichtig.<sup>[16,29,44]</sup> Als Bandlücke wird die Energiedifferenz zwischen dem Maximum des Valenzbandes und dem Minimum des Leitungsbandes bezeichnet. Liegt das Minimum des Leitungsbandes direkt über dem Maximum des Valenzbandes, handelt es sich um eine direkte Bandlücke. Wenn das Minimum des

Leitungsbandes verschoben ist, besitzt das Material eine indirekte Bandlücke (Abbildung 5).<sup>[148]</sup>

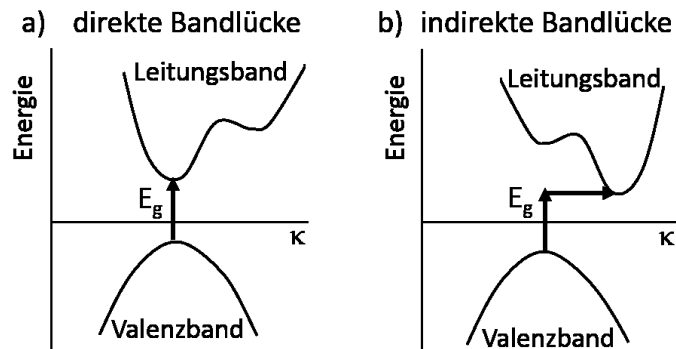


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer a) direkten und b) indirekten Bandlücke nach Kittel.<sup>[148]</sup>  $E_g$  ist die Bandlücke und  $\kappa$  ist der Wellenvektor.

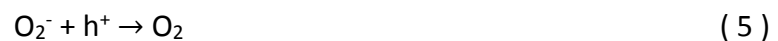
### 2.4.2 Photokatalytische Wasserspaltung

Seit der Entdeckung von Fujishima und Honda<sup>[16]</sup>, dass  $\text{TiO}_2$  in der Lage ist, Wasser photoelektrochemisch zu spalten, beschäftigen sich viele Arbeitsgruppen mit der Synthese effizienter Photokatalysatoren auf der Basis von  $\text{TiO}_2$ .<sup>[18,90,149–151]</sup> Am häufigsten werden Rutil oder Anatas verwendet, wobei Anatas eine höhere Aktivität besitzt.<sup>[151,152]</sup> Ziel ist es, die photokatalytische Aktivität zu steigern und die Anregungswellenlänge in den Bereich des sichtbaren Lichtes zu verschieben.<sup>[29,44]</sup> Für die Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff ist eine Energie von  $\Delta G = +237 \text{ kJ/mol}$  (umgerechnet  $1,23 \text{ eV}$ ) notwendig. Für die photokatalytische Wasserspaltung muss die Bandlücke daher größer als  $1,23 \text{ eV}$  sein. Um sichtbares Licht nutzen zu können, darf sie wiederum nicht größer als  $3,0 \text{ eV}$  ( $\approx 400 \text{ nm}$ ) sein.<sup>[9,16,18]</sup>

Zunächst soll der Mechanismus der photokatalytischen Wasserspaltung am TNP erläutert werden (siehe Abbildung 6). Trifft ein Photon mit einer Energie, die größer als die Bandlücke ist, auf das TNP, so wird ein Elektron ( $e^-$ ) vom Valenzband in das Leitungsband angeregt. Im Valenzband bleibt ein Elektronenloch ( $h^+$ ) zurück, woraus sich die Bezeichnung Elektron-Loch-Paar ableitet. Diese beiden Ladungsträger können dann zur Partikeloberfläche wandern und dort mit den adsorbierten Wassermolekülen reagieren. In Konkurrenz zu diesem Prozess kann es auch zu einer Rekombination des Elektron-Loch-Paares kommen, wodurch die photokatalytische Aktivität verringert wird.<sup>[10,90,151]</sup>

Der genaue Mechanismus der photokatalytischen Wasserspaltung ist umstritten. In der Literatur wird die Bildung unterschiedlicher Radikalspezies beschrieben.<sup>[42,149,151,153]</sup> Ein

möglicher Mechanismus ist in den Gleichungen 1 - 6 dargestellt. Zu Beginn wird das Elektron-Loch-Paar gebildet (Gleichung 1). Das adsorbierte Wasser wird anschließend vom Elektronenloch oxidiert (Gleichung 2). Die gebildeten Hydroxylradikale reagieren zu Wasserstoffperoxid (Gleichung 3), das von zwei weiteren Elektronenlöchern erst zu  $O_2^-$  (Gleichung 4) und schließlich zu  $O_2$  (Gleichung 5) umgesetzt wird. Die bei dieser Reaktion gebildeten Protonen werden dann vom photogenerierten Elektron zu Wasserstoff reduziert (Gleichung 6).<sup>[42,153]</sup>



Reine TNP erzeugen nur eine geringe Menge an  $H_2$  in reinem Wasser.<sup>[32,154]</sup> Das Hauptproblem ist die schnelle Elektron-Loch-Paar-Rekombination<sup>[155]</sup> aber auch die Rückreaktion von  $H_2$  und  $O_2$  zu  $H_2O$  verringert die Wasserstoffausbeute<sup>[18]</sup>. Eine Möglichkeit die Wasserstoffausbeute zu erhöhen, ist der Einsatz von Cokatalysatoren wie beispielsweise Gold, Silber oder Platin.<sup>[18]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz eines Elektronendonors als Opferreagenz. In diesem Fall wird entweder der Elektronendonator anstelle des Wassers von den photogenerierten Elektronenlöchern oxidiert<sup>[90,156]</sup> oder die bei der Oxidation des Wassers gebildeten Hydroxylradikale reagieren mit dem Elektronendonator<sup>[42]</sup>. Beide Mechanismen erhöhen die  $H_2$ -Ausbeute. Opferreagenzien (Elektronendonoren) können beispielsweise Alkohole, Ethylendiamintetraessigsäure,  $Na_2S$ ,  $I^-$  oder  $IO_3^-$  sein.<sup>[27,37,42,154,156-159]</sup>

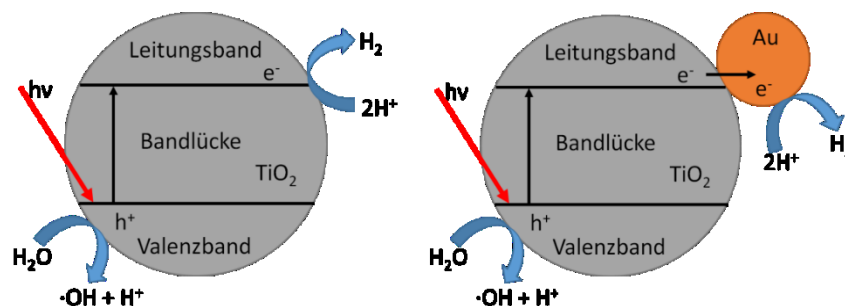
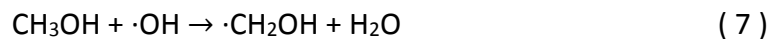
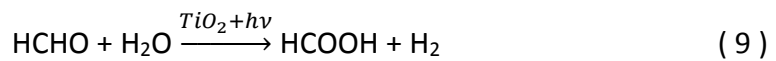


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Mechanismus der photokatalytischen Wasserspaltung im TNP (links) und im TNP mit AuNP als Cokatalysator (rechts) nach Liu et al.<sup>[42]</sup>

Wenn ein Cokatalysator (z.B. Goldnanopartikel, AuNP) an das TNP gebunden ist, so findet ein Elektronentransfer vom Leitungsband des TNP zum Fermilevel des AuNP statt (Abbildung 6). Das AuNP wirkt dann als Ladungsseparator und verhindert so die Rekombination des Elektron-Loch-Paares.<sup>[33,40,42]</sup> Ein möglicher Reaktionsweg der Wasserspaltung in Anwesenheit von Methanol als Opferreagenz ist in den Gleichungen 7 und 8 gezeigt. Nachdem analog zu den Gleichungen 1 und 2 das Hydroxylradikal gebildet wurde, oxidiert dieses das Methanol zu Formaldehyd.<sup>[18]</sup>



Der erzeugte Formaldehyd kann über Ameisensäure weiter zum  $\text{CO}_2$  oxidiert werden (Gleichungen 9 - 10).<sup>[18]</sup>



### 2.4.3 Abbau von Methyleneblau

Durch die Textilindustrie gelangen hohe Mengen an Farbstoff ins Abwasser. Seit der Einführung internationaler Umweltstandards im Jahr 1996 (ISO 14001) wurden diverse Systeme entwickelt, um die Farbstoffe aus dem Abwasser zu entfernen. Dazu zählen unter anderem die Adsorption, Oxidation mit Chlor oder Ozon, Flotation, elektrochemische Oxidation oder der Einsatz von Bakterien.<sup>[7]</sup> Die Nachteile dieser Methoden sind, dass entweder der Farbstoff nur konzentriert statt abgebaut wird oder dass der Abbau nicht vollständig ist. Dies führte zur Entwicklung von Photokatalysatoren, die die verschiedenen Farbstoffe sowie andere organische Verunreinigungen vollständig oxidieren können.<sup>[8]</sup> Auch für dieses Anwendungsgebiet gibt es effiziente Photokatalysatoren auf  $\text{TiO}_2$ -Basis.<sup>[1,8,160-162]</sup>

In dieser Arbeit wird die photokatalytische Aktivität zur Oxidation organischer Verbindungen am Beispiel von Methyleneblau (MB, Abbildung 7) untersucht.

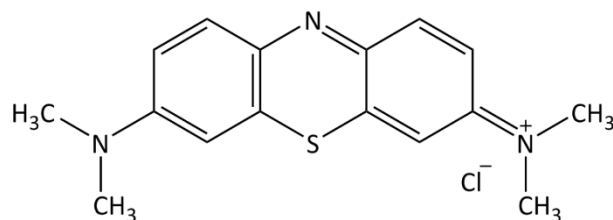
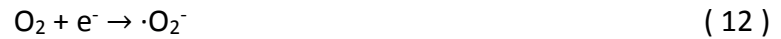
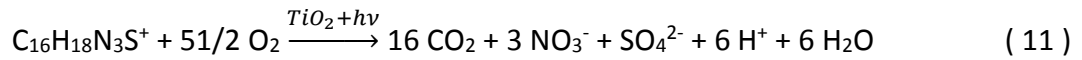


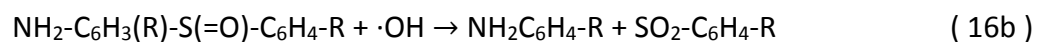
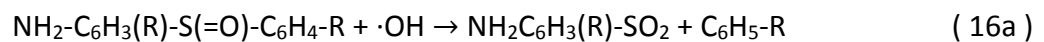
Abbildung 7: Strukturformel des Methyleneblaus.



Die Gesamtreaktion der stöchiometrischen Oxidation des MBs ist in Gleichung 11 dargestellt.<sup>[8]</sup> Der Mechanismus des MB-Abbaus wurde von Houas et al.<sup>[131]</sup> untersucht und wie folgt beschrieben. Der Abbau erfolgt primär über die bei der Photokatalyse gebildeten Hydroxylradikale ( $\cdot\text{OH}$ ) (Gleichungen 1 - 2, 12 - 15).



Die Hydroxylradikale können die C-S-C Gruppe im MB spalten, was vermutlich der erste Schritt im MB-Abbau ist. Nach einer zweiten Reaktion mit  $\cdot\text{OH}$  kommt es zur Spaltung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems in zwei separate Benzolringe mit den entsprechenden Resten. Die Spaltung kann an zwei Positionen im Molekül erfolgen (Gleichungen 16a und b).



Die anschließende Reaktion mit einem weiteren  $\cdot\text{OH}$  führt zur Bildung einer Sulfonsäuregruppe  $\text{R-SO}_3\text{H}$ . Nach der Reaktion mit einem vierten  $\cdot\text{OH}$  spaltet sich das Sulfation  $\text{SO}_4^{2-}$  als höchste Oxidationsstufe des Schwefels ab. Die bei der Spaltung des  $\pi$ -Elektronensystems gebildete Aminogruppe kann durch ein  $\cdot\text{OH}$  substituiert werden und das gebildete  $\cdot\text{NH}_2$  reagiert mit den Protonen zu  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4^+$  weiter und wird schließlich zum Nitrat oxidiert. Die Methylgruppen an den endständigen Aminogruppen werden nacheinander durch weitere Reaktionen mit  $\cdot\text{OH}$  vom Alkohol, über den Aldehyd und der Säure zum  $\text{CO}_2$  oxidiert (siehe Gleichungen 7 - 10).<sup>[131]</sup> Die zurückbleibende  $\text{-NH}_2$ -Gruppe wird schließlich zum Nitrat oxidiert.<sup>[131,163]</sup> Die Aromaten werden ebenfalls mit  $\cdot\text{OH}$  umgesetzt und über Phenolzwischenstufen zum  $\text{CO}_2$  oxidiert.<sup>[131]</sup>

Der Abbau des MBs kann durch UV/Vis-Spektroskopie über die Intensitätsabnahme der Absorptionsmaxima des MBs bei 246, 291 und 663 nm nachgewiesen und verfolgt werden.<sup>[1]</sup>

## 2.5 Elektronenmikroskopie

Mit der Elektronenmikroskopie können Materialien aus unterschiedlichen Forschungsbereichen wie beispielsweise Biologie, Materialwissenschaften, Geologie oder Nanotechnologie mit einer höheren Vergrößerung und höheren Auflösung als mit der

Lichtmikroskopie untersucht werden.<sup>[164]</sup> Da die Auflösung  $d$  von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängig ist, ergibt sich aus der Abbe-Gleichung unter Berücksichtigung des Rayleigh-Kriteriums nach Gleichung 17 für das Lichtmikroskop eine maximale Auflösung von  $\approx 200$  nm.<sup>[165,166]</sup>

$$d = \frac{0,61 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (17)$$

Der Term  $n \cdot \sin \alpha$  wird als numerische Apertur bezeichnet und setzt sich aus dem Brechungsindex  $n$  und dem Beugungswinkel  $\alpha$  zusammen.<sup>[165,166]</sup>

Die Entdeckung von Louis de Broglie, dass Elektronen einen Wellencharakter besitzen, und das Wissen, dass elektrische und magnetische Felder Elektronenstrahlen ablenken können, legten den Grundstein für die Elektronenmikroskopie. Um die Auflösung eines Elektronenmikroskops zu berechnen, muss zunächst die Wellenlänge des Elektrons ermittelt werden. Diese ist wiederum vom Planckschen Wirkungsquantum  $h$ , der Beschleunigungsspannung  $U_B$ , der Elementarladung  $e$  sowie der Masse des Elektrons  $m_0$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  abhängig.<sup>[166]</sup>

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{e \cdot U_B \left( 2 \cdot m_0 + \frac{e \cdot U_B}{c^2} \right)}} \quad (18)$$

Aus Gleichung 18 ergibt sich beispielsweise für ein Elektron bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV eine Wellenlänge von 1,97 pm. Setzt man diesen Wert in Gleichung 17 ein, ergibt sich eine theoretische Auflösung von 1,6 pm.<sup>[166]</sup> Tatsächlich ist die Auflösung neben der Beschleunigungsspannung auch von dem elektronenoptischen System, der Elektronenquelle und der Probenoberfläche abhängig und weicht daher vom theoretischen Wert ab. Mit guten Elektronenmikroskopen können Auflösungen von 0,1 nm erreicht werden.<sup>[167]</sup>

Die heute verwendeten Elektronenmikroskope lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Zum einen gibt es das Rasterelektronenmikroskop (englisch: scanning electron microscope, SEM), bei dem die Oberfläche einer Probe in einem Raster abgetastet wird. Zum anderen wird das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verwendet, bei dem der Elektronenstrahl durch die Probe durchgeht. Darüber hinaus gibt es auch Kombinationen aus SEM und TEM, die als Rastertransmissionselektronenmikroskope (englisch: scanning transmission electron microscope, STEM) bezeichnet werden. Das STEM kann zum einen wie ein TEM aufgebaut sein, das zusätzlich analog zum SEM ebenfalls Rasterspulen besitzt, um die Probe in einem Raster abtasten zu können. Oftmals werden auch Rückstreu- und/oder Sekundärelektronendetektoren sowie Detektoren für die energiedispersive

Röntgenstrahlung (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDXS) oberhalb der Probe eingebaut. Zum anderen kann das STEM auch wie ein SEM aufgebaut sein, das zusätzlich auch transmittierte Elektronen detektieren kann.<sup>[168]</sup>

Die Wechselwirkungen, die zwischen Primärelektronenstrahl und der Probe auftreten können, sind in Abbildung 8 dargestellt. Sie können grob in elastische und unelastische Streuung der eingestrahlten Elektronen unterschieden werden. Im TEM können darüber hinaus auch ungestreute Elektronen auftreten. Die Strahlung oberhalb der Probe ist charakteristisch für das SEM, die unterhalb der Probe für das TEM.

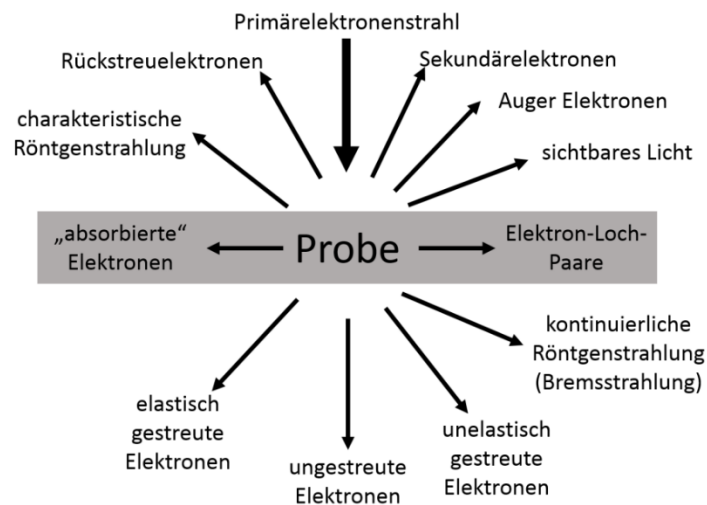


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Primärelektronenstrahl und der Probe im Elektronenmikroskop nach Williams und Carter.<sup>[169]</sup>

Die elastische Streuung beruht auf der Ablenkung des einfallenden Elektronenstrahls durch die Atomkerne der Probe oder durch Außenelektronen mit derselben Energie. Bei einer Ablenkung von mehr als  $90^\circ$  spricht man von Rückstreuelektronen (siehe Abbildung 9).<sup>[165]</sup>

Im SEM weisen die Rückstreuelektronen meistens eine Energie von 50 eV oder höher auf. Durch diese hohe Energie werden die Elektronen nicht von der Probe absorbiert und können als Rückstreuelektronen vom Detektor erfasst werden. Der Vorteil der Rückstreuelektronen liegt in der Möglichkeit, Elemente mit hoher Ordnungszahl von solchen mit geringer Ordnungszahl zu unterscheiden. Atome mit einer höheren Ordnungszahl besitzen mehr positive Ladungen im Kern, wodurch mehr Elektronen rückgestreut werden, was durch hellere Bereiche im Rückstreuelektronenbild zu erkennen ist.<sup>[165]</sup>

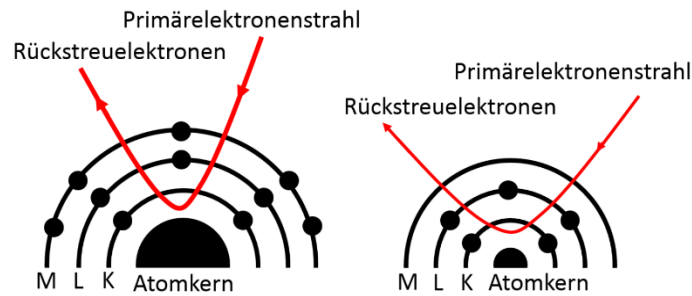


Abbildung 9: Vergleich der Bildung von Rückstreuerelektronen im SEM bei einem schweren Atom (links) und einem leichten Atom (rechts).

Im TEM lenken schwerere Atome den Primärelektronenstrahl ebenfalls stärker ab als leichte (siehe Abbildung 10). Dieser Bereich erscheint im Hellfeldmodus dunkler, was als Massenkонтраст bezeichnet wird. Ein anderer Effekt ist der Dickenkontrast, der dadurch zustande kommt, dass dickere Probenbereiche mehr Elektronen streuen als dünnere. Diese Bereiche erscheinen im TEM Bild ebenfalls dunkler. Beide Effekte werden als Massendickenkontrast zusammengefasst.<sup>[167]</sup> Bei orientierten kristallinen Proben können zusätzlich in Übereinstimmung mit der Bragg-Gleichung (Gleichung 21) die einzelnen Gitternetzebenen sichtbar werden.<sup>[164]</sup>

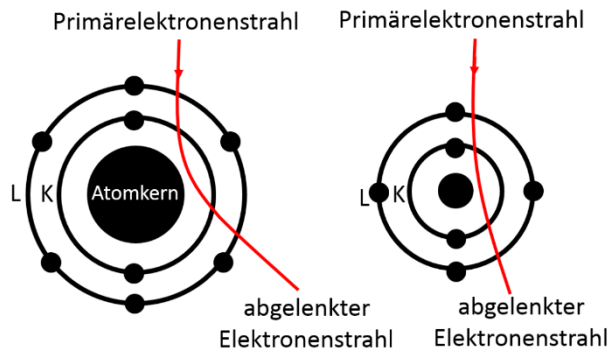


Abbildung 10: Vergleich der Ablenkung des Primärelektronenstrahlts im TEM an schweren Atomen (links) und leichten Atomen (rechts).

Bei der unelastischen Streuung kommt es zu einer direkten Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe, wobei Elektronen aus der Probe herausgeschlagen werden. Diese Elektronen werden als Sekundärelektronen bezeichnet. Die freien Plätze werden durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt, wodurch es zur Emission von elementcharakteristischer Röntgenstrahlung, Augerelektronen und sichtbarem Licht kommt.

Im SEM besitzen die Sekundärelektronen im Allgemeinen eine Energie von weniger als 50 eV und kommen primär aus einer Probentiefe von wenigen Nanometern. Über die

Sekundärelektronen lassen sich Oberflächentextur und Oberflächenrauigkeit visuell darstellen. Die Auflösung der Sekundärelektronen im SEM ist vom Gerät und Probenmaterial abhängig und kann bis zu 10 nm betragen.<sup>[165]</sup>

In analytischen TEMs können neben den Bildgebungsverfahren auch Elementanalysen durchgeführt werden.<sup>[164,168,169]</sup> Besonders verbreitet sind dabei die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS).<sup>[168,169]</sup>

In den folgenden Abschnitten werden die Probenpräparation und der Strahlengang im SEM und TEM näher erläutert.

### 2.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (englisch: scanning electron microscopy, SEM) ist besonders gut für die Untersuchung der Probenoberfläche geeignet und bedarf im Allgemeinen keiner aufwendigen Probenpräparation. Das erste SEM wurde bereits 1935 von Max Knoll entwickelt.<sup>[167]</sup>

Die zu vermessende Probe muss trocken und elektrisch leitend sein und darf sich im Elektronenstrahl nicht zersetzen oder ausgasen. Bei elektrisch nicht leitenden Proben wird die Leitfähigkeit durch Anwendung von Leitpasten, Leitfilmen oder Besputtern der Probe mit Kohlenstoff oder Metallen im Argonplasma erreicht. Pulverproben können suspendiert und anschließend auf eine leitfähige Folie auf dem Probenträger aufgetragen werden. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, kann die Probe untersucht werden. Feuchte Proben, bei denen das Trocknen zur Strukturveränderung führt, können in flüssigem Stickstoff eingefroren und über eine Kryokammer analysiert werden.<sup>[167]</sup> Eine zweite Möglichkeit ist die Nutzung eines Environmental-SEM, das die Analyse feuchter Proben erlaubt.<sup>[168]</sup>

Der Strahlengang in einem SEM ist in Abbildung 11 dargestellt. Die Messung findet im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Luftmolekülen zu vermeiden. Am oberen Ende des Mikroskops befindet sich die Elektronenquelle. Diese besteht meistens aus einer Wolframhaarnadelkathode, einem Lanthanhexaborideinkristall oder einer Feldemissionskathode. Die Unterschiede zwischen den Kathoden liegen neben dem Preis und der Lebensdauer in der benötigten Betriebstemperatur und der Energieverteilung der emittierten Elektronen. Der erzeugte Elektronenstrahl besitzt eine Energie zwischen 0,1 - 30 keV und wird zur Anode hin beschleunigt und über den Wehneltzylinder sowie über elektromagnetische Linsen fokussiert.<sup>[165,167]</sup> Der Elektronenstrahl wird im zweiten Schritt

durch elektromagnetische Kondensorlinsen zu einem schmalen Elektronenstrahl gebündelt. Die darunterliegende Kondensorblende lässt nur die fokussierten Strahlen durch und fängt die gestreuten Elektronen ab. Unterhalb der Kondensorblende wird der Elektronenstrahl wieder breiter und wird im dritten Schritt durch Objektivlinsen auf die Probe fokussiert.<sup>[165]</sup> Mit Ablenkspulen wird die Position des Elektronenstrahls in x- beziehungsweise y-Richtung verändert, so dass die Probenoberfläche Linie für Linie in einem Raster abgetastet werden kann.<sup>[168]</sup> Die durch die Wechselwirkungen mit der Probe erzeugten Strahlungen werden mit unterschiedlichen Detektoren, die oberhalb der Probe angebracht sind, analysiert.<sup>[165]</sup>

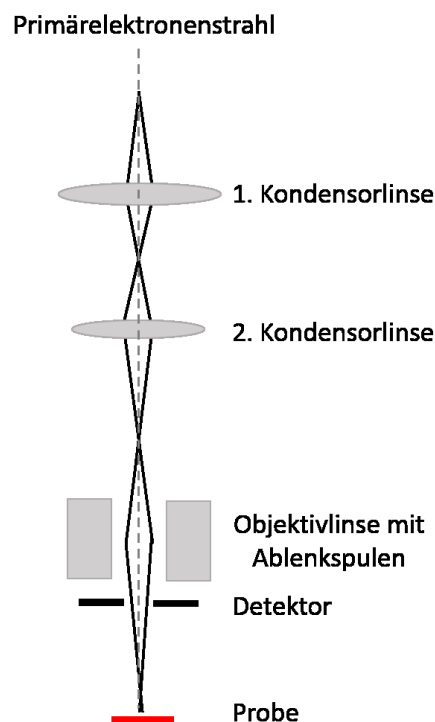


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem SEM adaptiert von Pfützner.<sup>[170]</sup> Die Elektronenquelle sowie der Wehneltzylinder sind nicht dargestellt.

### 2.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nutzt Elektronen mit einer hohen Energie, um morphologische, chemische und kristallographische Informationen über eine Probe zu erhalten.<sup>[164]</sup> Das erste TEM wurde bereits 1931 von Ernst Ruska entwickelt und existierte somit bereits vier Jahre vor dem ersten SEM.<sup>[167]</sup>

Ein wesentlicher Unterschied in der Probenanforderung gegenüber dem SEM liegt darin, dass die Proben für das TEM so dünn sein müssen, dass sie elektronentransparent sind. Die Probendicke ist dabei abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Probe

und von der Beschleunigungsspannung der Elektronen. Bei 100 kV kann zum Beispiel Aluminium noch bis zu einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$  vermessen werden. Standardmäßig wird jedoch eine Probendicke von  $\leq 100$  nm angestrebt.<sup>[167,169]</sup> Um dies zu erreichen, gibt es direkte und indirekte Präparationsmethoden.

Häufig werden direkte Präparationsmethoden wie die Suspensionspräparation oder Ultramikrotomie bevorzugt. Diese liefern strukturelle, chemische oder spektroskopische Informationen von den untersuchten Proben. Bei der Suspensionspräparation wird zum Beispiel eine Nanopartikelsuspension auf das Trägernetzchen aufgetragen. Nach vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels kann die Probe untersucht werden.

Deutlich aufwendiger ist die Präparation dickerer Proben. Hierbei wird die Probe zunächst in ein Polymerharz eingebettet und nach dem Aushärten zurechtgeschnitten. Anschließend werden mit einem Ultramikrotom etwa 100 - 150 nm dicke Schnitte abgenommen und auf das Trägernetzchen übertragen.

Als Probenträger dienen Trägernetzchen aus Metallen wie zum Beispiel Kupfer, Nickel oder Gold, mit einem Durchmesser von 3 mm. Je nach Art der Probe werden Netzchen mit unterschiedlicher Anzahl, Größe und Form an Maschen verwendet. Diese können zusätzlich noch mit Kohlenstoff oder einem dünnen Polymerfilm beschichtet werden, um die Leitfähigkeit zu erhöhen oder das Anhaften des Probenmaterials auf dem Netzchen zu gewährleisten. Bei der indirekten Präparation wird nicht das Material betrachtet, sondern ein Abdruck der Probe, der beispielsweise durch Beschichtung mit einem Kohlenstofffilm erzeugt wird.<sup>[167]</sup>

Der Strahlengang im TEM weicht etwas von dem beim SEM ab (Abbildung 12). Am oberen Ende befindet sich ebenfalls die Elektronenquelle, welche identisch zum SEM ist. Anders als beim SEM werden im TEM deutlich höhere Beschleunigungsspannungen von typischerweise bis zu 400 kV erreicht.<sup>[167,171]</sup> Anschließend wird der Elektronenstrahl durch die Kondensorlinse und -blende fokussiert und trifft auf die Probe, durch die ein Großteil der Elektronen transmittiert. Die nachfolgende Objektivlinse erzeugt das erste Zwischenbild und bestimmt maßgeblich die Auflösung des Endbildes. Daran schließen sich Zwischen- und Projektionslinsen an, die das Bild weiter vergrößern. Durch diesen Aufbau sind bis zu 1,5 millionenfache Vergrößerungen und Auflösungen von 0,1 nm möglich. Das Bild wird zum Schluss auf einem Phosphorschirm dargestellt oder kann über eine CCD-Kamera direkt auf den Computer übertragen werden.<sup>[164,167]</sup>

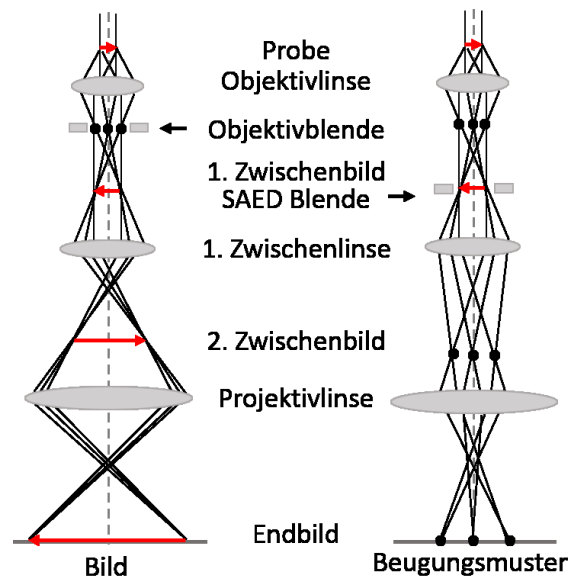


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Strahlengangs im TEM für den Abbildungsmodus (links) und das Beugungsmuster (rechts) nach Comparelli et al.<sup>[167]</sup>

Durch Variation der Blendenposition kann die Bildgebung in Hellfeld- und Dunkelfeldmodus unterteilt werden. Im Hellfeldmodus wird die Blende so gesetzt, dass nur die ungestreuten Elektronen durchgelassen werden (Abbildung 13). In diesem Modus werden Massendickenkontrast und Gitternetzebenen als dunklere Bereiche dargestellt.

Im Dunkelfeldmodus (Abbildung 13) werden nur gebeugte Elektronen durch die Objektivblende durchgelassen. Das erhaltene Bild liefert Informationen zu Ebenendefekten, Stapelfehlern oder Partikelgrößen.<sup>[167,169]</sup>

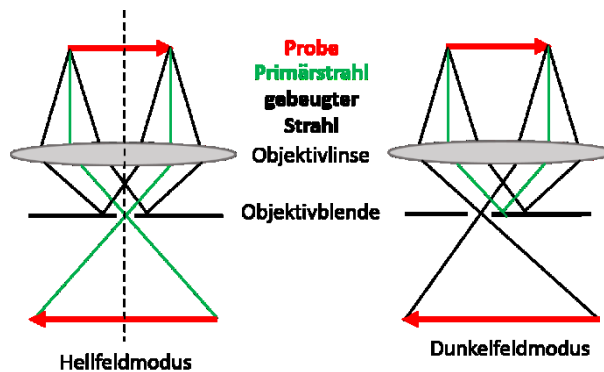


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Hellfeld- und Dunkelfeldmodus, adaptiert von Comparelli et al.<sup>[167]</sup>

Mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (englisch: high-resolution transmission electron microscope, HRTEM) ist es möglich, die Netzebenenabstände von kristallinen Materialien darzustellen. Diese Netzebenenabstände



sind charakteristisch für eine Verbindung und erlauben dadurch eine qualitative Analyse.<sup>[167,169]</sup> Ein HRTEM Bild ist ein Interferenzbild der transmittierten und gebeugten Strahlen (siehe Abbildung 12), mit dem sich unter anderem kristalline Defekte und unterschiedliche Kristallbereiche darstellen lassen.<sup>[167,171]</sup> Um diese Informationen abbilden zu können, werden üblicherweise Beschleunigungsspannungen von 200 - 400 kV angelegt.<sup>[171]</sup>

## 2.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDXS) ist eine Methode zur Elementanalyse durch charakteristische Röntgenstrahlung. Diese Analysemethode kann sowohl in das SEM als auch in das TEM implementiert werden.<sup>[167,168]</sup>

Der Mechanismus zur Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt. Trifft ein Elektronenstrahl auf eine Probe, so kann ein Elektron aus einer inneren Schale herausgeschlagen werden. Durch das Auffüllen des entstandenen Loches durch ein Elektron aus einer äußeren Schale kann die überschüssige Energie als Röntgenstrahlung emittiert werden.<sup>[165,167]</sup> Die dabei freiwerdende Energie ist charakteristisch für den Energieunterschied zwischen den beiden beteiligten Elektronenschalen und somit signifikant für jedes Atom, wodurch eine eindeutige Elementzuordnung möglich ist. Wird ein Elektron aus der K-Schale emittiert und ein Elektron aus der L-Schale nimmt diesen Platz ein, wird die freiwerdende Energie als  $K_{\alpha}$  Strahlung bezeichnet. Wird der freie Platz hingegen von einem Elektron aus der M-Schale besetzt, so handelt es sich um  $K_{\beta}$  Strahlung. Analog dazu werden Übergänge von  $M \rightarrow L$  als  $L_{\alpha}$  beziehungsweise  $N \rightarrow L$  als  $L_{\beta}$  bezeichnet und so weiter. Mit Ausnahme der K-Schale weisen die anderen Schalen weitere Unterniveaus auf, wobei die äußere den Index 1 bekommt und zur inneren Unterschale hin die Zahl ansteigt. In Abbildung 14 handelt es sich somit genauer um  $K_{\alpha 1}$  Strahlung. Da der Energieunterschied zwischen den Unterschalen sehr gering ist, kann in den meisten Spektren keine Unterteilung der Unterniveaus vorgenommen werden.<sup>[169]</sup>

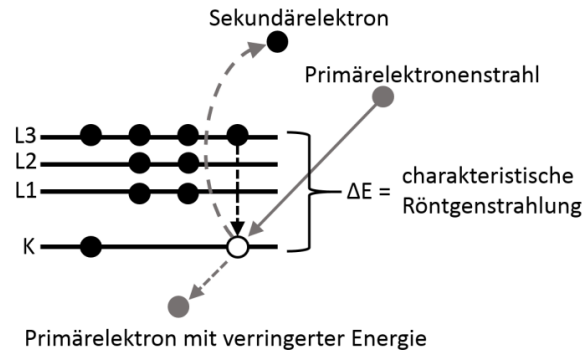


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung durch Wechselwirkung mit energiereichen Elektronen, adaptiert von Williams und Carter.<sup>[169]</sup>

Die charakteristischen Linien werden durch kontinuierliche Röntgenstrahlung, der so genannten Bremsstrahlung, überlagert. Sie entsteht, wenn ein Elektron durch das Coulombfeld eines Atomkerns abgebremst wird und in Folge dessen Röntgenstrahlung emittiert. Die Intensität der Bremsstrahlung ist durch die maximale Energie des Primärelektronenstrahls festgelegt und nicht durch die Atomspezies. Sie kann somit auch nicht zur Elementanalyse genutzt werden.<sup>[169]</sup>

Neben der Punktanalyse sind auch Element-Mappings möglich, die eine qualitative Elementverteilung über einen größeren Probenbereich darstellen. Neben der qualitativen Analyse ist durch Kalibrierung auf ein Referenzelement wie beispielsweise Kupfer bei gleichen Mikroskopeinstellungen auch eine quantitative Elementanalyse möglich. Diese erfolgt standardmäßig nur für kleine Probenbereiche und nicht im Mapping-Modus. Je nach Element können Genauigkeiten von bis zu 1 % erreicht werden. Besonders sensitiv ist EDXS für schwerere Elemente.<sup>[164,167]</sup>

### 2.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist eine oberflächensensitive Methode zur Analyse der atomaren und molekularen Materialzusammensetzung aus einer Probentiefe von maximal 10 nm.<sup>[172–174]</sup>

Der Grundstein für diese Methode wurde bereits 1887 von Heinrich Hertz<sup>[175]</sup> durch die Entdeckung des photoelektrischen Effektes gelegt. Aber erst in den 1960er Jahren gelang es Kai Siegbahn, ein Gerät zu bauen, um diesen Effekt analytisch nutzen zu können. Er nannte die Methode „Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse“.<sup>[172]</sup> Das Messprinzip beruht auf der Bestrahlung einer Probe mit monochromatischer energiereicher

Röntgenstrahlung im Hochvakuum.<sup>[174]</sup> Die gewählte Röntgenstrahlung muss dabei stark genug sein, um möglichst alle Elemente des Periodensystems ionisieren zu können. Die Energiebreite des Röntgenstrahls hingegen bestimmt maßgeblich die Auflösung des XP Spektrums.<sup>[172]</sup> Mit guten Spektrometern kann heute eine Auflösung von  $< 0,3$  eV erreicht werden.<sup>[173]</sup>

Wird eine Probe mit Röntgenstrahlen, häufig Aluminium  $K_{\alpha}$  und Magnesium  $K_{\alpha}$  Strahlung,<sup>[172]</sup> bestrahlt, so kann ein Elektron aus einer inneren Schale des Atoms herausgeschlagen werden. Dieses Elektron wird als Photoelektron bezeichnet. Gelangt es ohne Energieverlust zum Detektor, liefert es die charakteristischen Signale für die Elementzuordnung. Photoelektronen, die durch unelastische Streuung Energie verlieren, tragen zum Untergrundrauschen im Spektrum bei. Der freie Platz in der inneren Schale wird von einem Elektron aus einer äußeren Schale eingenommen. Dabei kann die überschüssige Energie analog zur EDXS unter anderem als Röntgenstrahlung oder Augerelektronen abgegeben werden. Die kinetische Energie des Photoelektrons  $KE$  ist von der Anregungsenergie  $h\nu$ , der Bindungsenergie  $BE$  des Elektrons im Atom sowie der Austrittsarbeit des Spektrometers  $\phi_{\text{Spektrometer}}$  abhängig und kann über Gleichung 19 berechnet werden.<sup>[172]</sup>

$$KE = h\nu - BE - \phi_{\text{Spektrometer}} \quad (19)$$

Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung kommt es zu einer Signalaufspaltung im XP Spektrum. Der erhaltene Gesamtdrehimpuls  $\vec{j}$  ergibt sich nach Gleichung 20 aus der Summe des Bahndrehimpulses  $\vec{l}$  und des Spindrehimpulses  $\vec{s}$ .

$$\vec{j} = |\vec{l} + \vec{s}| \quad (20)$$

Für s-Orbitale kann  $\vec{j}$  nur den Wert  $\frac{1}{2}$  annehmen, weshalb es in diesem Fall zu keiner Aufspaltung kommt. Bei Orbitalen mit  $l > 0$  ist jedoch eine Aufspaltung der Signale zu erkennen. In Tabelle 1 ist der Zusammenhang zwischen Hauptquantenzahl  $n$ , Nebenquantenzahl  $l$ , Spinquantenzahl  $s$  und Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j$  sowie die daraus resultierende Bezeichnung im XP Spektrum für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2, 3$  dargestellt.<sup>[172,173,176]</sup>

Tabelle 1: Überblick über die Nomenklatur der XPS Signale<sup>[172]</sup>

Quantenzahlen				Spektroskopische Bezeichnung
n	l	s	j	
1	0	+ ½	1/2	1s
2	0	+ ½	1/2	2s
2	1	- ½	1/2	2p <sub>1/2</sub>
2	1	+ ½	3/2	2p <sub>3/2</sub>
3	0	+ ½	1/2	3s
3	1	- ½	1/2	3p <sub>1/2</sub>
3	1	+ ½	3/2	3p <sub>3/2</sub>
3	2	- ½	3/2	3d <sub>3/2</sub>
3	2	+ ½	5/2	3d <sub>5/2</sub>

Die charakteristischen Bindungsenergien sind neben der Art des Atoms auch von seiner Oxidationszahl sowie den Bindungspartnern abhängig. Die Energieunterschiede betragen dabei nur wenige Elektronenvolt, was zur Überlagerung der Peaks führt, wenn in einer Probe ein Element in mehreren Oxidationsstufen vorkommt. Die Zuordnung der einzelnen Oxidationsstufen erfolgt über eine Kurvenanpassung. Unter den experimentellen Kurvenverlauf werden die Kurven möglicher Oxidationsstufen gelegt und solange in der Position, Intensität und Breite variiert, bis die Anpassung bestmöglich mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Dieses Verfahren erfordert viel spektroskopisches und chemisches Wissen des Anwenders.<sup>[172]</sup>

Neben der qualitativen Elementzuordnung aus der Signallage kann aus dem Integral auch der quantitative Anteil des jeweiligen Elements in der Probe berechnet werden. Mit ausgewählten Geräten, wie dem K-Alpha+ XP Spektrometer, an dem die Messungen in dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist es darüber hinaus möglich, die Probe durch Beschuss mit Ionen schichtweise abzutragen. Häufig werden dafür positiv geladene Argonionen genutzt. Dieses schichtweise Abtragen der Probe erlaubt eine Analyse auch aus tieferen Probenbereichen als 10 nm. Die Abtragungsrate ist von der Probe und der Energie der Argonionen abhängig.<sup>[172,173]</sup>

## 2.8 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (X-ray powder diffraction, XRD) ist eine Methode zur Charakterisierung der kristallinen Komponenten in Pulverproben. Dabei erfolgt nicht nur eine elementare sondern auch eine morphologische Zuordnung.<sup>[177]</sup>

Der Grundstein für diese Methode wurde 1895 durch die Entdeckung der Röntgenstrahlen von Wilhelm Conrad Röntgen gelegt. Infolge dessen entwickelte Max von Laue 1912 die Theorie zur Erklärung der Röntgenstreuung.<sup>[178]</sup> Da die Röntgenstrahlung eine Wellenlänge  $\lambda$  ähnlich der von chemischen Bindungen besitzt, kann ein Kristall als Beugungsgitter dienen.<sup>[178]</sup>

Die Röntgenpulverdiffraktometrie beruht auf der Streuung von Röntgenstrahlen an Netzebenen in Kristallen. Kristalle bestehen aus einer dreidimensionalen Anordnung von Atomen, die sich in allen drei Raumrichtungen wiederholt. Die kleinste Wiederholeinheit wird als Elementarzelle bezeichnet. Die Abstände und Winkel zwischen den Atomen in der Elementarzelle sind dabei charakteristisch für jede Verbindung.<sup>[178]</sup> Durch Wiederholung der Elementarzelle in den drei Raumrichtungen wird ein Translationsgitter aufgespannt. Alle Atome, die dadurch in einer Ebene liegen, spannen eine Netzebene auf, die durch die Millerschen Indizes  $[hkl]$  beschrieben wird.<sup>[179,180]</sup> Trifft ein Röntgenstrahl auf ein Kristallgitter, so wird dieser an den Netzebenen gebeugt. Damit die gebeugten Strahlen ein Signal liefern können, müssen sie positiv miteinander interferieren und dürfen sich nicht gegenseitig auslöschen. Dafür muss zum einen der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel sein und zum anderen muss der Winkel  $\theta$  die Bragg-Gleichung (Gleichung 21) erfüllen.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (21)$$

Diese besagt, dass der Gangunterschied  $2d \sin \theta$  zwischen zwei Röntgenstrahlen, die an zwei unterschiedlichen Netzebenen mit dem Abstand  $d$  gebeugt werden, nur ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  betragen darf (Abbildung 15).<sup>[179]</sup> Es ist zu erkennen, dass der zweite Röntgenstrahl DE einen um JE und EK längeren Weg zurücklegt als der erste Röntgenstrahl AB. Konstruktive Interferenz liegt nur dann vor, wenn JE+EK ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Diese Bedingung wird gemäß der Bragg-Gleichung nur für ganz bestimmte Winkel  $\theta$  erfüllt.<sup>[180]</sup>

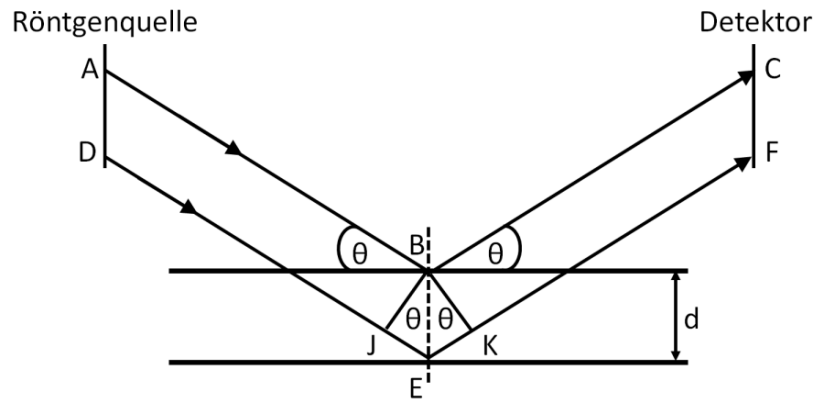


Abbildung 15: Darstellung der Bragg-Reflektion nach Clearfield und Massa.<sup>[178,179]</sup>

Ein Röntgenpulverdiffraktometer besteht im Wesentlichen aus fünf Teilen. Am Anfang befindet sich die Röntgenquelle, die meistens  $\text{Cu K}\alpha$  Strahlung emittiert. Um einen nahezu monochromatischen Röntgenstrahl zu erhalten, wird dieser in der ersten optischen Einheit gebündelt und auf die fein gemörserte Probe fokussiert. Nachdem der Röntgenstrahl an der Probe gebeugt wurde, durchläuft er die zweite optische Einheit. In dieser wird er ebenfalls wieder gebündelt, bevor er dann auf den Detektor trifft. Um die nach dem Bragg-Gesetz erforderliche Winkelabhängigkeit zu erreichen, wird der Winkel zwischen Detektor und der Probe und/oder der Röntgenquelle während der Messung variiert. In den erhaltenen Diffraktogrammen wird die Intensität gegen den Winkel  $2\theta$  graphisch aufgetragen. Die Anwesenheit von Reflexen zeigt, dass kristalline Bestandteile in der Probe vorhanden sind. Ein hoher und breiter Untergrund hingegen zeigt das Vorhandensein von amorphen Bestandteilen in der Probe an. Mittels XRD können kristalline Phasen mit einem Gewichtsprozent von 0,1 - 1,0 % in einer Probe neben anderen kristallinen oder amorphen Komponenten detektiert werden. Die erhaltene Reflexlage dient durch Vergleich mit Datenbanken der Zuordnung zu einer bestimmten Kristallphase. Das Integral kann Aufschluss über die quantitativen Verhältnisse zwischen den einzelnen Bestandteilen geben.<sup>[177]</sup> Die Form des Reflexes wiederum liefert Informationen zu Kristallitgrößen oder zu Materialdefekten.<sup>[177,181]</sup>

### 2.9 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Sowohl die Infrarot- als auch die Ramanspektroskopie lassen sich unter dem Begriff der Schwingungsspektroskopie zusammenfassen und werden zur Strukturaufklärung vorrangig organischer Moleküle eingesetzt.<sup>[176,182]</sup>

Mit der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) lassen sich Verbindungen analysieren, bei denen während der Schwingung durch Energieaufnahme eine Änderung des Dipolmomentes auftritt. Im Gegensatz dazu lassen sich Moleküle, bei denen sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung ändert, mittels Ramanspektroskopie nachweisen. Daher werden diese beiden Methoden oft komplementär verwendet.<sup>[182]</sup>

Die IR-Spektroskopie wird standardmäßig im Bereich von 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  durchgeführt.<sup>[183]</sup> Trifft elektromagnetische Strahlung auf ein Molekül, so fängt dieses an zu schwingen. Führt diese Schwingung zur Änderung der Bindungslänge, wird sie als Valenzschwingung bezeichnet. Eine Änderung des Bindungswinkels führt zu Deformationsschwingungen. Diese können wiederum symmetrisch oder asymmetrisch sein. Aufgrund der Vielzahl auftretender Schwingungen beschränkt man sich meistens auf die Analyse auftretender charakteristischer Gruppenschwingungen.<sup>[176]</sup> Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgt heute standardmäßig über eine Fouriertransformation.

Je nach Probenmaterial unterscheiden sich die Aufnahmetechniken. Eine Möglichkeit ist die Transmission, wobei die pulverisierte Probe (1 - 2 %) mit KBr vermischt, zu einer Tablette gepresst und dann vermessen wird. Bei der Nujol-Methode wird das Pulver in einem Mineralöl (Nujol) suspendiert, zwischen zwei Platten aufgetragen, zusammengepresst und ebenfalls in Transmission vermessen. Diese Methode ist besonders für hygroskopische Proben geeignet.

Neben der Transmission kann die Probe auch über abgeschwächte Totalreflektion (englisch: attenuated total reflection, ATR) vermessen werden. Dazu wird die zu untersuchende Probe auf ein Prisma (z.B. Diamant, ZnSe, Ge, Si) aufgetragen und von unten mit Laserlicht bestrahlt. Ein Teil des auf die Probe treffenden Lichtes wird absorbiert und die abgeschwächte Reflektion des Laserstrahls detektiert. Die absorbierten Wellenlängen können dann charakteristischen Molekülschwingungen zugeordnet werden.<sup>[182]</sup>

Die Ramanspektroskopie beruht auf dem Ramaneffekt, der 1928 von Sir Chandrasekhara Venkata Raman entdeckt und nach ihm benannt wurde. Er fand heraus, dass wenn man eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt, es neben der elastischen Streuung (Rayleigh Streuung) auch zu einer unelastischen Streuung kommt, die eine abweichende Energie aufweist. Diese Energiedifferenz wird durch vibrierende Moleküle oder durch Phononenschwingungen in Festkörpern hervorgerufen. Signale mit einer geringeren Energie als der Rayleigh Streuung werden als Stokes Linien, die mit höherer

Energie als Antistokes Linien bezeichnet (siehe Abbildung 16). Ein Nachteil der Ramanspektroskopie ist die geringe Intensität der Stokes und Antistokes Linien. Nur etwa eins von  $10^7$  Photonen wird unelastisch gestreut, wohingegen die restlichen Photonen zur Rayleigh Streuung oder Lumineszenz beitragen. Dieses Problem konnte zum einen durch die Entwicklung der Lasertechnik minimiert werden. Zum anderen erhöhen besondere Messtechniken wie die oberflächenverstärkte Ramanstreuung die Intensität der unelastisch gestreuten Strahlung.<sup>[182,184,185]</sup>

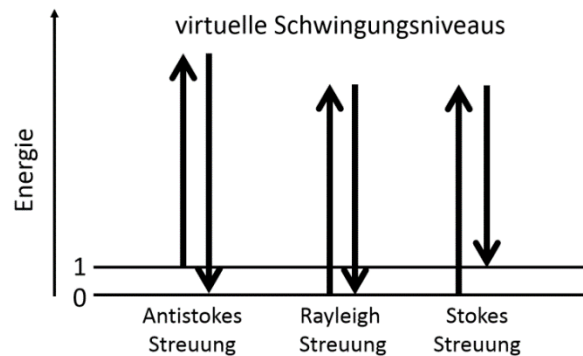


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Rayleigh Streuung sowie der Stokes und Antistokes Streuung, adaptiert von Bechmann und Larkin.<sup>[176,186]</sup>

Die oberflächenverstärkte Ramanstreuung (englisch: surface-enhanced Raman scattering, SERS) ist ein Effekt, der bei Molekülen in Nachbarschaft von Metalloberflächen auftritt. Die höchste Verstärkung wird bei Nanopartikeln (NP) aus Silber, Gold oder Kupfer erreicht.<sup>[185]</sup> Neben der Art des Metalls spielt auch die Form, Größe und Oberflächenrauigkeit der NP sowie der Abstand zwischen den NP eine entscheidende Rolle.<sup>[187,188]</sup>

Der SERS-Effekt beruht auf chemischer und elektromagnetischer Verstärkung. Die chemische Verstärkung tritt nur bei Chemisorption zwischen Analytmolekül und Metall-NP auf und beruht auf dem Charge-Transfer-Effekt. Dieser besagt, dass Elektronen vom Metall auf das Analytmolekül übertragen werden können und umgekehrt.<sup>[189,190]</sup> Eine Verstärkung tritt auf, wenn die eingestrahlte Energie des Laserstrahls mit der Energiedifferenz zwischen dem Leitungsband des Metalls und dem Molekülorbital des Analyten übereinstimmt.<sup>[185,189]</sup> Dieser Effekt wirkt demzufolge nur auf die direkt gebundenen Moleküle und besitzt einen mittleren Verstärkungsfaktor von 100.<sup>[189,190]</sup> Der zweite Verstärkungsmechanismus ist die elektromagnetische Verstärkung. Sie entsteht, wenn die eingestrahlte Laserenergie mit der Energie der Elektronen im Leitungsband übereinstimmt. Die Resonanzfrequenz der



Leitungselektronen ist dabei von der Größe, Form, Rauigkeit und Art des Metalls des NP abhängig.<sup>[190]</sup> Bei Resonanzanregung induziert ein eingestrahler Lichtstrahl ein oszillierendes Dipolmoment in dem Metall-NP, welches daraufhin Licht in derselben Wellenlänge der Frequenz des Dipolmomentes streut oder reemittiert.<sup>[187,189,190]</sup> Diese Art der Resonanz wird als dipolare lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) bezeichnet.<sup>[187]</sup>

Wenn sich nun ein Molekül in der Nähe eines Metall-NP befindet, werden diese dem erzeugten, viel stärkeren elektromagnetischen Feld ausgesetzt, was zu einer Intensitätsverstärkung der Ramanbanden führt. Diese Art der Verstärkung weist einen mittleren Verstärkungsfaktor von  $\geq 10\,000$  und eine deutlich höhere Reichweite als die chemische Verstärkung auf.<sup>[190]</sup> Die so erzeugten SERS-Spektren weichen oft von den konventionellen Ramanspektren ab. Durch die Adsorption an der Metalloberfläche ändern sich die Energien der Vibrationsschwingungen der Moleküle, was zu einer Veränderung der Banden im Ramanspektrum führen kann. Neben der Zunahme der Bandenintensität wird auch ein Intensitätsanstieg des Untergrundes beobachtet.<sup>[185]</sup> Die Distanzabhängigkeit der SERS-Intensität  $I_{\text{SERS}}$  beträgt  $I_{\text{SERS}} = 1/(r+d)^{12}$ , wobei  $r$  der Radius des Metall-NP und  $d$  der Abstand zwischen Molekül und Metalloberfläche ist.<sup>[191]</sup>

## 2.10 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Substanz während eines Temperaturprogramms detektiert. Die jeweilige Massenänderung beruht auf physikalischen oder chemischen Vorgängen.<sup>[192]</sup>

Die Detektion des Massenunterschiedes erfolgt über eine Thermowaage. Diese funktioniert ähnlich wie eine Balkenwaage. Auf der einen Seite befindet sich der Probeniegel, der im elektrischen Ofen aufgeheizt wird, und auf der anderen Seite ist ein Gegengewicht angebracht. Die Probeniegel bestehen in der Regel aus Platin oder gesintertem Aluminiumoxid.<sup>[192–194]</sup>

Wenn sich die Masse der Probe ändert, dann befindet sich der Balken der Waage nicht mehr im Gleichgewicht. Diese Änderung wird über ein System aus einer Lampe und einer Photozelle detektiert. Die elektromagnetischen Spulen der Thermowaage bringen daraufhin den Balken wieder ins Gleichgewicht. Die dafür benötigte Stromstärke wird vom Computer aufgezeichnet und ist proportional zu der Massenänderung.<sup>[192–194]</sup> Die Messung kann unter Vakuum oder einem Gas wie beispielsweise Luft, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar oder He erfolgen.<sup>[193,195]</sup> Bei

einigen Geräten sind direkt an die TGA weitere Analysegeräte wie beispielsweise ein Massenspektrometer, Gaschromatograph oder IR-Spektrometer angeschlossen, um die aus der Probe freigesetzten flüchtigen Stoffe zu analysieren.<sup>[194,196]</sup> In den erhaltenen TG-Kurven wird die Masse in % gegen die Temperatur graphisch aufgetragen. Die Anfangsmasse beträgt dabei 100 %. Die erhaltenen Massenverluststufen sind charakteristisch für eine Verbindung und können somit Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe liefern.<sup>[192]</sup>

### 2.11 Poröse Materialien

Die meisten Materialien sind porös oder besitzen zumindest eine raue Oberfläche.<sup>[197,198]</sup> Die Porosität ergibt sich aus dem Verhältnis von Porenvolumen zum Gesamtvolumen eines Feststoffes.<sup>[198]</sup>

Poröse Materialien wie Steinkohle, Aktivkohle oder Zeolite sind seit vielen Jahren bekannt.<sup>[199,200]</sup> Ihre Eigenschaften und Verwendungszwecke sind stark von der Art und Größe ihrer Poren abhängig.<sup>[200]</sup> Als Pore bezeichnet man eine Vertiefung in der Oberfläche eines Feststoffes, deren Durchmesser kleiner ist als die Eindringtiefe in das Material. Poren werden hinsichtlich ihrer Größe in Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2 - 50 nm) und Makroporen (> 50 nm) unterteilt.

Unabhängig von ihrer Größe unterscheiden sich Poren auch in ihrer Form. In Abbildung 17 sind die wichtigsten Porentypen schematisch dargestellt. Diese können in Bezug auf ihre Wechselwirkung mit der umgebenden Gasphase als geschlossene (a) oder offene Poren (b - f) klassifiziert werden. Offene Poren können weiterhin in blinde (f,b) und durchgehende Poren (e) unterteilt werden oder hinsichtlich ihrer Form in zylindrische (c,f), tintenfassförmige (b) oder trichterförmige (d) Poren eingeordnet werden. Im Falle von (g) handelt es sich nur um Oberflächenrauigkeit, da der Durchmesser größer ist als die Eindringtiefe.<sup>[198]</sup>

Für die Nutzung poröser Materialien in den unterschiedlichen Anwendungsbereichen ist es wichtig, die spezifische Oberfläche und die Porengrößen zu kennen. Neben elektronenmikroskopischen Verfahren, Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung haben sich besonders die Gasadsorption und die Quecksilberporosimetrie, die im Folgenden erläutert werden, als zuverlässige Methoden etabliert.<sup>[199]</sup>

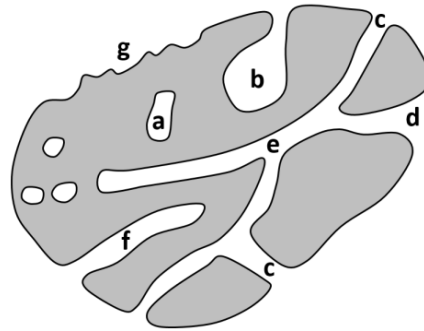


Abbildung 17: Schematische Darstellung eines porösen Materials nach Rouquero<sup>[198]</sup>. (a) geschlossene, (b - f) offene Poren, (f,b) blinde Poren, (e) durchgehende Poren, (c,f) zylindrische, (b) tintenfassförmige, (d) trichterförmige Poren, (g) Oberflächenrauigkeit.

### 2.11.1 Gasadsorption

Die Gasadsorption ist ein Analyseverfahren für poröse Materialien, das auf der Adsorption von Gasen an festen Oberflächen basiert. Mit ihr lassen sich Poren von 0,35 nm bis über 100 nm analysieren. Somit ist diese Methode besonders für die Analyse von Mikro- und Mesoporen geeignet und deckt zudem auch einen kleinen Bereich der Makroporen mit ab. Des Weiteren können die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung bestimmt werden.<sup>[197]</sup> Als Adsorptiv (freies Gas) können Gase wie Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Krypton, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Schwefeldioxid, Methan oder Butan verwendet werden.<sup>[197,198,201–204]</sup> Die Wahl des Adsorptivs hängt primär von der chemischen Beschaffenheit der Probe und von den zu messenden Porengrößen ab.<sup>[203,205]</sup>

Generell kann die Adsorption eines Gases in Chemisorption und Physisorption unterschieden werden. Die Chemisorption basiert auf chemischen Bindungen zwischen dem Adsorbens (feste Phase) und dem Adsorbat (adsorbiertes Gas).<sup>[198]</sup> Aufgrund der Ausbildung von chemischen Bindungen kann nur eine Monolage gebildet werden, wobei die Gasmoleküle an bestimmten Stellen an der Oberfläche gebunden sind und im Vergleich zur Physisorption nicht frei wandern können. In diesem Fall kann keine genaue Aussage über die Porengröße im Material getroffen werden. Die Physisorption hingegen ist reversibel und basiert auf zwischenmolekularen Kräften wie beispielsweise Van der Waals oder London-Kräften. Bei dieser Form der Adsorption sind keine spezifischen Bindungsstellen notwendig. Hierbei kommt es zur Ausbildung von Multilagen, wodurch die Poren komplett gefüllt werden können und somit eine Bestimmung der Porengrößen und spezifischen Oberfläche ermöglicht wird.<sup>[197]</sup>

Die Aufnahme der Sorptionsisothermen kann über eine volumetrische oder gravimetrische Methode erfolgen. Die Messung der Stickstoffsorption bei 77 K erfolgt üblicherweise mit der volumetrischen Methode, wohingegen die gravimetrische Methode bei Messungen nahe Raumtemperatur bevorzugt wird. In dieser Arbeit wurden die Messungen bei 77 K nach der volumetrischen Methode durchgeführt, weshalb diese hier kurz erläutert werden soll. Die getrocknete und gemörserte Probe wird in das Probengefäß eingefüllt und zunächst unter Vakuum ausgeheizt, um sämtliche Gas- und Lösungsmittelreste aus den Poren zu entfernen. Danach wird mit einem nicht adsorbierenden Gas, meistens Helium, das Totvolumen des Probengefäßes mit der Probe bestimmt.

Für die Messung wird eine definierte Menge Stickstoff bei 77 K in das Probengefäß gefüllt. Der Stickstoff adsorbiert an der Oberfläche der Probe und dringt in die Poren ein, wodurch der Druck abfällt. Hat sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption der Stickstoffmoleküle eingestellt, wird der so genannte Gleichgewichtsdruck  $p$  gemessen. Anschließend wird erneut ein definiertes Gasvolumen hinzugegeben und ebenfalls der Gleichgewichtsdruck gemessen. Dieser Vorgang wird punktweise fortgeführt, bis der relative Druck  $p/p_0$  nahezu eins ist, wobei  $p_0$  der Sättigungsdruck des Adsorptives bei 77 K ist. Durch schrittweises Entfernen definierter Stickstoffvolumina wird die Desorptionsisotherme erhalten.<sup>[198,204,205]</sup>

Nach erfolgter Messung wird das adsorbierte Gasvolumen  $V_a$  gegen den relativen Druck  $p/p_0$  graphisch aufgetragen. Die erhaltenen Graphen werden als Isothermen bezeichnet. Der Kurvenverlauf und eventuell auftretende Hysteresen werden nach IUPAC<sup>[204,205]</sup> in VI Isothermen- und 5 Hysteresetypen unterschieden und geben Auskunft über die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat und über die enthaltenen Porengrößen (siehe Abbildung 18).

Die beiden reversiblen Typ I Isothermen charakterisieren ein mikroporöses System mit einer relativ kleinen externen Oberfläche. Der Porendurchmesser liegt bei der Typ I(a) Isotherme bei  $< 1$  nm und bei der Typ I(b) Isotherme bei  $\leq 2,5$  nm. Die reversible Typ II Isotherme spiegelt die Physisorption an einem nichtporösen oder makroporösen Feststoff wider. Die Typ III Isotherme ist ebenfalls reversibel und zeigt schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat, die charakteristisch für ein makroporöses oder nicht poröses System sind. Die Typ IV Isothermen treten bei mesoporösen Materialien auf. Die Typ

IV(a) Isotherme bildet aufgrund von Kapillarkondensation Hysteresen aus, die bei Stickstoffsorptionsmessungen bei 77 K bei einem Porendurchmesser von  $> 4$  nm auftreten. Im Gegensatz dazu ist die Typ IV(b) Isotherme reversibel und zeigt keine Hysteresen. Sie repräsentiert mesoporöse Systeme mit einem Porendurchmesser von  $< 4$  nm. Die Typ V Isotherme zeigt zu Beginn einen ähnlichen Verlauf wie die Typ III Isotherme und beruht somit ebenfalls auf einer schwachen Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat. Bei höheren relativen Drücken kommt es zur Füllung der Poren. Die Typ V Isotherme wird beispielsweise bei der Wasseradsorption an hydrophoben mikro- und mesoporösen Systemen beobachtet. Die reversible Typ VI Isotherme ist repräsentativ für die schichtweise Adsorption an einer homogenen nichtporösen Oberfläche.<sup>[204,205]</sup>

Neben den Isothermen sind in Abbildung 18 auch die am häufigsten auftretenden Hysteresetypen dargestellt. Die Typ H1 Hysterese tritt bei Mesoporen mit einer schmalen Größenverteilung auf. Bei der Typ H2 Hysterese liegen komplexere Porenstrukturen vor, wodurch auch Netzwerkeffekte eine wichtige Rolle spielen. Sie tritt häufig bei Tintenfassporen auf. Der steile Abfall in der Desorptionskurve ist charakteristisch für Typ H2(a) Hysteresen, die durch Porenblockierung von eng verteilten Durchmessern der Porenöffnungen wie beispielsweise in Kieselgelen auftreten. Die Typ H2(b) Hysterese kennzeichnet eine größere Verteilung der Porenöffnungsdurchmesser. Das Vorhandensein von Aggregaten plattenförmiger Partikel, die zu Schlitzporen führen, spiegelt die Typ H3 Hysterese wider. Die Ähnlichkeit der Typ H4 Hysterese zur Typ I Isotherme zeigt, dass Mikroporen vorliegen. Die ungewöhnliche Form der Typ H5 Hysterese kommt durch die unterschiedlichen Porenstrukturen mit offenen und partiell blockierten Mesoporen zustande.<sup>[204,205]</sup>

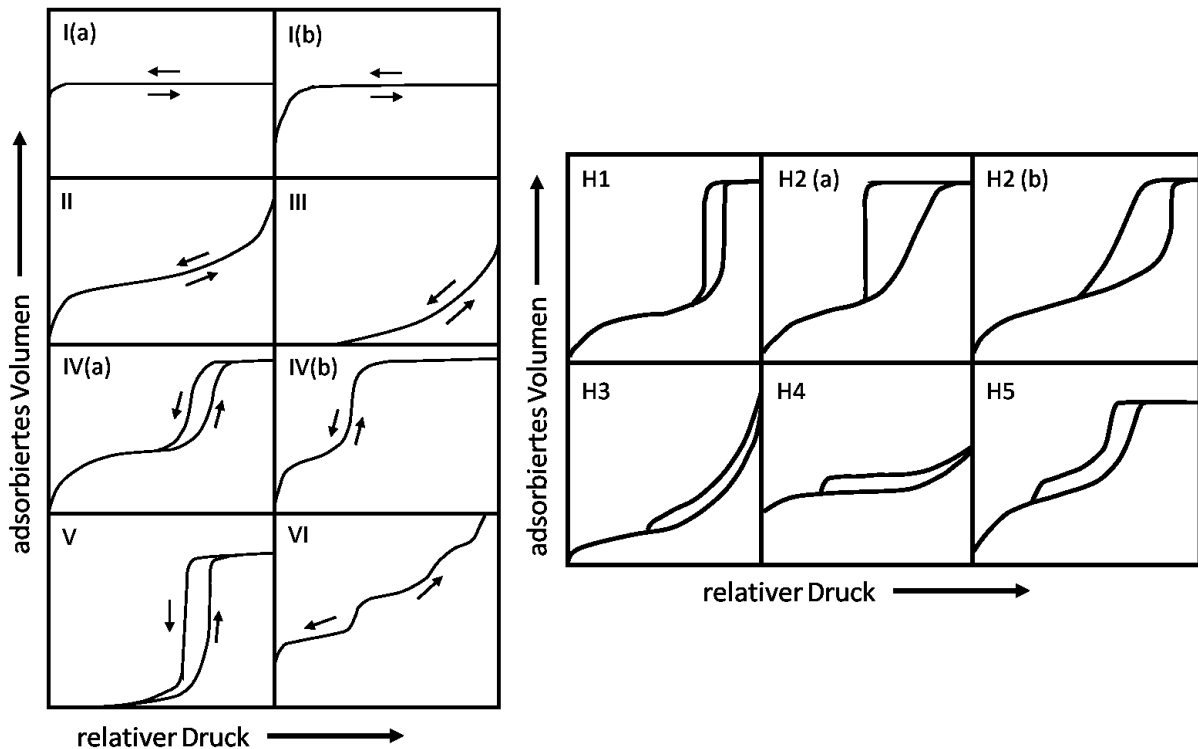


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Isothermen- und Hysteresetypen nach Rouquerol et al.<sup>[205]</sup>

Aus den gemessenen Werten können die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen sowie die Porengrößen und Porengrößenverteilung mit unterschiedlichen Methoden berechnet werden. Eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde von Brunauer, Emmett und Teller<sup>[201]</sup> entwickelt und ist daher als BET Methode bekannt. Diese beinhaltet das spezifische Gasvolumen bei einer Monolagenadsorption  $v_m$ , das tatsächlich adsorbierte Gasvolumen  $v$  bei einem relativen Druck  $p/p_0$  und die Konstante  $C$ , die in folgender Grundgleichung miteinander verknüpft sind:

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \frac{p}{p_0} \quad (22)$$

Die Konstante  $C$  stellt das Verhältnis der induzierten Dipolmomente  $\mu$  zwischen der  $i$ -ten und der vorhergehenden Adsorptionsschicht  $i-1$  dar (Gleichung 23).<sup>[201]</sup>

$$C = \frac{\mu_i}{\mu_{i-1}} \quad (23)$$

Für die Berechnung der spezifischen Oberfläche wird zunächst  $p/v(p_0 - p)$  gegen  $p/p_0$  graphisch aufgetragen. Dabei erhält man etwa in einem Bereich von  $p/p_0$  von 0,05 - 0,3 einen linearen Anstieg. Aus dem erhaltenen Geradenanstieg  $(C-1)/v_m C$  und dem Schnittpunkt  $1/v_m C$  sind die Werte für  $v_m$  und  $C$  zugänglich. Aus der so ermittelten

Monolagenadsorption  $v_m$  kann unter Einbeziehung der Avogadrokonstanten  $N_A$ , der Masse  $m$  des Adsorbens sowie die durchschnittliche Fläche  $\sigma_m$ , die von einem adsorbierten Gasmolekül eingenommen wird, nach Gleichung 24 die spezifische Oberfläche  $a_s$  berechnet werden.<sup>[197,201,205]</sup>

$$a_s = \frac{v_m \cdot N_A \cdot \sigma_m}{m} \quad (24)$$

### 2.11.2 Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie) ist eine Analysemethode für poröse Feststoffe mit Porendurchmessern bis zu 500  $\mu\text{m}$ , die den Fokus auf Meso- und Makroporen legt. Die Hg-Porosimetrie liefert unter anderem Informationen zur Porengrößenverteilung, zum Porenvolumen und zur spezifischen Oberfläche. Anders als bei der Stickstoffsorption wird bei der Hg-Porosimetrie Quecksilber (Hg) eingesetzt. Der Unterschied besteht darin, dass Hg eine hohe Oberflächenspannung von 0,484 N/m bei 25°C besitzt. Diese führt zu einem Kontaktwinkel zwischen Material und Hg, der für die meisten Materialien zwischen 130 - 140° liegt.<sup>[206]</sup> Daraus resultiert, dass Hg nicht freiwillig in Kapillarporen eindringt, sondern dass hierfür ein externer Druck notwendig ist.<sup>[197]</sup>

Für die Messung werden mindestens 150 mg Probe benötigt. Diese kann entweder gemörsert oder auch als Bulkmaterial vermessen werden.<sup>[207]</sup> Die getrocknete Probe wird in die Probenzelle gegeben und evakuiert, um Luft und mögliche Lösungsmittelreste aus den Poren zu entfernen. Anschließend wird die Probenzelle mit Hg gefüllt und der Druck langsam erhöht, so dass das Hg in die Zwischenräume zwischen den Probenstücken und in die größeren Poren gelangen kann. Dieser erste Teil der Messung wird als „Niedrig-Druck-Messung“ bezeichnet und findet üblicherweise bei einem Druck zwischen 0,03 bar bis mehreren bar statt. Im Anschluss wird die „Hochdruck-Messung“ bis zu einem Druck von 4000 bar durchgeführt, bei der auch die kleinen Poren bis unter 3,5 nm gefüllt werden.<sup>[206]</sup> Detektiert wird jeweils das Hg-Volumen  $V_{\text{Hg}}$  bei einem bestimmten Druck  $p$ . Die erhaltenen Graphen werden als Porosimetriekurve bezeichnet, wobei man zwischen Intrusionskurven (Druckanstieg) und Extrusionskurven (Druckabnahme) unterscheidet (Abbildung 19). Zu Beginn werden die Hohlräume zwischen den Partikeln gefüllt (A-B). Mit steigendem Druck wird das Hg in die Poren gepresst (B-C-D), bis keine weitere Hg-Aufnahme mehr stattfindet (D). Je steiler der Anstieg, desto mehr Poren mit dem entsprechenden Durchmesser sind vorhanden. Punkt D stellt gleichzeitig den Startpunkt für die Extrusionskurve dar, die den

Austritt des Hg aus den Poren bei Verringerung des Drucks widerspiegelt.<sup>[197]</sup> Der Verlauf der Extrusionskurve weicht dabei im Allgemeinen vom Verlauf der Intrusionskurve ab und wird als Hysterese bezeichnet. Die Ursachen für diese Hysterese liegen unter anderem in der unterschiedlichen Benetzung des Hg während der Intrusions- und Extrusionskurve und in der Porenform begründet.<sup>[206]</sup> Meistens bleibt zudem ein Rest Hg in den Poren zurück, was dazu führt, dass die Extrusionskurve nicht bei einem Volumen von 0 cm<sup>3</sup> endet.<sup>[197]</sup>

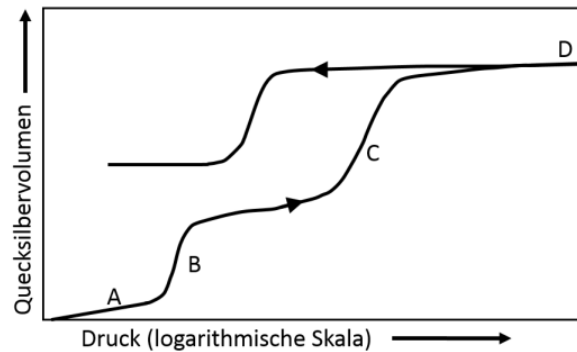


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Hg-Porosimetrie-Kurve, adaptiert von Lowell et al.<sup>[197]</sup> Füllung der Hohlräume zwischen den Partikeln (A-B), Füllung der Poren (B-C-D), Wendepunkte Intrusions-/Extrusionskurve (D).

Unter der Annahme, dass nur zylindrische Poren vorliegen, erfolgt die Berechnung der Porengröße über die Washburn-Gleichung (Gleichung 25).<sup>[207]</sup>

$$\Delta Pr = -2\gamma \cos\theta \quad (25)$$

Hierbei ist  $\Delta P$  die Druckdifferenz,  $r$  der Porenradius,  $\gamma$  die Oberflächenspannung des Quecksilbers und  $\theta$  der Kontaktwinkel zwischen der Porenwand und dem Quecksilber.



## 3 Einfluss der Reaktionsparameter auf die Bildung der Hybridmaterialien

In der vorliegenden Arbeit wurde der Fokus auf zwei Gruppen von Hybridmaterialien (HM) gelegt. Die erste Gruppe besteht aus  $\text{TiO}_2$  und Seide. Dieses HM wird im weiteren Verlauf der Arbeit als TS bezeichnet. Die zweite Gruppe der HM enthält neben  $\text{TiO}_2$  und Seide auch Polyethylenglykol (PEG) und wird als TPS abgekürzt. Darüber hinaus wurden einige der HM mit Goldnanopartikeln (AuNP) funktionalisiert. Diese werden entsprechend ihrer Zusammensetzung als  $\text{TPS\_Au}_x$  beziehungsweise  $\text{TS\_Au}_x$  bezeichnet. Der Index „x“ gibt die eingesetzte Menge an Hydrogentetrachloridoaurat(III)-Trihydrat ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) in Milligramm an.

### 3.1 Ergebnisse

In diesem Teil der Arbeit wird untersucht, wie sich die Änderung einzelner Parameter auf die Beschaffenheit des HMs auswirkt. Alle Synthesen gehen dabei von der in Kapitel 8.3.1 beschriebenen Synthese für das TPS HM aus, wobei jeweils einer der folgenden Parameter variiert wird.

- Lösungsmittels der Seide
- Seidenmenge
- Menge und Kettenlänge des PEGs
- Art des Titanalkoxides
- Verhältnis von Ethylacetoacetat zu Ethanol
- Heizdauer der  $\text{TiO}_2$ -Precursor-Lösung
- Größe des HMs

Die erhaltenen Materialien lassen sich anhand ihres Aussehens grob in sechs Kategorien einordnen. Ein Beispiel für jede Kategorie ist in Abbildung 20 gezeigt. In Abbildung 20a ist das Material in mehrere kleine, etwa 1 - 2 cm große Bruchstücke zerfallen, wohingegen das Material in Abbildung 20b weniger Bruchstücke mit einer Größe von  $> 2$  cm aufweist. Die Materialien in Abbildung 20c und d sind deutlich kompakter, aber inhomogen. Bei dem Material in Abbildung 20c liegt die Ursache darin begründet, dass die Seide bei Zugabe der  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung sofort ausfällt, wohingegen bei dem Material in Abbildung 20d keine richtige Durchmischung von Seiden- und  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung auftritt, wodurch

sich unten die Seide absetzt und sich darauf das Titandioxid abscheidet. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 20e und f jeweils ein homogenes HM gezeigt, welches im Falle von Abbildung 20e Risse aufweist, während Material f das angestrebte, homogene HM ohne Fehlstellen repräsentiert.

Im Folgenden wird für die Beschreibung der entstandenen Materialien die in Abbildung 20 gezeigte Klassifizierung verwendet, wobei das tatsächliche Aussehen der Materialien leicht von den Beispielen abweichen kann.

Für eine bessere Übersichtlichkeit werden in den folgenden Tabellen zum einen die Referenzbedingungen für die Synthese der TPS HM fett gedruckt und zum anderen die Materialien vom Typ a) als „kleine Bruchstücke“, Typ b) als „große Bruchstücke“, Typ c) als „inhomogen“, Typ d) als „Phasentrennung“, Typ e) als „Risse“ und Typ f) als „homogen“ bezeichnet.

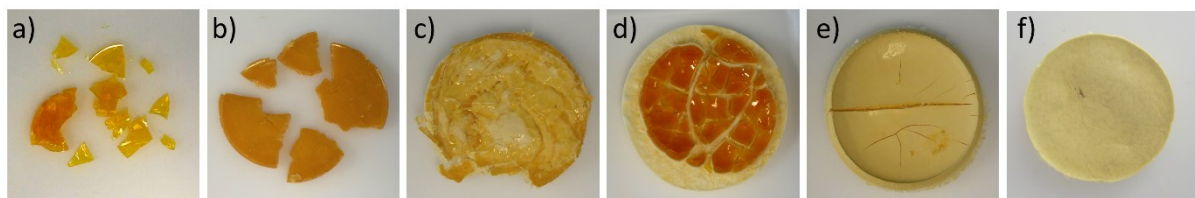


Abbildung 20: Exemplarische Darstellung der bei der Variation einzelner Parameter auftretenden Materialien: a) kleine Bruchstücke, b) große Bruchstücke, c) inhomogen durch sofortiges Ausfallen der Seide d) inhomogen durch Phasentrennung - unten Seide oben  $\text{TiO}_2$ , e) homogen mit Rissen, f) homogen.

Zu Beginn soll untersucht werden, wie sich die Zusammensetzung der Seidenlösung auf das gebildete HM auswirkt. Exemplarisch wurden dafür eine 9,3 mol/L wässrige LiBr-Lösung und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid ([Bmim][Cl]) als alternative Lösungsmittel zur  $\text{CaCl}_2$ /Ethanol/Wasser-Lösung ( $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ ) gewählt. Zusätzlich wurde ebenfalls die ungelöste Seide verwendet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Sowohl die Synthese mit der ungelösten Seide als auch die Synthesen mit den beiden alternativen Lösungsmitteln lieferten kein homogenes HM. Bei dem Ansatz mit der ungelösten Seide befindet sich das  $\text{TiO}_2$  lediglich als Pulver auf der Oberfläche der Seidenfasern, welches sich mit Wasser leicht abwaschen lässt. Bei der Synthese mit der wässrigen LiBr-Lösung als Lösungsmittel fällt zum einen die Seide bei Zugabe der  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung sofort aus und zum anderen findet keine Gelierung statt, wodurch kein festes HM erhalten wird. Aufgrund der guten Löslichkeit

von Seide in [Bmim][Cl], verglichen mit anderen ionischen Flüssigkeiten, wurde [Bmim][Cl] als drittes Lösungsmittel gewählt.<sup>[115]</sup> Aber auch hier ist die Löslichkeit schlechter als bei der CaCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O-Lösung. Weitere Probleme stellen der vergleichsweise hohe Schmelzpunkt von ca. 70 °C und die auch noch bei 90 °C hohe Viskosität der ionischen Flüssigkeit dar, die allerdings durch Zugabe einer wässrigen CaCl<sub>2</sub>-Lösung verringert werden konnte. Während des Lösungsmittelaustausches haben sich Risse im HM gebildet, die schließlich zum Zerschneiden des HMs in kleine Bruchstücke führten. Somit ist auch [Bmim][Cl] kein alternatives Lösungsmittel für die Seide, bei der in dieser Arbeit verwendeten Syntheseroute.

Tabelle 2: Parameter und Ergebnisse aus der Variation des Lösungsmittels für die Seide.

<b>Lösungsmittel</b>	<b>m<sub>Lösungsmittel</sub> [g]</b>	<b>m<sub>Seide</sub> [g]</b>	<b>Ergebnis</b>
<b>CaCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O</b>	<b>2,68</b>	<b>0,4</b>	<b>homogen</b>
-	-	0,4	feines Pulver auf Seidenfasern
9,3 mol/L LiBr <sub>(aq)</sub>	18,07	0,4	inhomogen, nicht fest
[Bmim][Cl]	4,18	0,4	kleine Bruchstücke

Nachdem gezeigt wurde, dass das Lösungsmittel für die Seide einen starken Einfluss auf die Synthese der HM hat, soll als nächstes untersucht werden, wie die Menge an Seide die Bildung der HM beeinflusst. Die eingesetzten Massen an Seide und PEG sowie die Ergebnisse der Synthesen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Dabei bezieht sich die Seidenmasse auf die Masse an Seide in der CaCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O-Lösung. Die angegebene Masse des PEGs bezieht sich auf die Summe aus PEG<sub>780</sub> und PEG<sub>8300</sub> im Verhältnis 1:1.

Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, führten die Synthesen ohne Seide nicht zur Bildung von TiO<sub>2</sub>-Monolithen, sondern nur zu kleinen Bruchstücken. Bei der Verwendung von 0,4 g Seide können HM gebildet werden. Diese weisen allerdings Risse auf, wodurch sie leicht zerbrechen. Aus diesem Grund wurden keine Tests mit kleineren Seidenmengen durchgeführt. Wenn man zu den 0,4 g Seide zusätzlich 0,4 g PEG gibt, entsteht ein homogenes, stabiles HM. Darüber hinaus kann durch eine Erhöhung der Seidenmenge auf 0,8 g auch ohne PEG ein stabiles HM synthetisiert werden. Eine Kombination aus 0,8 g Seide und 0,8 g PEG liefert ebenfalls ein homogenes HM, wobei sich nach der Synthese organische Rückstände im Reaktionsgefäß befanden. Diese deuten darauf hin, dass nicht alle organischen Bestandteile in das HM eingebaut werden. Aus diesem Grund wurde auf

Versuche mit noch höheren Mengen an Seide beziehungsweise PEG verzichtet. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Seide eine wichtige Rolle bei der Bildung stabiler, größerer HM spielt.

Tabelle 3: Einfluss der Seidenmenge auf das HM. Die TiO<sub>2</sub>-Precursorlösung bestand aus 5 mL TTIP, 4,6 mL EtAcAc und 1,4 mL EtOH.

<b>m<sub>Seide</sub> [g]</b>	<b>m<sub>PEG</sub> [g]</b>	<b>Ergebnis HM</b>
0	0	kleine Bruchstücke
0	0,8	kleine Bruchstücke
0,4	0	große Bruchstücke
<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	<b>homogen – TPS</b>
<b>0,8</b>	<b>0</b>	<b>homogen – TS</b>
0,8	0,8	homogen, Rückstand

In einem zweiten Ansatz wurde die Menge an Seide und PEG konstant gehalten und das Volumen der TiO<sub>2</sub>-Precursorlösung halbiert beziehungsweise geviertelt. In beiden Fällen zerbricht das HM in große Bruchstücke (Tabelle 4).

Tabelle 4: Einfluss des Volumens der TiO<sub>2</sub>-Precursorlösung auf das HM bei Verwendung von 0,4 g Seide und 0,4 g PEG.

<b>V<sub>TTIP</sub> [mL]</b>	<b>V<sub>EtAcAc</sub> [mL]</b>	<b>V<sub>EtOH</sub> [mL]</b>	<b>Ergebnis HM</b>
<b>5</b>	<b>4,6</b>	<b>1,4</b>	<b>homogen</b>
2,5	2,3	0,7	große Bruchstücke
1,25	1,15	0,35	große Bruchstücke

Ergänzend zur Variation der Seidenmenge soll nun die Menge an PEG verändert werden. Dazu wurden mehrere Synthesen mit unterschiedlichen PEG-Kettenlängen und Massen durchgeführt. Hasegawa et al. konnten für TiO<sub>2</sub>-Monolithe mittels Quecksilberporosimetrie unterschiedliche Makroporengrößen in Abhängigkeit der eingesetzten PEG-Menge nachweisen.<sup>[130]</sup> In dieser Arbeit konnten keine Untersuchungen der Materialien mittels Quecksilberporosimetrie durchgeführt werden. Stattdessen wurden Stickstoffisothermen aufgenommen, und die spezifischen Oberflächen miteinander verglichen. Für die Synthesen wurde PEG<sub>780</sub>, PEG<sub>8300</sub> oder eine Kombination aus PEG<sub>780</sub> und

PEG<sub>8300</sub>, jeweils mit unterschiedlichen Massen, eingesetzt. Alle anderen Parameter, einschließlich einer Seidenmenge von 0,4 g, sind analog zur Synthese des TPS HMs.

Mit Ausnahme der PEG-reichsten Probe (1,6 g PEG) lieferten alle Synthesen ein homogenes HM (Tabelle 5). Darüber hinaus konnte bei allen Kombinationen mit steigender PEG-Masse ein steigender Materialdurchmesser detektiert werden. Für PEG<sub>780</sub> steigt der Durchmesser von 4,0 cm über 4,3 cm auf 4,4 cm an, wenn jeweils 0,2; 0,4; oder 0,6 g PEG eingewogen werden. Für PEG<sub>8300</sub> wurden jeweils die gleichen Massen wie bei PEG<sub>780</sub> eingewogen, allerdings lag hier der Durchmesser der erhaltenen HM bei 3,8; 3,9 und 4,0 cm. Bei der Kombination von PEG<sub>780</sub> und PEG<sub>8300</sub> wurden von jedem PEG jeweils 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 und 0,8 g eingewogen. Der Materialdurchmesser lag bei diesen Proben bei 3,0; 4,0; 4,2; 4,3 und 4,4 cm.

Für die Stickstoffsorptionsmessungen wurden die erhaltenen HM bei Raumtemperatur getrocknet, gemörsert und vor der Messung mindestens 24 h bei 90 °C und vermindertem Druck ausgeheizt. Aus den erhaltenen Isothermen wurde mit der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) die spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) der Materialien bestimmt. Mit Ausnahme des PEG-reichsten Materials liegen alle spezifischen Oberflächen zwischen 216 - 230 m<sup>2</sup>/g. Bei einer PEG-Menge von 1,6 g konnte eine spezifische Oberfläche von 204 m<sup>2</sup>/g nachgewiesen werden. Somit ist kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem eingesetzten PEG und der erhaltenen spezifischen Oberfläche zu erkennen.

Tabelle 5: Einfluss der Kettenlänge und Masse des eingesetzten PEGs auf das HM.

$M_n$ PEG [g/mol]	$m_{\text{PEG}}$ [g]	Ergebnis HM	Materialdurchmesser nass [cm]	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]
780	0,2	homogen	4,0	225
780	0,4	homogen	4,3	230
780	0,6	homogen	4,4	221
8300	0,2	homogen	3,8	219
8300	0,4	homogen	3,9	217
8300	0,6	homogen	4,0	217
780/ 8300	0,1/0,1	homogen	3,8	220
<b>780/ 8300</b>	<b>0,2/ 0,2</b>	<b>homogen</b>	<b>4,0</b>	<b>216</b>
780/ 8300	0,4/ 0,4	homogen	4,2	220
780/ 8300	0,6/ 0,6	homogen	4,3	220
780/ 8300	0,8/ 0,8	Risse	4,4	204

Aus der Literatur sind Sol-Gel-Verfahren mit unterschiedlichen Titanalkoxiden bekannt.<sup>[130,208–210]</sup> Daher soll untersucht werden, ob Titantetra*i*sopropoxid  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  durch Titantetra-*n*-propoxid  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Pr})_4$  oder Titantetra-*n*-butoxid  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  ersetzt werden kann.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Mit dem  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  können HM analog zum  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Pr})_4$  hergestellt werden. Bei der Synthese mit  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  kam es zu einer Phasentrennung. Die Seide hat sich unten abgesetzt und das  $\text{TiO}_2$  befindet sich gebrochen auf der Seidenschicht.

Tabelle 6: Einfluss der Art des Titanalkoxides auf die Eigenschaften des HMs.

<b>TiO<sub>2</sub>-Precursor</b>	<b>Ergebnis HM</b>
<b>Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub></b>	<b>homogen</b>
Ti(O <sup>n</sup> Pr) <sub>4</sub>	homogen
Ti(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub>	Phasentrennung

Bei der Synthese wird Ethylacetoacetat (EtAcAc) als Chelatligand für das Titantetra*i*sopropoxid (TTIP) und Ethanol (EtOH) als Lösungsmittel eingesetzt (siehe Kapitel 8.3). Daher soll auch der Einfluss des Chelatliganden auf die Bildung des HMs untersucht werden. Dafür wird das Volumen des EtAcAc zwischen 0,0 - 7,0 mL variiert. Das Volumen an EtOH wird komplementär dazu zwischen 7,0 - 0,0 mL variiert, so dass das Gesamtvolumen stets 7,0 mL beträgt. Alle anderen Parameter der Synthese bleiben unverändert.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Ohne EtAcAc fällt das  $\text{TiO}_2$  bei der Zugabe der wässrigen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung sofort aus, wodurch kein HM gebildet werden kann. Die Synthesen mit 1,0 und 2,0 mL EtAcAc führen zu einer Phasentrennung zwischen Seide und  $\text{TiO}_2$ , da die Seide bei Zugabe der  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung sofort ausfällt. Bei 3,0 mL EtAcAc wird das HM sofort zum Gel, wodurch es später zur Bildung kleiner Bruchstücke kommt. Bei 3,5 und 4,0 mL EtAcAc wird das HM ebenfalls so schnell fest, dass keine Durchmischung zwischen  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung und Seide erfolgen kann und ein inhomogenes Material entsteht. Neben den Referenzbedingungen (4,6 mL EtAcAc und 1,4 mL EtOH) entsteht nur bei einer Zusammensetzung aus 5,0 mL EtAcAc mit 2,0 mL EtOH das gewünschte homogene HM. Eine weitere Erhöhung des EtAcAc-Volumens auf 6,0 beziehungsweise 7,0 mL führt wiederum zu einer Phasentrennung zwischen Seide und  $\text{TiO}_2$ .

Tabelle 7: Einfluss des Verhältnisses von EtAcAc zu EtOH auf die Bildung des HMs bei gleichbleibender Menge von 5,0 mL TTIP.

$V_{\text{EtAcAc}}$ [mL]	$V_{\text{EtOH}}$ [mL]	Ergebnis
7,0	0,0	Phasentrennung
6,0	1,0	Phasentrennung
5,0	2,0	homogen
<b>4,6</b>	<b>1,4</b>	<b>homogen</b>
4,0	3,0	inhomogen
3,5	3,5	inhomogen
3,0	4,0	kleine Bruchstücke
2,0	5,0	Phasentrennung
1,0	6,0	Phasentrennung
0,0	7,0	Phasentrennung

Neben der Zusammensetzung der  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung hat vermutlich auch die Reaktionszeit der Lösung bei 60 °C im Ofen einen Einfluss auf die Bildung der HM. Ob diese Zeit auch verkürzt werden kann oder inwiefern eine längere Reaktionszeit im Ofen die Synthese beeinflusst, wurde ebenfalls untersucht. Dafür wurden TTIP, EtAcAc und EtOH in ein Becherglas gegeben, geschwenkt und 30 min stehen gelassen. Im Anschluss wurden nacheinander je 0,5 mL einer wässrigen 0,5 mol/L  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und 0,5 mL Wasser hinzugegeben und wiederum geschwenkt. Diese Lösung wurde entweder sofort zu der PEG-Seidenlösung gegeben oder zuvor für 5, 8, 9, 10 oder 15 min bei 60 °C im Ofen zur Reaktion gebracht.

Die Ergebnisse in Tabelle 8 zeigen, dass sich ohne das Erwärmen im Ofen die Seide absetzt und kein homogenes HM gebildet werden kann. Bereits eine Heizdauer von 5 min reicht aus, um ein homogenes HM zu synthetisieren. Auch bei 8, 9 und 10 min Heizdauer wird ein homogenes HM erhalten. Nach 15 min bei 60 °C im Ofen hat die  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung bereits so weit reagiert, dass sie viskos geworden ist und nicht mehr vollständig aus dem Becherglas herausgegossen werden kann. Durch die hohe Viskosität ist auch ein Durchmischen zwischen  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung und PEG-Seidenlösung nicht mehr möglich, so dass ein inhomogenes HM entsteht.

Tabelle 8: Einfluss der Reaktionszeit der TiO<sub>2</sub>-Precursorlösung bei 60 °C im Ofen auf die Synthese der HM.

Heizdauer [min]	Ergebnis
0	Phasentrennung
5	homogen
8	homogen
<b>9</b>	<b>homogen</b>
10	homogen
15	inhomogen

Nachdem für die Synthese bisher immer eine Teflonschale mit einem Durchmesser von 6,0 cm verwendet wurde, soll nun versucht werden, größere HM zu synthetisieren. Dazu wurden neben der Referenzform mit einem Durchmesser von 6,0 cm auch Teflonschalen mit einem Durchmesser von 7,5 beziehungsweise 9,5 cm verwendet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengetragen. Bei dem Ansatz in einer 7,5 cm großen Form brechen Teile vom Rand ab, wobei das HM insgesamt dennoch etwas größer ist als das Referenzmaterial aus der Synthese in der 6,0 cm Teflonschale. Aufgrund der größeren Oberfläche ist das HM bei gleicher Menge an Ausgangsstoffen deutlich dünner und somit instabiler als das Referenzmaterial. Bei einer weiteren Vergrößerung der Form auf 9,5 cm zerbricht das HM in große Bruchstücke.

Um eine höhere Stabilität zu erreichen, wurde die Menge an Seide und PEG verdoppelt. Bei dem erhaltenen HM aus der 7,5 cm Form brechen ebenfalls wieder Teile vom Rand ab und auch bei der Synthese in der 9,5 cm Form konnte kein intaktes HM erhalten werden. Daraufhin wurde zusätzlich zur Seide und zum PEG auch das Volumen der TiO<sub>2</sub>-Precursorlösung verdoppelt. Anstelle eines homogenen HMs wurde bei dieser Zusammensetzung sogar eine Phasentrennung zwischen Seide und TiO<sub>2</sub> für beide Formen erhalten.

Zusammenfassend konnte durch die Variation der hier verwendeten Parameter kein stabiles, größeres HM mit definierter Größe hergestellt werden.



Tabelle 9: Variation des Gefäßdurchmessers in Abhängigkeit der Ansatzgröße.

Gefäßdurchmesser [cm]	m <sub>Seide</sub> [g]	m <sub>PEG</sub> [g]	V <sub>TTIP</sub> [mL]	Ergebnis HM
6,0	0,4	0,4	5	homogen
7,5	0,4	0,4	5	homogen/ Rand abgebrochen
9,5	0,4	0,4	5	große Bruchstücke
7,5	0,8	0,8	5	homogen/ Rand abgebrochen
9,5	0,8	0,8	5	große Bruchstücke
7,5	0,8	0,8	10	Phasentrennung
9,5	0,8	0,8	10	Phasentrennung

### 3.2 Diskussion

Die Ergebnisse in Tabelle 2 haben gezeigt, dass durch den Austausch des Lösungsmittels für die Seide keine homogenen HM erhalten werden konnten. Bei der Synthese mit einer wässrigen LiBr-Lösung könnte ein Problem in der geringeren Löslichkeit der Seide begründet sein. Diese könnte dazu geführt haben, dass die Seide bei der Zugabe der TiO<sub>2</sub>-Precursorlösung sofort ausgefallen ist, wodurch eine homogene Durchmischung beider Lösungen nicht mehr möglich war. Eine zweite Ursache für das schnelle Ausfallen der Seide könnte in der Kettenlänge der Proteine begründet sein.

Yamada et al.<sup>[111]</sup> haben gezeigt, dass es bereits während der Reinigung der Seide in heißer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung teilweise zu einer Spaltung der Peptidketten kommt. Bei dem anschließenden Lösen der gereinigten Seide in einer CaCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O-Lösung werden weitere Peptidketten gespalten. Statt einer definierten Molmasse von 25 und 350 kDa vor dem Lösen wurde durch SDS-PAGE-Analyse (Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamidgelelektrophorese) ein breiter Bereich an Molekulargewichten von etwa 15 - 350 kDa beobachtet. Der Grad der Zersetzung der Proteine konnte jedoch nicht reproduziert werden. Im Gegensatz zur CaCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O-Lösung haben Yamada et al. beim Lösen in einer wässrigen LiSCN-Lösung keine Spaltung der Peptidketten beobachtet.<sup>[111]</sup> Dou und Zuo beschreiben, dass auch das Lösen in einer wässrigen LiBr-Lösung kaum zu einer Spaltung der Peptidketten führt.<sup>[211]</sup> Somit kann das schnelle Ausfallen der Seide auch durch die längeren Peptidketten

begründet werden. Da beide Mechanismen möglich sind, kann keine eindeutige Erklärung gegeben werden.

Ein weiterer Unterschied zwischen der  $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung und der wässrigen LiBr-Lösung ist die Salzkonzentration. Während in der Referenzlösung nur 8,7 mmol  $\text{CaCl}_2$  (Seidenlösung und 2 mL  $\text{CaCl}_2$ ) enthalten waren, bestand die LiBr-Lösung aus fast 93 mmol LiBr. Hasegawa et al. haben gezeigt, dass  $\text{CaCl}_2$  und KBr bei gleicher Anionenkonzentration zu ähnlichen Gelierungszeiten bei der Bildung von  $\text{TiO}_2$ -Monolithen führen, wobei in Anwesenheit von KBr die Reaktion etwas schneller abläuft. Weiterhin konnten sie zeigen, dass die Wahl des Kations nahezu keinen Einfluss auf die Gelierungszeit hat.<sup>[123]</sup> Somit können KBr und LiBr hinsichtlich ihrer Gelierungsfähigkeit als nahezu identisch betrachtet werden. Das bedeutet weiterhin, dass auch LiBr und  $\text{CaCl}_2$  bei gleicher Anionenkonzentration ähnliche Gelierungsfähigkeiten aufweisen. Somit müsste die LiBr-Lösung eine deutlich höhere Gelierungsfähigkeit als die  $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung besitzen.

Das dennoch kein festes HM gebildet werden konnte, kann durch eine weitere Beobachtung von Hasegawa et al. erklärt werden.<sup>[123]</sup> Neben der Art des Salzes haben sie auch den Einfluss der Salzmenge auf die Gelierungszeit untersucht. Sie fanden heraus, dass mit steigender Menge an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei 3 mol% (etwa 8 mmol) ein Plateau bei einer Gelierungszeit von ca. 250 min erreicht wird. In dieser Arbeit wurde eine LiBr-Lösung verwendet, die mehr als die 10fache Salzmenge enthielt. Das könnte zu einer Sättigung der Koordinationsstellen des TTIP-EtAcAc-Komplexes geführt haben, wodurch keine Hydrolyse und Polykondensation mehr stattfinden konnte (siehe Kapitel 2.3.1).

Musić et al.<sup>[212]</sup> erhielten durch Reaktion von 50 mL TTIP in 600 mL verdünnter  $\text{HNO}_3$  einzelne TNP anstelle eines kompakten Gels. Daher wäre es auch möglich, dass die Wassermenge in der LiBr-Lösung so hoch war, dass sich anstelle eines kompakten Gels nur einzelne TNP gebildet haben.

Als zweites alternatives Lösungsmittel für die Seide wurde  $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$  eingesetzt. Phillips et al.<sup>[115]</sup> haben gezeigt, dass sich bis zu 13,2 % Seide in  $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$  lösen lassen. Um die Viskosität zu verringern, wurde eine 10 %ige Lösung hergestellt, zu der zusätzlich noch 2 mL einer 0,5 mol/L  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gegeben wurden. Dass die Zugabe von Wasser die Viskosität von ionischen Flüssigkeiten verringert, wurde bereits von Gupta et al. gezeigt.<sup>[117]</sup> Das enthaltene  $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$  wurde während des Lösungsmittelaustausches aufgrund der guten Löslichkeit in EtOH und Wasser<sup>[213,214]</sup> aus dem HM herausgewaschen. Das erhaltene

Produkt bestand aus kleinen Bruchstücken anstelle eines kompakten HMs. Die Ursache könnte zum einen ebenfalls in der erhöhten Stoffmenge an Cl<sup>-</sup>-Ionen von 25 mmol liegen, wodurch die Hydrolyse und Polykondensation verlangsamt wird.<sup>[123]</sup> Zum anderen könnte die hohe Viskosität des [Bmim][Cl] und die vergleichsweise geringe Menge an Wasser ebenfalls zu einer langsameren Hydrolyse und Kondensation des TiO<sub>2</sub>-Precursors geführt haben. Durch die Kombination dieser Einflussparameter konnte möglicherweise kein stabiles Netzwerk aus TNP gebildet werden, wodurch das Gel während des Lösungsmittelaustausches in kleine Bruchstücke zerfallen ist.

Im Gegensatz dazu synthetisierten Liu et al.<sup>[215]</sup> TiO<sub>2</sub>-Monolithe aus TTIP in [Bmim][BF<sub>4</sub>] unter Zugabe von HCl und anschließender Trocknung des Gels bei 80 °C unter Vakuumbedingungen für 6 h. Das [Bmim][BF<sub>4</sub>] wurde anschließend durch Refluxieren in Acetonitril extrahiert. Leider wurden keine Angaben zur Größe der erhaltenen Monolithe gemacht. Aufgrund der beschriebenen Syntheseroute lässt sich analog zur Synthese der TiO<sub>2</sub>-Monolithe nach Hasegawa et al.<sup>[130]</sup> eine ähnliche Größe von etwa 1 cm Durchmesser vermuten. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse in Tabelle 3 gestützt, die zeigen, dass ohne Seide keine Monolithe mit einem Durchmesser von ca. 4 cm hergestellt werden konnten. Somit sind die Monolithe von Liu et al.<sup>[215]</sup> wahrscheinlich nur bei einem geringen Durchmesser stabil, was wiederum mit den hier vorliegenden Ergebnissen korreliert.

Als dritte Alternative wurden ungelöste Seidenfasern eingesetzt, die ebenfalls kein kompaktes HM bildeten. Stattdessen wurde beobachtet, dass sich die TNP als Pulver auf den Seidenfasern befanden und in Wasser leicht abgewaschen werden konnten. Analog dazu nutzen Goutailler et al.<sup>[46]</sup> Cellulose als Matrix für TNP. Dafür wurden Cellulosefasern in eine Lösung aus TTIP und Tetrabutylammoniumbromid in Hexan getaucht und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnten TNP auf den Fasern nachgewiesen werden. Die gute Adsorption der TNP führten sie auf die hydrophilen Eigenschaften der Cellulose zurück. Daoud und Xin<sup>[48]</sup> wiederum beschichteten Baumwolle mit 20 nm TNP über das Sol-Gel-Verfahren. Die TNP sind dabei kovalent auf der Baumwolle gebunden und lassen sich nicht einfach herunterwaschen. Zheng et al.<sup>[49]</sup> beschichteten *Bombyx mori* Seide, die sie zuvor im kalten Sauerstoffplasma behandelt hatten, mit TNP. Für die Synthese wurde die Seide in eine Lösung aus Tetrabutylorthotitanat, bis(P,P-bis-ethylhexyldiphosphato)ethandiolatotitanat, EtOH und HCl eingetaucht und 30 min im Ultraschallbad behandelt, anschließend gewaschen und getrocknet. Sie vermuten, dass die

gebildeten P-OH und Ti-OH Gruppen mit den Amino- und Hydroxyl-Gruppen der Seide reagieren können, wodurch die TNP kovalent an die Seide gebunden wären.

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass analog zu den Beobachtungen in dieser Arbeit jeweils TiO<sub>2</sub>-beschichtete Fasern erhalten wurden, aber keine kompakten HM. Des Weiteren haben Zheng et al.<sup>[49]</sup> nach der Synthese die Seide gewaschen und dadurch überschüssige TNP entfernt. Auch in dieser Arbeit wurde ein Großteil der TNP nach der Synthese heruntergewaschen. Ob sich nach dem Waschen noch TNP auf den Seidenfasern befinden, könnte durch Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (SEM/EDXS) nachgewiesen werden.

Die Variationen der Seidenmenge haben gezeigt, dass ohne Seide keine TiO<sub>2</sub>-Monolithe mit einem Durchmesser von  $\geq 4$  cm hergestellt werden konnten (Tabelle 3). Dieses Ergebnis korreliert gut mit den in der Literatur beschriebenen TiO<sub>2</sub>-Monolithen. Diese wurden ebenfalls über die Sol-Gel-Methode hergestellt und besitzen meistens einen Durchmesser von  $< 1$  cm.<sup>[25,216–218]</sup> Hasegawa et al.<sup>[130]</sup> haben beispielsweise TiO<sub>2</sub>-Monolithe mit einem Durchmesser von etwa 0,8 cm synthetisiert, während Flaig et al.<sup>[219]</sup> SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Monolithe mit einer Größe von etwa 1,7 cm hergestellt haben.

Nach der Zugabe von 0,4 beziehungsweise 0,8 g Seide konnten HM mit einem Durchmesser von 4,0 beziehungsweise 4,5 cm erhalten werden (Abbildung 21). Eine mögliche Erklärung für die stabilisierende Wirkung der Seide könnten die Untersuchungen von Hasegawa et al.<sup>[220]</sup> liefern. Sie synthetisierten TiO<sub>2</sub>-Monolithe aus Ti(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub>, Acetylacetat (AcAc), PEG und Ethylendiamin (EDA). Dabei fanden sie heraus, dass das EDA als Vernetzer wirkt und die Aminogruppen mit dem Ti(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub>/AcAc-Komplex polymerisieren. Da auch die Seidenproteine an einem Ende eine Aminogruppe aufweisen, könnten diese ebenfalls mit dem Ti(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub>/EtAcAc-Komplex reagieren und dadurch das Gel stabilisieren, ohne direkt als Vernetzer zu wirken.

Eine weitere Erklärung für die stabilisierende Wirkung der Seide könnten die Untersuchungen von Zheng et al. liefern.<sup>[49]</sup> Sie beschichteten *Bombyx mori* Seide über das Sol-Gel-Verfahren mit TNP. Durch Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven fanden sie heraus, dass die TNP beschichtete Seide thermisch stabiler ist als die Seide ohne TNP. Sie vermuten, dass die OH-Gruppen auf den TNP mit den amorphen Bereichen der Seide wechselwirken und diese dadurch stabilisieren. Im Umkehrschluss könnte die Seide somit auch die TNP stabilisieren.

Eine weitere Erhöhung der Seidenmenge durch Reduktion der  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung führt zu einer Destabilisierung der erhaltenen HM (Tabelle 4). Aufgrund der geringen Menge an TTIP im Vergleich zur Seide konnte vermutlich kein zusammenhängendes  $\text{TiO}_2$ -Netzwerk gebildet werden, so dass es zu Rissen und schließlich zum Brechen des Materials während des Lösungsmittelaustausches kam.

Zusätzlich zur Seide hat auch das PEG einen Einfluss auf die Bildung der HM. Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen, dass eine Erhöhung der PEG-Masse zu einer Vergrößerung des HM führt. Dabei zeigen die HM mit  $\text{PEG}_{780}$  einen etwas höheren Durchmesser als die entsprechenden HM mit  $\text{PEG}_{8300}$  beziehungsweise  $\text{PEG}_{780/8300}$ . Im Gegensatz zu den Durchmessern der HM zeigen die spezifischen Oberflächen keinen signifikanten Unterschied in Abhängigkeit der Menge und Kettenlänge des eingesetzten PEGs. Nur das HM mit je 0,8 g PEG besitzt eine signifikant geringere spezifische Oberfläche. Die geringen Unterschiede in der spezifischen Oberfläche der anderen HM können auch durch Inhomogenitäten im HM hervorgerufen worden sein.

Darüber hinaus wäre es auch denkbar, dass sich die Unterschiede primär in den Makroporen und weniger in den Mesoporen widerspiegeln. In der Literatur ist bereits beschrieben, dass eine höhere Menge an PEG zu größeren Makroporen in  $\text{TiO}_2$ - oder  $\text{ZrO}_2$ -Monolithen führt.<sup>[130,220,221]</sup> Diese werden jedoch nicht mit der Stickstoffsorption erfasst.

Hasegawa et al.<sup>[130]</sup> teilten die unterschiedlichen gebildeten Phasen in nanoporöse Struktur, isolierte Poren, co-kontinuierliche Struktur und Partikelaggregate ein. Sie beschreiben, dass das PEG über Wasserstoffbrückenbindungen an die gebildeten  $\text{TiO}_2$ -Oligomere adsorbiert und dadurch eine Phasenseparation bewirkt, die dann zu der entsprechenden Porenstruktur führt. Konishi et al.<sup>[221]</sup> beschreiben weiterhin, dass bei zu geringer PEG-Konzentration keine effektive Phasenseparation stattfindet. Dadurch kommt es zur Bildung von Poren im Nanometerbereich. Bei einer zu hohen Konzentration an PEG hingegen steigt die Phasentrennung stark an. Dabei zerbricht die co-kontinuierliche Phase in die Partikelaggregate, um die Grenzflächenenergie zu reduzieren. Guglielmi et al.<sup>[222]</sup> beschreiben, dass das PEG mit den Wassermolekülen, die für die Hydrolyse des Alkoxides benötigt werden, wechselwirkt und dadurch die Gelbildung beeinflusst. Da das PEG sowohl mit den  $\text{TiO}_2$ -Oligomeren als auch mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrücken ausbilden kann, finden vermutlich beide Mechanismen statt.

Nachdem der Einfluss der Seide und des PEGs auf die Bildung der HM diskutiert wurde, soll nun der Fokus auf die Zusammensetzung der  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung gelegt werden. Dabei wird zunächst der Einfluss des Titanalkoxides betrachtet. Die beiden Titanalkoxide  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Pr})_4$  und  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  unterscheiden sich nur im Verzweigungsgrad des Alkylrestes. Aufgrund der geringen Kettenlänge und gleichen Molmasse besitzen beide Titanalkoxide vergleichbare Reaktivitäten, wodurch mit beiden Alkoxiden homogene HM synthetisiert werden konnten.

Bei der Synthese mit  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  kam es zur Phasentrennung, wobei sich die Seide unten abgesetzt hat und sich das  $\text{TiO}_2$  gebrochen auf der Seidenschicht befand. Guglielmi et al.<sup>[222]</sup> haben gezeigt, dass  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  150 mal schneller reagiert als  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ . Daraus kann geschlossen werden, dass auch  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Pr})_4$  und  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  aufgrund der kürzeren Kettenlänge der Alkoxide schneller reagieren als  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ .

Durch die längere Reaktionszeit kann es zu der Trennung zwischen der organischen  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung und der wässrigen Seidenlösung gekommen sein. Eine Beschleunigung der Reaktionszeit durch eine längere Zeit der  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung im Ofen, weniger EtAcAc oder mehr Wasser könnte möglicherweise die Bildung homogener HM mit  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  begünstigen.

Die Variation der Menge an EtAcAc und EtOH hat gezeigt, dass nur für ein Verhältnis von 4,6 und 5,0 mL EtAcAc zu 1,4 beziehungsweise 2,0 mL EtOH ein homogenes HM erhalten wird. Bei zu viel EtAcAc gehen nahezu alle TTIP-Moleküle einen Komplex mit dem EtAcAc ein, wodurch die Reaktion verlangsamt wird, was wiederum zu einer Phasentrennung von Seide und  $\text{TiO}_2$  führt. Wenn die Menge an EtAcAc hingegen zu gering ist, verläuft die Reaktion zu schnell ab, wodurch ebenfalls kein homogenes HM erhalten wird. Diese Beobachtung machten auch Hasegawa et al.<sup>[123]</sup> Sie bestimmten die Gelbildungszeit in Abhängigkeit des Verhältnisses von EtAcAc zu 1-Propanol (PrOH) bei der Synthese von  $\text{TiO}_2$ -Monolithen mit  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ . Eine Zunahme des Volumens an EtAcAc von 2,0 auf 7,0 mL sowie eine gleichzeitige Abnahme des Volumens an PrOH von 5,5 auf 0,5 mL führte zu einer Zunahme der Gelbildungszeit von 30 auf 830 min. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen beschreiben Guglielmi et al.<sup>[222]</sup>, dass viele Metallalkoxide sofort mit Wasser reagieren und ausfallen, ohne dass es zur Gelbildung kommt. Um die Reaktivität der Alkoxide zu senken, empfehlen sie ebenfalls die Zugabe von Liganden wie Carboxylaten, Acetylacetonat oder Acetoacetat.

Neben einer geringeren Menge an Chelatbildner kann auch eine höhere Temperatur die Gelbildung beschleunigen. Die Ergebnisse in Tabelle 8 haben gezeigt, dass ohne die Reaktionszeit im Ofen bei 60 °C eine Phasentrennung zwischen Seide und TiO<sub>2</sub> auftritt. Analog zu den Beobachtungen bei der Variation des Titanalkoxides sowie dem Ligand-zu-Lösungsmittel-Verhältnis ist die Phasentrennung vermutlich ebenfalls auf eine langsamere Hydrolyse und Kondensation des TTIP zurückzuführen. Bereits eine Reaktionszeit von 5 min genügt, um ein homogenes HM zu synthetisieren. Wenn die Reaktionszeit im Ofen zu lange ist, kommt es bereits im Becherglas zur Bildung eines Gels, was an der steigenden Viskosität zu erkennen ist. Dadurch ist dann keine homogene Durchmischung der TiO<sub>2</sub>-Precursorlösung mit der Seiden-PEG-Lösung mehr möglich. Als Ergebnis wird ein inhomogenes HM erhalten.

Als letzter Parameter wurde die Größe des HM variiert. Die Ergebnisse in Tabelle 9 haben gezeigt, dass mit den gewählten Syntheseparametern keine Vergrößerung des HMs auf 7,5 beziehungsweise 9,5 cm möglich war.

Bei den Synthesen mit jeweils 0,4 beziehungsweise 0,8 g PEG und Seide konnte ein Zerbrechen des HM beobachtet werden. Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben wurde, kommt es während des Lösungsmittelaustausches zu einem Schrumpfen des Materials.<sup>[120]</sup> Bei den HM mit einem Durchmesser  $\geq 7,5$  cm kann die entstehende Spannung beim Schrumpfen aufgrund der größeren Materialfläche vermutlich nicht mehr kompensiert werden, wodurch das HM bricht.

Weiterführend dazu untersuchte Dwivedi<sup>[129]</sup> die Trocknungseigenschaften von Aluminiumoxidgelen. Den Trocknungsprozess unterteilte er in zwei Phasen. Am Ende der ersten Phase verlagert sich die Wasser-Luft-Grenzfläche von der Geloberfläche ins Innere des Gels. Dadurch kommt es zu einem rapiden Schrumpfen des Gels an der Oberfläche, während die inneren Schichten aufgrund des restlichen enthaltenen Wassers nicht so schnell schrumpfen. Das führt zu Zugspannungen auf der Oberfläche und zu Druckspannungen im Inneren des Gels, was schließlich zur Bildung von Rissen führen kann. Er beobachtete weiterhin, dass mit steigender Dicke der Gele über 40 - 80  $\mu\text{m}$  das Schrumpfen zu einem Brechen der Gele führte.

Basierend auf den beschriebenen Kräften im Gel während des Trocknens kann ein ähnliches Verhalten möglicherweise auch beim Lösungsmittelaustausch auftreten, da auch hier ein Schrumpfen des Gels stattfindet. Durch die Zugabe des Wassers findet vermutlich zunächst eine Hydrolyse der restlichen Oligomere an der Oberfläche statt. Durch die Bildung

weiterer TNP kommt es zu einem Schrumpfen des Gels an der Oberfläche. Im Inneren des HM verläuft die Hydrolyse hingegen langsamer, da die Wassermoleküle bereits an der Oberfläche reagieren. Dadurch schrumpft das Gel im Inneren nicht so stark. Aufgrund der Spannungen zwischen Oberfläche und dem Inneren des Gels kann es zur Bildung von Rissen im Gel kommen.

Bei den HM mit einem Durchmesser von 6 cm ist die Oberfläche geringer, wodurch die entstehenden Spannungen möglicherweise besser verteilt und kompensiert werden können. Bei den größeren HM ist diese Kompensation aufgrund der höheren Oberfläche vermutlich nicht möglich, wodurch das Gel bricht.

Bei den Synthesen mit einem doppelten Ansatz konnte eine Phasentrennung bei den erhaltenen Materialien beobachtet werden. Möglicherweise reichte die Reaktionszeit der  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung von 9 min bei 60 °C im Ofen nicht aus, um die Gelbildung so zu beschleunigen, dass ein homogenes HM gebildet werden konnte. Durch die hohe Menge an Lösung könnte möglicherweise auch die Diffusion der Wassermoleküle zu langsam erfolgt sein, um das Gel zu bilden, bevor es zu einer Phasentrennung zwischen der Seide-PEG-Lösung und der  $\text{TiO}_2$ -Precursorlösung kam.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass durch eine geschickte Wahl der Parameter erfolgreich HM aus Seide, PEG und TNP hergestellt werden können. Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen  $\text{TiO}_2$ -Monolithen<sup>[130,217,219,220]</sup> konnten durch Hinzufügen der Seide größere HM mit einem Durchmesser bis zu 4,5 cm synthetisiert werden. Durch die Zugabe von PEG werden der Materialdurchmesser und möglicherweise auch die Porenstruktur beeinflusst. Darüber hinaus haben die Art des Titanalkoxides, die Menge von EtAcAc sowie die Reaktionsdauer im Ofen einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Gelbildung.



## 4 Charakterisierung der Hybridmaterialien

Aus der Variation diverser Parameter geht hervor, dass mit der verwendeten Syntheseroute erfolgreich zwei Arten von HM synthetisiert werden konnten. Bei den HM aus  $\text{TiO}_2$  und Seide (TS) wurde das beste Ergebnis bei einer Seidenmasse von 0,8 g erhalten. Darüber hinaus lieferte auch eine Kombination aus  $\text{TiO}_2$ , PEG und Seide (TPS) homogene HM. Um die beiden HM besser miteinander vergleichen zu können, wurde für das TPS HM eine Zusammensetzung aus 0,4 g Seide und 0,4 g PEG (0,2 g PEG<sub>780</sub> und 0,2 g PEG<sub>8300</sub>) gewählt. Das entspricht derselben Menge an organischen Bestandteilen wie im TS HM mit 0,8 g Seide. Um zu untersuchen, wie sich der Zusatz von PEG auf die Struktur der HM auswirkt, wurde für beide HM eine ausführliche Charakterisierung vorgenommen.

### 4.1 Ergebnisse

In Abbildung 21 sind Fotos der HM gezeigt. Das nasse TPS HM (a) ist hellgelb und besitzt einen Durchmesser von 4,0 cm. Das Reaktionsgefäß für die Synthese hatte einen Durchmesser von 6,0 cm. Das zeigt, dass es während der Synthese zu einem Schrumpfen des Materials kommt. Durch das anschließende Trocknen verliert das HM zusätzlich etwa 70 - 75 % seiner Masse und schrumpft auf einen Durchmesser von 2,0 cm (Abbildung 21c). Nach der Reaktion mit Goldsäure tritt eine Farbveränderung der Materialoberfläche von hellgelb zu violett auf, während die Größe des HMs konstant bleibt. Die Farbveränderung ist von der Menge der eingesetzten Goldsäure abhängig. So weist die Oberfläche des TPS\_Au<sub>1,0</sub> HMs eine hellviolette Farbe auf, wohingegen TPS\_Au<sub>2,5</sub> eine intensive violette Farbe besitzt (b). Eine weitere Erhöhung der Menge an Goldsäure führt zu einer dunkelvioletten Farbe für TPS\_Au<sub>5,0</sub> und zu einer dunklen Oberfläche mit einem Goldschimmer für TPS\_Au<sub>10,7</sub> (Anhang 1). Anhand der Eindringtiefe der violetten Farbe wurde die Eindringtiefe der Goldpartikel in das Material abgeschätzt. Lichtmikroskopische Aufnahmen des Materialquerschnitts von TPS\_Au<sub>2,5</sub> zeigen eine Eindringtiefe der Goldpartikel von etwa 120  $\mu\text{m}$  (Anhang 2).

Das nasse PEG-freie TS HM (d) hat eine hellgelbe Farbe und einen Durchmesser von 4,5 cm. Durch das Trocknen verliert es ebenfalls 70 - 75 % seiner Masse und schrumpft auf einen Durchmesser von 2,5 cm (f). Ein weiterer Unterschied ist nach der Reaktion mit Goldsäure zu erkennen. Anders als TPS\_Au<sub>2,5</sub> besitzt TS\_Au<sub>2,5</sub> nur eine schwache, hellviolette Farbe (e). Eine Erhöhung der Goldsäuremasse auf 5,0 beziehungsweise 10,0 mg führt zu

einem leichten Graustich, aber nicht zu einer intensiveren violetten Farbe (Anhang 3). Die Eindringtiefe der Goldpartikel für TS\_Au<sub>2,5</sub> beträgt etwa 400 µm (Anhang 2).

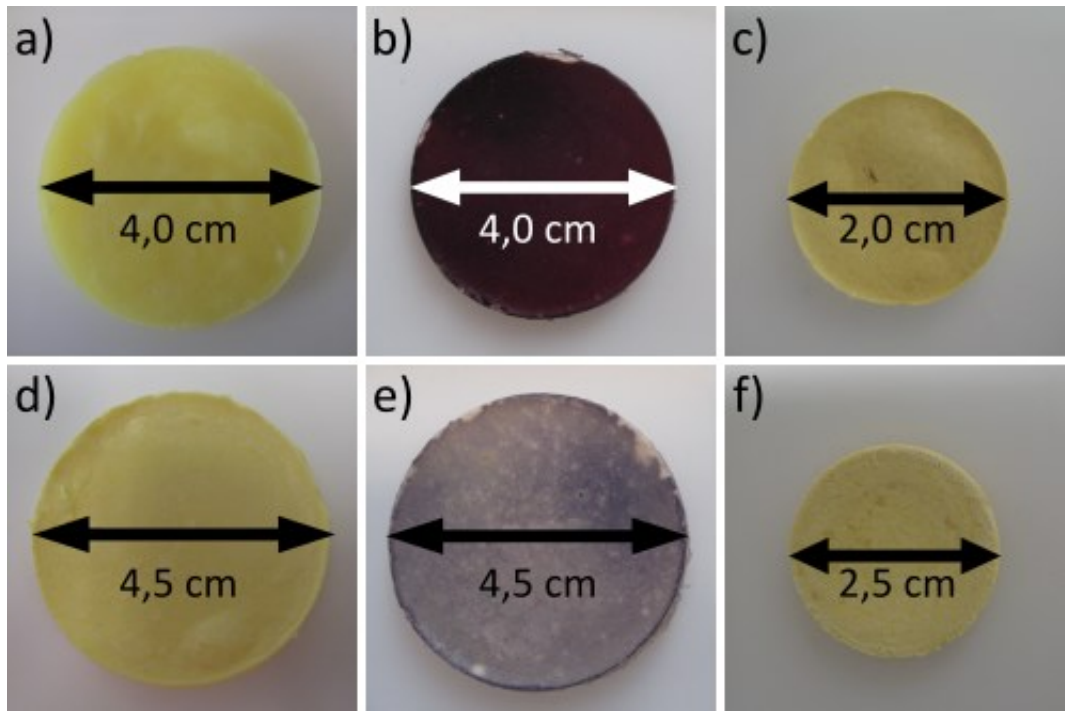


Abbildung 21: Fotos der synthetisierten HM: a) TPS nass, b) TPS\_Au<sub>2,5</sub> nass, c) TPS trocken, d) TS nass, e) TS\_Au<sub>2,5</sub> nass, f) TS trocken

Nach der optischen Analyse der Materialien wurden diese mittels Rasterelektronenmikroskopie (englisch: scanning electron microscopy, SEM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDXS) untersucht (Abbildung 22). Das TPS HM besitzt eine raue und ziemlich dicht gepackte Oberfläche, die neben Poren mit einem Durchmesser von bis zu 16 µm auch kleine Aggregate mit einer Größe von 1 - 15 µm aufweist. Bei einer höheren Vergrößerung werden kleinere Poren mit einem Durchmesser von 0,04 - 0,1 µm sichtbar, die sich um die eben beschriebenen großen Poren anordnen. Das Inset zeigt die SEM Aufnahme einer gemörsterten TPS Probe. Diese weist sowohl glatte Bereiche als auch Poren im Material auf. Mittels EDXS Analyse konnten Titan und Sauerstoff nachgewiesen werden, die auf die Bildung von TiO<sub>2</sub> schließen lassen.

Nach der Goldabscheidung scheint sich die Oberfläche der Proben bis zu einem gewissen Grad zu öffnen. Das TPS\_Au<sub>2,5</sub> HM zeigt auf der einen Seite analog zum goldfreien TPS HM eine geschlossene Oberfläche mit großen Poren, die von kleineren Poren umgeben sind. Des Weiteren befinden sich auch hier kleinere Aggregate auf der Probenoberfläche. Im

Gegensatz zum TPS ist die Oberfläche des TPS\_Au<sub>2,5</sub> teilweise geöffnet und zeigt eine inhomogene, makroporöse Struktur. Bei höheren Vergrößerungen sind zudem kleine weiße Punkte (einige sind durch weiße Kreise gekennzeichnet) auf der Oberfläche zu erkennen. Mittels EDXS Analyse konnte Au in diesen Bereichen nachgewiesen werden. Darüber hinaus deuten die EDXS Signale für Ti und O wiederum auf die Bildung von TiO<sub>2</sub> hin.

Die PEG-freien Proben zeigen eine abweichende Oberflächenstruktur. Bei geringen Vergrößerungen scheint TS eine körnige, geschlossene Oberfläche zu besitzen. Bei höheren Vergrößerungen erkennt man, dass die Oberfläche aus vielen miteinander verbundenen sphärischen Partikeln aufgebaut ist. Das Inset der gemörserten Probe zeigt, dass nicht nur die Oberfläche sondern das gesamte HM aus miteinander verbundenen sphärischen Partikeln aufgebaut ist. Die einzelnen Partikel weisen einen Durchmesser von etwa 1,5 µm auf. Die EDXS Analyse zeigt neben Ti und O auch Signale für Ca und Cl. Letztere werden durch CaCl<sub>2</sub>, welches zum Lösen der Seide eingesetzt wurde, hervorgerufen. Die EDXS Daten deuten daher an, dass das CaCl<sub>2</sub> während des Lösungsmittelaustausches nicht vollständig aus dem HM herausgewaschen wurde.

Die Oberflächenmorphologie von TS\_Au<sub>2,5</sub> weist keine Unterschiede gegenüber dem goldfreien TS HM auf. Zusätzlich sind auch hier bei höheren Vergrößerungen weiße Punkte zu erkennen. Die Analyse mittels EDXS bestätigt das Vorhandensein von Au in der Nähe der weißen Punkte. Neben den Au Signalen sind auch die Ti und O Signale deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zu TS treten keine Signale für Ca und Cl auf. Möglicherweise wurde das restliche CaCl<sub>2</sub> während der Synthese der Goldpartikel herausgewaschen.

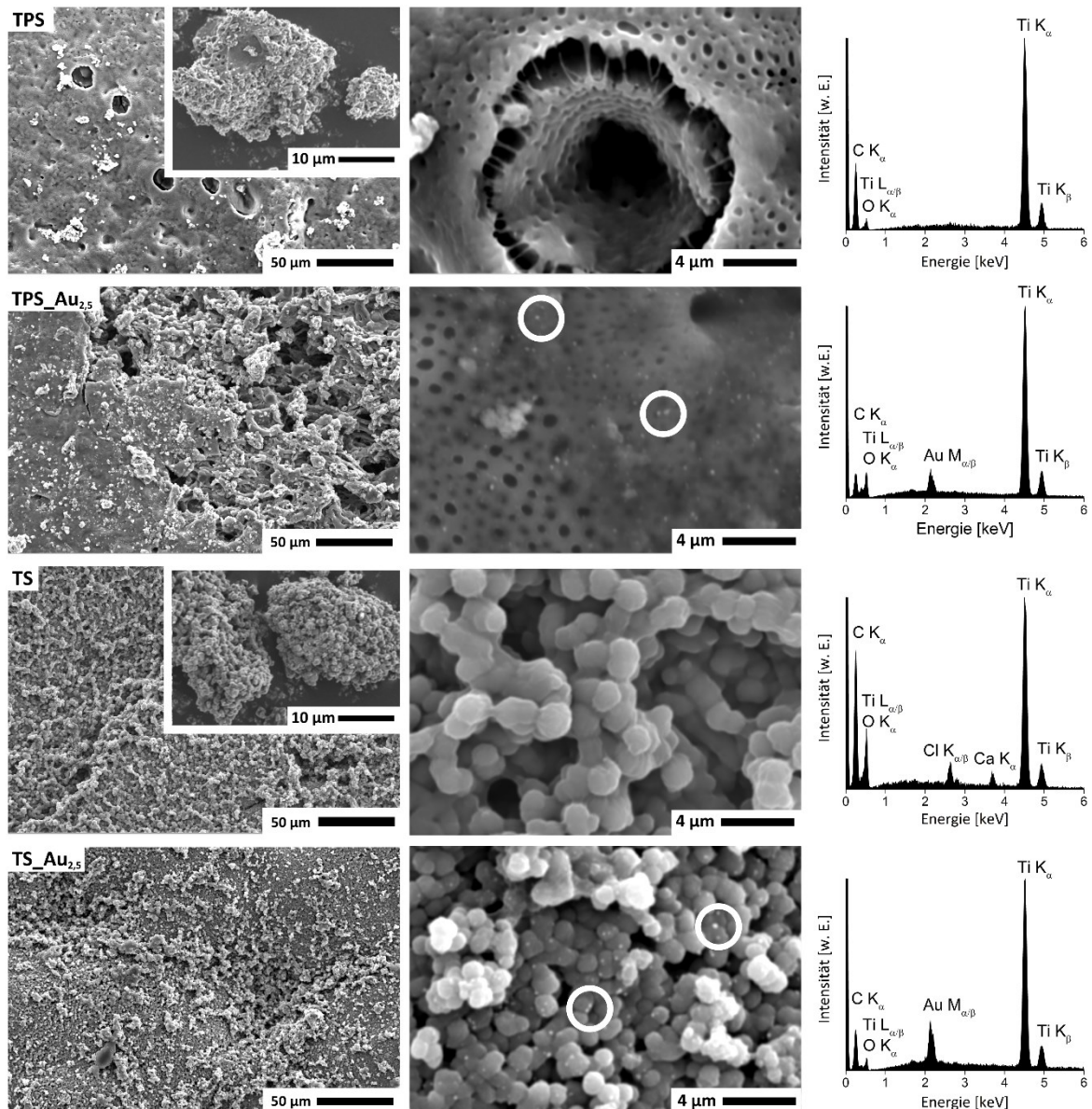


Abbildung 22: SEM Aufnahmen der Oberflächen von TPS, TPS<sub>Au<sub>2.5</sub></sub>, TS und TS<sub>Au<sub>2.5</sub></sub> bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Insets zeigen das gemörserte HM, die Kreise markieren einige Goldpartikel. Neben den SEM Aufnahmen ist jeweils ein entsprechendes EDX Spektrum gezeigt.

Für die SEM Analyse wurden die getrockneten Proben untersucht. Für die Photokatalyse (siehe Kapitel 5 und 6) werden jedoch die nassen Proben verwendet. Um zu untersuchen, ob die Poren im TPS HM während der Synthese oder erst während des Trocknungsprozesses gebildet werden, wurden von dieser Probe zusätzlich Kryo-SEM Messungen durchgeführt (Abbildung 23). Analog zu den SEM Aufnahmen sind auch in den Kryo-SEM Aufnahmen große Poren mit einem Durchmesser von 11 - 19  $\mu\text{m}$  und kleinere Poren mit einem Durchmesser von 2 - 8  $\mu\text{m}$  zu erkennen. Bei höheren Vergrößerungen sind auch Poren unter 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser sichtbar. Im Vergleich zu der trockenen Probe scheinen

die Poren der nassen Probe einen etwas größeren Durchmesser zu haben. Zudem scheinen die Poren nicht so tief zu sein. Das könnte jedoch daran liegen, dass nur das Lösungsmittel an der Oberfläche für die SEM Aufnahmen sublimiert wurde.

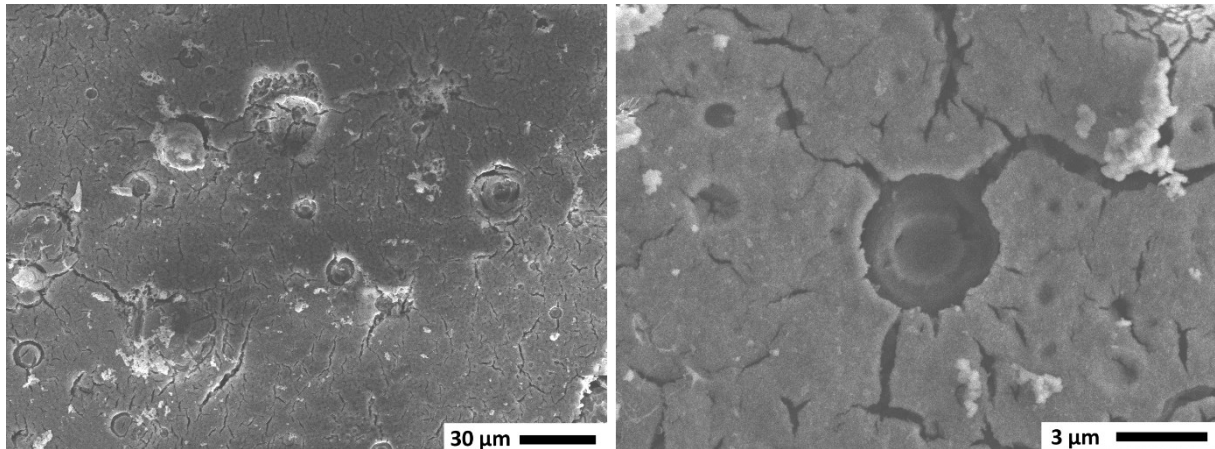


Abbildung 23: Kryo-SEM Aufnahmen von der Oberfläche des nassen TPS HMs bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Um die Struktur der Materialien und die Größe der Au und  $\text{TiO}_2$ -Partikel näher zu bestimmen, wurden transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 24). Bei niedrigen Vergrößerungen sind signifikante Unterschiede zwischen den TPS und TS HM zu erkennen. Das TPS HM weist dichtgepackte Poren mit einem Durchmesser von 0,4 - 4,0  $\mu\text{m}$  auf. Die Bereiche zwischen den Poren besitzen eine Breite von 0,1 - 1,8  $\mu\text{m}$ . Darüber hinaus konnten einige größere Poren mit Durchmessern von bis zu 51  $\mu\text{m}$  im Material nachgewiesen werden (Abbildung 24, Anhang 4). Einige dieser größeren Poren haben einen dunkleren Farbton als die kleineren Poren. Das könnte bedeuten, dass diese Poren mit Seide gefüllt sind, da die Seide zuvor mit Uranylacetat kontrastiert wurde. Die helleren Poren hingegen scheinen nur mit dem Harz gefüllt zu sein, das für die Probenpräparation verwendet wurde. Ob sich das PEG in den dunkleren oder helleren Poren befindet oder sogar während der Synthese aus dem HM herausgewaschen wurde, kann nicht gesagt werden.

Das TS HM weist deutlich weniger, aber dafür größere Poren als das TPS HM auf. Die Porendurchmesser liegen hier im Bereich von 10 - 100  $\mu\text{m}$ . Der Abstand zwischen den Poren ist mit 2 - 20  $\mu\text{m}$  (weiße Linien in Abbildung 24) ebenfalls deutlich größer als beim TPS. Alle Poren weisen zudem eine leicht graue Färbung auf, die auf eine mögliche Füllung mit Seide hindeutet.

Bei höheren Vergrößerungen ist zu erkennen, dass die Poren von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (TNP) umgeben sind. Die Größe der TNP ist in beiden HM gleich und beträgt  $5,5 \pm 1,5$  nm. Unterschiede sind hingegen in der Packung der TNP zu erkennen. Im TS HM besitzen die TNP eine offene, clusterartige Struktur. Die einzelnen TNP-Cluster können dabei Abstände von bis zu 100 nm zueinander aufweisen. Im Gegensatz dazu liegen die TNP im TPS HM dicht gepackt vor. Hohlräume in der Größenordnung von 10 - 100 nm zwischen den TNP wie im TS HM sind nicht zu erkennen.

Die bereits im SEM nachgewiesenen Au-Nanopartikel (AuNP) sind auch im TEM deutlich zu erkennen (weiße Kreise in Abbildung 24). Anders als die TNP weisen die AuNP in TPS\_Au<sub>2,5</sub> und TS\_Au<sub>5,0</sub> deutliche Unterschiede auf. Im TPS\_Au<sub>2,5</sub> HM sind die AuNP ziemlich dicht gepackt und befinden sich primär an den Grenzflächen zwischen TNP und Pore. Die meisten AuNP haben eine Größe von 10 - 18 nm, aber auch kleinere und größere AuNP von 3 beziehungsweise 38 nm konnten nachgewiesen werden (Abbildung 24, Anhang 5).

Die AuNP im TS\_Au<sub>5,0</sub> HM sind deutlich kleiner, nicht so dicht gepackt und dringen tiefer in die TNP-Schicht ein. Um die Größe der AuNP besser bestimmen zu können, wurde eine höhere Vergrößerung gewählt (Anhang 6). Hier ist deutlich die homogene Verteilung der AuNP sowie deren Durchmesser von 7 - 13 nm zu erkennen. Darüber hinaus scheinen auch kleinere AuNP vorhanden zu sein.

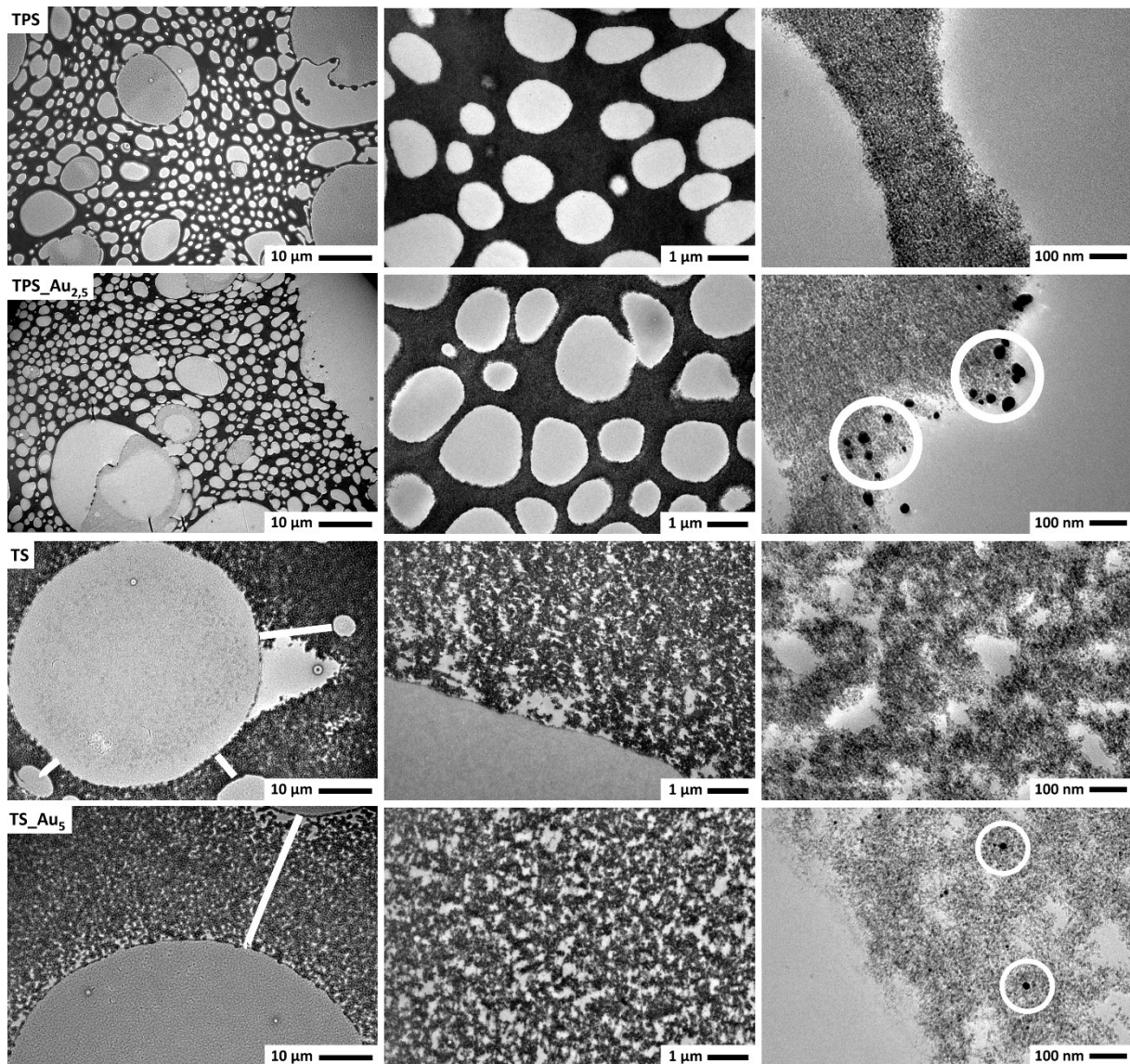


Abbildung 24: TEM Aufnahmen von TPS, TPS\_Au<sub>2,5</sub>, TS und TS\_Au<sub>5,0</sub> bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die weißen Kreise in TPS\_Au<sub>2,5</sub> und TS\_Au<sub>5,0</sub> markieren AuNP, die weißen Linien in TS und TS\_Au<sub>2,5</sub> markieren den Abstand zwischen den Poren.

Die TNP und AuNP wurden zusätzlich noch mit einem hochauflösenden TEM (HRTEM), mit schneller Fouriertransformation sowie mit EDXS analysiert (Abbildung 25). In den HRTEM Aufnahmen der TS\_Au<sub>5,0</sub> Probe ist ein sphärisches AuNP mit einem Durchmesser von 12 nm zu sehen, das von TNP umgeben ist. Die zu erkennenden Netzebenen (weiße Striche) zeigen, dass kristalline TNP mit einer Größe von etwa 5 nm vorliegen. Die Fouriertransformation wurde von dem gesamten HRTEM Bild (Abbildung 25 oben) erstellt. Die erhaltenen Netzebenenabstände sind in Tabelle 10 aufgelistet und können TiO<sub>2</sub> (Anatas oder Brookit) beziehungsweise Au zugeordnet werden. Somit liegen sowohl die TNP als auch

die AuNP in kristalliner Form vor. Das gezeigte EDX Spektrum wurde direkt von einem der dunklen sphärischen Partikel aufgenommen. Das intensive Au Signal zeigt, dass in diesem Bereich Au vorhanden ist.

Analog zum TS\_Au<sub>5,0</sub> HM sind in Abbildung 25 auch die Daten für das TPS\_Au<sub>2,5</sub> HM dargestellt. Die HRTEM Aufnahmen zeigen ein sphärisches, 15 nm großes AuNP, welches von etwa 5 nm großen TNP umgeben ist. Die aus der Fouriertransformation erhaltenen Netzebenenabstände konnten ebenfalls TiO<sub>2</sub> beziehungsweise Au zugeordnet werden (Tabelle 10). Das gezeigte EDX Spektrum wurde von einem AuNP aufgenommen und zeigt neben den Signalen für Au auch ein schwaches Signal für Ti. Die Cu Signale in beiden Spektren werden durch das Kupfernetzchen hervorgerufen.

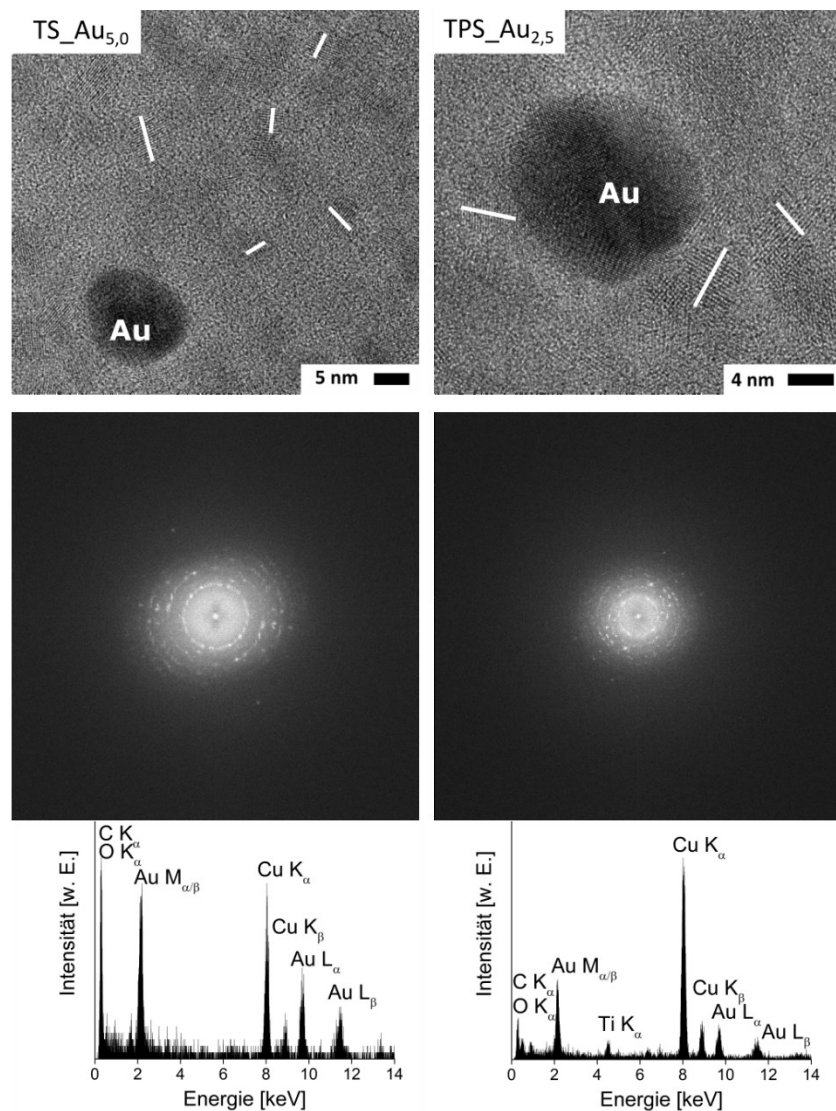


Abbildung 25: Darstellung der HRTEM Aufnahmen von TS\_Au<sub>5,0</sub> (oben links) und TPS\_Au<sub>2,5</sub> (oben rechts) sowie der entsprechenden FFT (englisch: fast fourier transformation) Bilder (Mitte) und der EDX Spektren (unten) der gezeigten Partikel. Die weißen Striche kennzeichnen die Netzebenen der TNP.



Tabelle 10: Analyse der FFT und Vergleich der erhaltenen Netzebenenabstände mit den Literaturdaten.<sup>[223]</sup>

<b>gemessen</b>		<b>Anatas</b>		<b>Brookit</b>		<b>Gold</b>	
<b>TS_Au<sub>5,0</sub></b>		<b>[ICDD 98-015-4602]</b>		<b>[ICDD 00-029-1360]</b>		<b>[ICDD 00-004-0784]</b>	
K [1/nm]	d [nm]	hkl	d [nm]	hkl	d [nm]	hkl	d [nm]
2,821	0,354	011	0,353	120	0,351		
3,501	0,286			121	0,290		
4,231	0,236	004	0,237	131	0,237	111	0,236
5,238	0,191	020	0,190	231	0,189		
5,871	0,170	015	0,170	320	0,169		
4,179*	0,239					111	0,236
4,937*	0,203					200	0,204
<b>gemessen</b>		<b>Anatas</b>		<b>Brookit</b>		<b>Gold</b>	
<b>TPS_Au<sub>2,5</sub></b>		<b>[ICDD 98-015-4602]</b>		<b>[ICDD 00-029-1360]</b>		<b>[ICDD 00-004-0784]</b>	
K [1/nm]	d [nm]	hkl	d [nm]	hkl	d [nm]	hkl	d [nm]
2,868	0,349	011	0,353	120	0,351		
4,693	0,213			221	0,213		
5,162	0,194	020	0,190	032	0,197		
5,930	0,169	015	0,170	320	0,169		
4,166*	0,240					111	0,236
4,937*	0,203					200	0,204

\*FFT von dem AuNP

Um die Kristallphasen im HM zu charakterisieren, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme (englisch: X-ray powder diffraction, XRD) aufgenommen. Wie in Abbildung 26 zu erkennen ist, weisen alle vier HM dieselben Reflexpositionen auf. Darüber hinaus sind auch keine signifikanten Unterschiede in der Reflexbreite oder Reflexintensität zwischen den HM zu erkennen. Die erhaltenen Signale können primär dem Anatas (ICDD: 98-015-4602) zugeordnet werden (Anhang 7). Der Reflex bei  $30,5^\circ$   $2\theta$  hingegen verweist auf den 121 Reflex des Brookits (ICDD: 00-029-1360). Die anderen Brookit Reflexe werden von den breiten Anatas Reflexen überlagert (Anhang 7). Der 121 Reflex ist mit 90 % der

zweitintensivste Brookit Reflex. Der 004 Reflex des Anatas bei  $37,8^\circ 2\theta$  hingegen besitzt nur eine relative Intensität von 17,4 %, bezogen auf den intensivsten 011 Reflex bei  $25,2^\circ 2\theta$ . Daraus ergibt sich, dass Anatas im Überschuss vorliegt und Brookit nur zu einem geringen Anteil im Material vorhanden ist. Das Fehlen des intensivsten 110 Rutil Reflexes (ICDD: 98-016-9628) bei  $27,3^\circ 2\theta$  zeigt, dass kein messbarer Anteil an Rutil in den HM enthalten ist. Aufgrund der breiten Reflexe und der Tatsache, dass Brookit alle Anatas Reflexe überlagert, kann keine quantitative Aussage zum Verhältnis von Anatas zu Brookit getroffen werden.

Ergänzend zu der Zuordnung der Kristallphase über die Reflexlage können aus der Reflexbreite Partikeldurchmesser über die Scherrer-Gleichung<sup>[181]</sup> berechnet werden. Die Analyse der Anatasreflexe ergibt für alle HM einen Durchmesser der Anatas-NP von  $4,0 \pm 0,5$  nm. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den ermittelten Partikelgrößen aus den TEM Aufnahmen ( $5,5 \pm 1,5$  nm, Abbildung 24, Abbildung 25) überein.

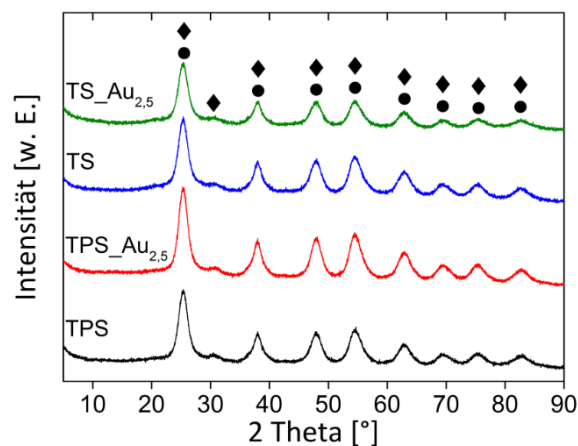


Abbildung 26: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der HM (● Anatas, ◆ Brookit). Die Zuordnung zu Anatas und Brookit gilt analog für alle 4 Diffraktogramme.

Für die photokatalytischen Messungen (siehe Kapitel 5 und 6) wurden die nassen HM verwendet. Um sicherzugehen, dass während des Trocknens keine Phasenumwandlungen stattfinden, wurde für TPS ein Diffraktogramm des nassen HM aufgenommen (Abbildung 27). Das Diffraktogramm zeigt aufgrund des enthaltenen Wassers ein deutlich höheres Rauschen und einen intensiveren Untergrund. Dennoch sind sowohl identische Reflexlagen sowie Reflexbreiten zu erkennen. Daraus kann geschlossen werden, dass während des Trocknungsprozesses keine Phasenänderung auftritt. Die Analyse der Partikelgröße über die Scherrer-Gleichung<sup>[181]</sup> liegt mit  $4,1 \pm 0,5$  nm im selben Bereich wie für das trockene HM.

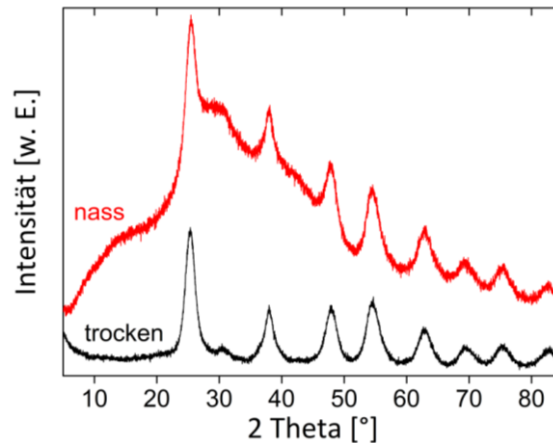


Abbildung 27: XRD Aufnahme von dem nassen (rot) und trockenen (schwarz) TPS HM.

Die Diffraktogramme ermöglichen die Zuordnung zum  $\text{TiO}_2$ , aber es konnten keine Reflexe für Au in den Diffraktogrammen von  $\text{TPS}_{\text{Au}_{2,5}}$  und  $\text{TS}_{\text{Au}_{2,5}}$  nachgewiesen werden. Um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, Goldreflexe detektieren zu können, wurde die Messung mit einer erhöhten Anzahl an Scans in einem Bereich durchgeführt, in dem Goldreflexe erwartet werden. Der intensivste Goldreflex (111, ICDD: 00-004-0784) bei  $38,2^\circ 2\theta$  überlagert sich mit dem 004 Reflex des Anatase. Daher wurde der Fokus auf den zweitintensivsten 200 Reflex bei  $44,4^\circ 2\theta$  gelegt und ein Messbereich von  $35 - 47^\circ 2\theta$  ausgewählt. Zusätzlich wurde für die Messung ein HM mit einem höheren Goldanteil von 5,0 mg gewählt. Das Diffraktogramm von  $\text{TS}_{\text{Au}_{5,0}}$  zeigt jedoch auch keinen Reflex bei  $44,4^\circ 2\theta$  (Abbildung 28). Der schwache Reflex bei  $42,3^\circ 2\theta$  ist der 221 Reflex vom Brookit. Daraus resultiert, dass auch die Goldkonzentration im  $\text{TS}_{\text{Au}_{5,0}}$  zu gering für einen Nachweis mittels XRD ist.

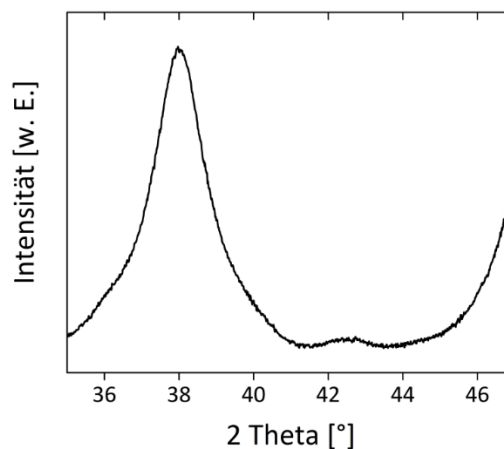


Abbildung 28: Diffraktogramm von  $\text{TS}_{\text{Au}_{5,0}}$  zwischen  $35 - 47^\circ 2\theta$  mit höherer Intensität durch mehrere Scans.

Um die AuNP nachweisen zu können, wurden Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) Messungen durchgeführt. In Abbildung 29 sind die Au 4f, Ti 2p, C 1s, N 1s, und O 1s XP Spektren der TS\_Au<sub>2,5</sub> und TPS\_Au<sub>2,5</sub> Oberflächen dargestellt. Diese weisen für beide HM dieselbe Signallage aber unterschiedliche Signalintensitäten auf. Die Zuordnungen der jeweiligen Bindungsenergien sind in Tabelle 11 dargestellt und stimmen gut mit der Literatur überein.

Der Hauptpeak für Au liegt für beide HM bei Au 4f<sub>7/2</sub> = 84,0 ± 0,2 eV und kann dem metallischen Au<sup>0</sup> zugeordnet werden.<sup>[224]</sup> Somit kann bestätigt werden, dass sich AuNP gebildet haben. Das schwache Signal bei Au 4f<sub>7/2</sub> = 85,1 eV im TPS\_Au<sub>2,5</sub> HM ist wahrscheinlich auf eine lokale Aufladung zurückzuführen. Nicht reagierte Au<sup>3+</sup> Spezies von der Goldsäure (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) würden ein Signal bei Au 4f<sub>7/2</sub> = 86,6 eV hervorrufen.<sup>[225,226]</sup> Da kein Signal bei dieser Energie auftritt, kann das Vorhandensein einer Au<sup>3+</sup> Spezies ausgeschlossen werden.

Der Ti 2p<sub>3/2</sub> Peak bei einer Bindungsenergie von 459,0 eV sowie der O 1s Peak bei 530,5 eV können dem TiO<sub>2</sub> zugeordnet werden.<sup>[227]</sup> Eine Unterscheidung zwischen den Kristallphasen des TiO<sub>2</sub> konnte nicht vorgenommen werden. Das Ti 2p<sub>3/2</sub> Signal bei 459,0 eV kann zusätzlich der Ti-O-C Bindung zugeordnet werden. Diese kann entweder durch die Bindung der Seide beziehungsweise des PEGs an das TiO<sub>2</sub> entstehen oder durch nicht reagierte Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>/Ethylacetoacetat-Komplexe hervorgerufen werden.<sup>[228]</sup>

Der intensive Stickstoffpeak bei N 1s = 400,1 eV ist auf Amide und Amine in der Seide zurückzuführen.<sup>[229–232]</sup> Diese Zuordnung wird von den korrespondierenden Kohlenstoffsignalen bei C 1s = 286,4 eV (C-N) und 288,3 eV (O=C-N) sowie dem entsprechenden Sauerstoffsignal bei O 1s = 531,8 eV (O=C-N) bestätigt.<sup>[231–235]</sup> Das schwache Signal bei N 1s = 402,0 eV wurde in der Literatur dem protonierten Stickstoff zugeordnet.<sup>[233]</sup>

Das XP Spektrum von O 1s zeigt neben den bereits besprochenen Signalen für TiO<sub>2</sub> (530,5 eV) und O=C=N (531,8 eV) noch ein weiteres Signal bei einer Bindungsenergie von 533,3 eV. Dieser Peak verweist auf eine C-O Gruppe, die im PEG oder in der Seide zu finden ist.<sup>[231,233]</sup> Darüber hinaus deuten die O 1s Bindungsenergien bei 531,8 eV und 533,3 eV auch auf Ti-OH Bindungen hin, die auf adsorbierte OH-Gruppen oder adsorbierte Wassermoleküle zurückgeführt werden können.<sup>[236]</sup>

Das C 1s Signal besteht aus einem Multiplett mit unterschiedlichen Bindungsenergien. Der Peak bei C 1s = 288,3 eV konnte bereits der O=C-N Gruppe zugeordnet werden. Das

Signal bei C 1s = 286,4 eV deutet sowohl auf eine C-N als auch auf eine C-O Gruppe hin.<sup>[231–235]</sup> Eine Unterscheidung der Signale ist nicht möglich. Die Bindungsenergie bei C 1s = 285,0 eV ist charakteristisch für C-H Gruppen, die im PEG und in der Seide enthalten sind.<sup>[231,233–235]</sup>

Tabelle 11: XPS Bindungsenergien, Zuordnungen zu den entsprechenden Bindungspartnern sowie die entsprechenden prozentualen Zusammensetzungen für die Proben TS\_Au<sub>2,5</sub> und TPS\_Au<sub>2,5</sub>.

Peak	Bindungsenergie [eV] *	TS_Au <sub>2,5</sub>	TPS_Au <sub>2,5</sub>	Zuordnung
		Atomprozent [%]	Atomprozent [%]	
Au 4f <sub>7/2</sub>	84,0	2,2	1,2	Au <sup>0</sup> [224]
C 1s	285,0	23,9	16,2	C-C/ C-H [231,233–235] Ti-O-C <sup>[228]</sup>
	286,4	20,2	21,0	C-N/ C-O [231–235]
	288,3	16,4	16,7	O=C-N/ O=C-OH [232–235]
N 1s	400,1	16,4	16,8	C-N-H/ O=C-N [229–232]
	402,0	0,6	0,5	C-N <sup>+</sup> H <sub>x</sub> [233]
Ti 2p <sub>3/2</sub>	459,0	0,2	2,1	TiO <sub>2</sub> [227] Ti-O-C <sup>[228]</sup>
O 1s	530,5	-	4,7	TiO <sub>2</sub> [227]
	531,8	17,0	16,9	O=C-N/ O=C [231,233] Ti-OH <sup>[236]</sup>
	533,3	3,2	3,5	C-O [231,233] Ti-OH <sup>[236]</sup>

\* Die Bindungsenergien sind auf die C 1s = 285,0 eV Energie der Kohlenwasserstoffe referenziert. Daraus resultiert ein Fehler von ± 0,2 eV für schwache Signale wie beispielsweise für Au 4f<sub>7/2</sub>.

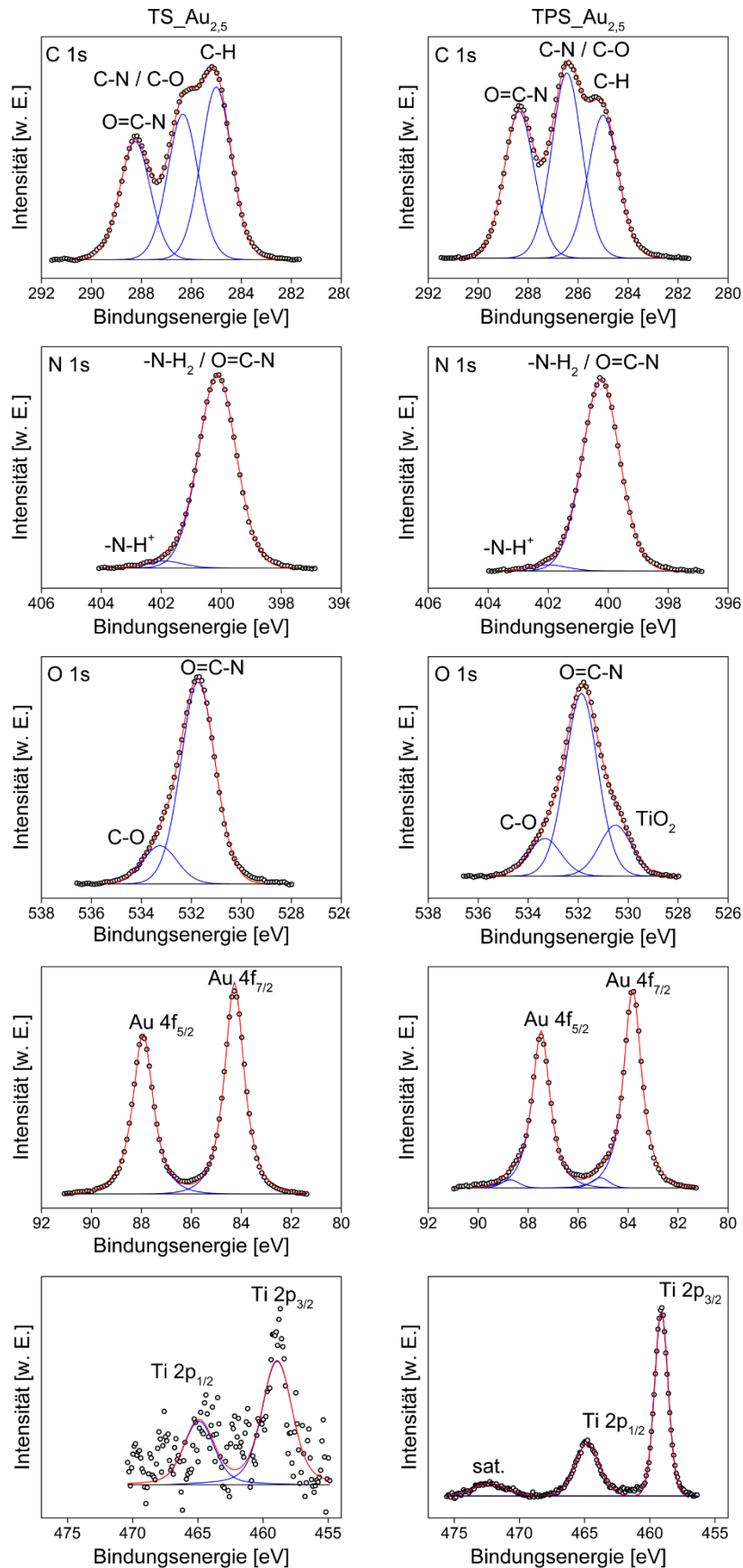


Abbildung 29: Au 4f, Ti 2p, C 1s, N 1s, und O 1s XP Spektren der TS\_Au<sub>2,5</sub> (links) und TPS\_Au<sub>2,5</sub> (rechts) Oberflächen. Gezeigt sind jeweils die experimentellen Daten (offenen Kreise), die Summe der Fits (rot) und die einzelnen Fits (blau).

Um die Eindringtiefe der AuNP zu bestimmen, wurde am Beispiel von TPS\_Au<sub>2,5</sub> ein Tiefenprofil von der Probenoberfläche angefertigt (Abbildung 30). Die Konzentration von O steigt mit zunehmender Materialtiefe von 48,5 auf 60 % an, während die Konzentration von Ti von 21,9 auf 33 % ansteigt. Im Gegensatz dazu sinken die Atomkonzentrationen von Au von 2,8 auf 0,8 %, die von N von 6,7 auf 1,6 % und die von C von 20,1 auf 4,5 % während des Sputtervorgangs. Das zeigt, dass sich an der Oberfläche auf den TNP Au und Seide befindet. Aufgrund der Oberflächenrauigkeit kann keine Aussage zur Dicke der abgetragenen Schicht getroffen werden.<sup>[237]</sup>

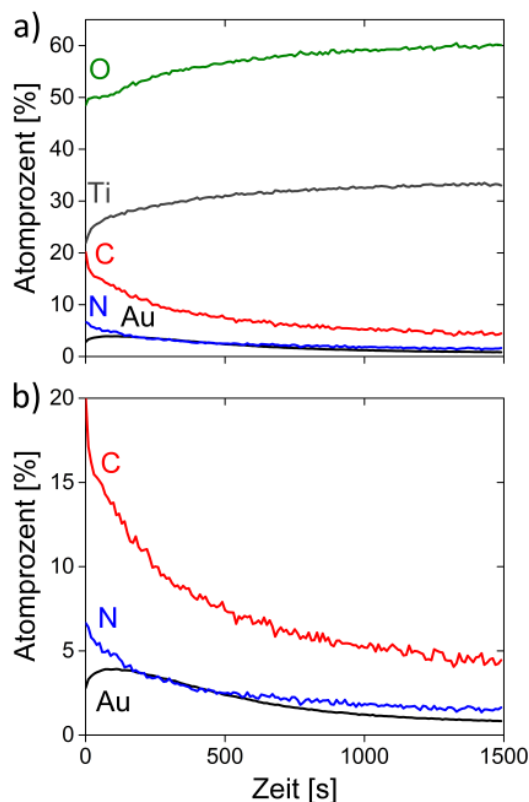


Abbildung 30: XPS Tiefenprofil von der TPS\_Au<sub>2,5</sub> Oberfläche. a) komplettes Tiefenprofil, b) Vergrößerung des Bereichs von 0 - 20 Atomprozent.

Die Analyse der Materialoberfläche mittels XPS wurde durch die Elementaranalyse (EA) des Bulkmaterials ergänzt. In Tabelle 12 sind die C, H und N Anteile zusammengefasst. Die Summe von C, H und N (CHN) spiegelt den organischen Anteil im Material wider. Eine Bestimmung des Sauerstoffanteils war nicht möglich. Als Referenzmaterialien wurden die gereinigte Seide und TiO<sub>2</sub>, das analog zu den HM synthetisiert wurde, vermessen. Im reinen TiO<sub>2</sub> beträgt die Summe aus CHN noch 2,7 %, was auf nicht reagierte Ausgangsstoffe wie Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> oder EtAcAc hindeutet. Die reine Seide besteht zu 71,3 % aus CHN. Die restlichen

28,7 % enthalten zu einem Großteil Sauerstoff und zu einem geringen Anteil anorganische Reste (vergleiche Abbildung 33). Im TPS beträgt der Anteil an CHN 15,2 % und im TPS\_Au<sub>2,5</sub> 14,6 %. Die Materialien ohne PEG enthalten mit CHN = 21,2 % für TS und 20,8 % für TS\_Au<sub>2,5</sub> einen höheren Anteil an organischen Bestandteilen.

Tabelle 12: Ergebnisse aus der Elementaranalyse für die Elemente C, H und N in Gew.%.  

---

<b>Probe</b>	<b>C ± 0,3 [%]</b>	<b>H ± 0,3 [%]</b>	<b>N ± 0,3 [%]</b>	<b>Summe CHN [%]</b>
TiO <sub>2</sub>	1,5	1,2	0,0	2,7
Seide	46,2	7,2	17,9	71,3
TPS	9,5	2,4	3,4	15,2
TPS_Au <sub>2,5</sub>	9,1	2,3	3,3	14,6
TS	13,3	2,9	4,9	21,2
TS_Au <sub>2,5</sub>	13,2	2,8	4,9	20,8

---

Zur Charakterisierung der organischen Bestandteile wurden Infrarot- (IR) und Ramanspektren aufgenommen. In Abbildung 31 sind die Ramanspektren der beiden HM TS\_Au<sub>x</sub> und TPS\_Au<sub>x</sub> mit unterschiedlichen Goldmengen gezeigt. Die Anwesenheit von AuNP in unmittelbarer Nachbarschaft zu ramanaktiven Verbindungen führt zu einer Verstärkung der erhaltenen Signale. Dieser Effekt wird als oberflächenverstärkte Ramanstreuung (englisch: surface enhanced Raman scattering, SERS) bezeichnet. Bei beiden untersuchten HM führt die Anwesenheit der AuNP zu einer Intensitätszunahme der erhaltenen Signale im Vergleich zu der jeweiligen goldfreien Probe. Der SERS-Effekt bestätigt somit, dass sich die AuNP in unmittelbarer Nachbarschaft zu den TNP befinden.

Die Banden in Abbildung 31 können dem TiO<sub>2</sub> zugeordnet werden. Darüber hinaus treten in den Spektren keine weiteren Banden auf, die den organischen Verbindungen zugeordnet werden könnten. In der Literatur werden für Anatas symmetrische O-Ti-O Streckschwingungen bei 144, 197 und 640 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), symmetrische Biegeschwingungen bei 400 und 519 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) und antisymmetrische Biegeschwingungen bei 513 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>) beschrieben. Die Banden bei 519 und 513 cm<sup>-1</sup> überlappen sich und können nur unterhalb von 73 K getrennt voneinander aufgenommen werden.<sup>[236,238]</sup> Für Nanopartikel wurde in der Literatur eine Verbreiterung der Signale sowie eine Rot- beziehungsweise Blauverschiebung der Ramanbanden beschrieben.<sup>[239]</sup> Die Banden der HM sind ebenfalls verbreitert und



gegenüber den Literaturdaten verschoben, was mit den Beobachtungen von Swamy et al.<sup>[239]</sup> übereinstimmt. Die in Abbildung 31 gezeigten O-Ti-O Vibrationsschwingungen liegen bei 151, 209, 409, 509 und 626  $\text{cm}^{-1}$ . Die schärfste und intensivste Bande liegt bei 151  $\text{cm}^{-1}$ . Die Intensität der Bande bei 209  $\text{cm}^{-1}$  ist sehr schwach und steigt in Anwesenheit der AuNP an. Die Schwingungen bei 409 und 630  $\text{cm}^{-1}$  zeigen sehr breite Signale, die ebenfalls in Gegenwart der AuNP an Intensität zunehmen. Im Gegensatz dazu kommt es bei dem breiten Peak bei 509  $\text{cm}^{-1}$  zu keiner signifikanten Intensitätssteigerung bei den goldhaltigen HM. Eine weitere Besonderheit ist in den Ramanspektren von TPS\_Au<sub>10,6</sub> und TS\_Au<sub>6,1</sub> zu erkennen. Hier tritt durch den SERS-Effekt eine neue, schwache und breite Bande bei 266  $\text{cm}^{-1}$  auf. Diese kann dem Brookit [RRUFF ID: R50363.3], das bereits im XRD und HRTEM nachgewiesen wurde, zugeordnet werden.

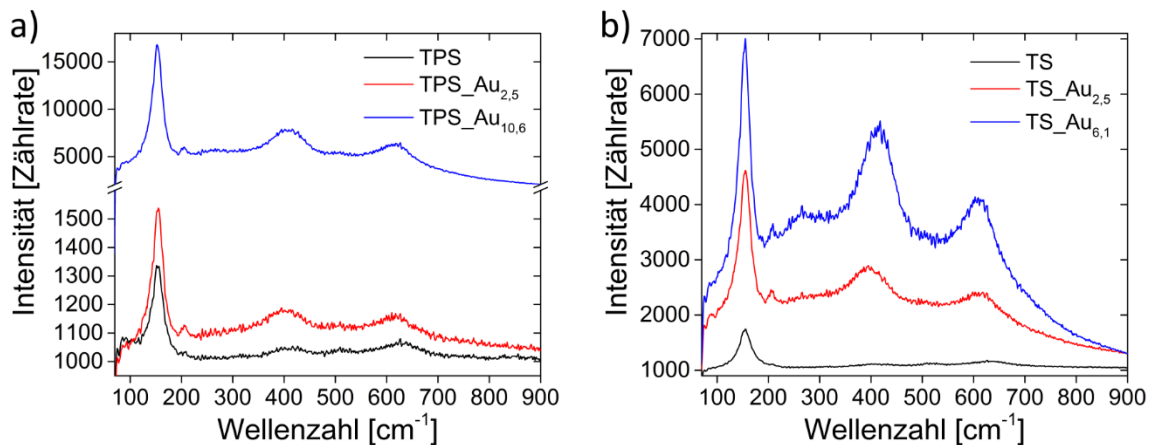


Abbildung 31: Ramanspektren von a) TPS (schwarz), TPS\_Au<sub>2,5</sub> (rot) und TPS\_Au<sub>10,6</sub> (blau) und b) TS (schwarz), TS\_Au<sub>2,5</sub> (rot) und TS\_Au<sub>6,1</sub> (blau).

Eine Übersicht der IR Spektren der HM und des reinen TiO<sub>2</sub>, welches analog zu den HM synthetisiert wurde, ist in Abbildung 32 gezeigt. Die Spektren der reinen Seide sowie der beiden PEGs (PEG<sub>780</sub> und PEG<sub>8300</sub>) sind im Anhang 8 dargestellt. Alle IR Spektren der HM zeigen eine breite Bande um 3300  $\text{cm}^{-1}$ , die der -OH Streckschwingung des Wassers und der symmetrischen sowie antisymmetrischen Streckschwingung der -NH Gruppen in der Seide zugeordnet werden können. Darüber hinaus tragen auch die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der CH<sub>2</sub> Gruppen der Seide<sup>[240]</sup> oder der endständigen Ti-OH Gruppen<sup>[241]</sup> zu diesem breiten Signal bei.

Die Banden bei 1510 und 1620  $\text{cm}^{-1}$  sind charakteristisch für die  $\beta$ -Faltblatt Sekundärstruktur der Seide und werden als Amid I und Amid II Banden bezeichnet.<sup>[242,243]</sup> Die

Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  kann der -OH Biegeschwingung von adsorbierten Wassermolekülen oder den endständigen Ti-OH Gruppen zugeordnet werden.<sup>[212]</sup> Dieses Signal ist in den HM deutlich intensiver als im reinen  $\text{TiO}_2$ . Die Bande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  kann der -NH Biegeschwingung der Seide zugeordnet werden.<sup>[244]</sup>

Die Ti-O-Ti und Ti-O Schwingungsbanden sind sehr breit und können im Bereich von  $400 - 800\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[240,245]</sup> Eine Zuordnung der Signale zu den Kristallphasen (Anatas, Rutil und Brookit) ist aufgrund der Signalbreite nicht möglich.

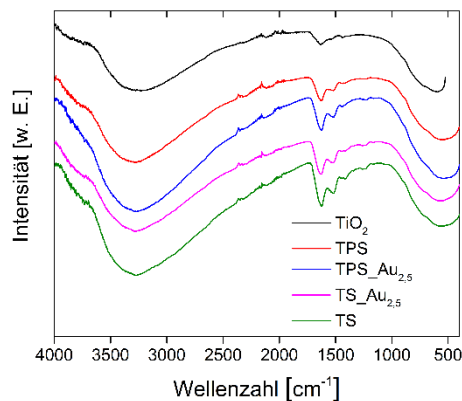


Abbildung 32: IR Spektren von  $\text{TiO}_2$ , synthetisiert analog zu den HM (schwarz), TPS (rot),  $\text{TPS}_{\text{Au}_{2,5}}$  (blau),  $\text{TS}_{\text{Au}_{2,5}}$  (magenta) und TS (grün). Das Signal um  $2200\text{ cm}^{-1}$  gehört zur Diamantschwingung.

Eine weitere Methode, den Anteil an organischen und anorganischen Bestandteilen im HM zu bestimmen, ist die thermogravimetrische Analyse (TGA). In Abbildung 33 sind die TG-Kurven der HM sowie der gereinigten Seide und des reinen  $\text{TiO}_2$  gezeigt.

Die TG-Kurve der Seide zeigt bis zu einer Temperatur von  $210\text{ °C}$  einen Massenverlust von 5 %, der auf adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden kann. Darauf folgt ein Massenverlust von 92 % zwischen  $210\text{ °C}$  und  $640\text{ °C}$ , der aus drei Teilprozessen besteht. Danach findet kein weiterer Massenverlust bis zur Endtemperatur von  $1000\text{ °C}$  statt.

Das reine  $\text{TiO}_2$  zeigt einen Massenverlust von 17 % zwischen Raumtemperatur und  $420\text{ °C}$ . Diese breite Stufe kann auf adsorbiertes Wasser sowie auf nicht reagiertes EtAcAc und  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  zurückgeführt werden.<sup>[123,130]</sup> Das Vorhandensein von EtAcAc und  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  konnte bereits durch EA nachgewiesen werden.

Die TG-Kurven der PEG-enthaltenden HM TPS und  $\text{TPS}_{\text{Au}_{2,5}}$  zeigen im Wesentlichen denselben Verlauf. Die erste Stufe bis  $120\text{ °C}$  weist einen Massenverlust von 9 % auf. Dieser kann adsorbiertem Wasser und Lösungsmittelresten (EtOH,  $^i\text{PrOH}$ ) zugeordnet werden. Der

darauf folgende Massenverlust von weiteren 3 % bis 250 °C wird vermutlich durch Verdampfen von weiterem Wasser und Lösungsmittelresten verursacht. Weitere 20 % Massenverlust treten im Bereich von 250 °C bis 600 °C auf. Diese können auf die Zersetzung der Seide und nicht reagiertes EtAcAc und  $\text{OPr}$ -Reste zurückgeführt werden.<sup>[123,130]</sup> Bis zu einer Temperatur von 1000 °C findet kein weiterer Massenverlust statt. Die Restmasse von 68 % besteht aus  $\text{TiO}_2$ .

Analog zu den TPS HM weisen auch die TS und  $\text{TS}_{\text{Au}_{2,5}}$  HM denselben Kurvenverlauf auf. Zu Beginn werden 10 % Wasser beziehungsweise Lösungsmittelreste bis zu einer Temperatur von 120 °C freigesetzt. Bis zu 250 °C verliert das Material weitere 3 % an Masse, was wiederum auf stärker adsorbiertes Wasser und Lösungsmittelreste zurückgeführt werden kann. Die Zersetzung von Seide sowie nicht reagiertem EtAcAc und  $\text{OPr}$  bis zu einer Temperatur von 580 °C führt zu einem Massenverlust von 28 % für TS und 27 % für  $\text{TS}_{\text{Au}_{2,5}}$ .<sup>[123,130]</sup> Der verbleibende Massenanteil von 59 % (TS) und 60 % ( $\text{TS}_{\text{Au}_{2,5}}$ ) besteht aus  $\text{TiO}_2$ .

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beide Materialien etwa 12 % Lösungsmittel enthalten. Das TPS HM enthält zudem 20 % organische Bestandteile (Seide und PEG) und 68 %  $\text{TiO}_2$ . Im TS HM ist der Seidenanteil mit etwa 28 % etwas höher als im TPS HM, der Anteil an  $\text{TiO}_2$  mit etwa 60 % dafür geringer.

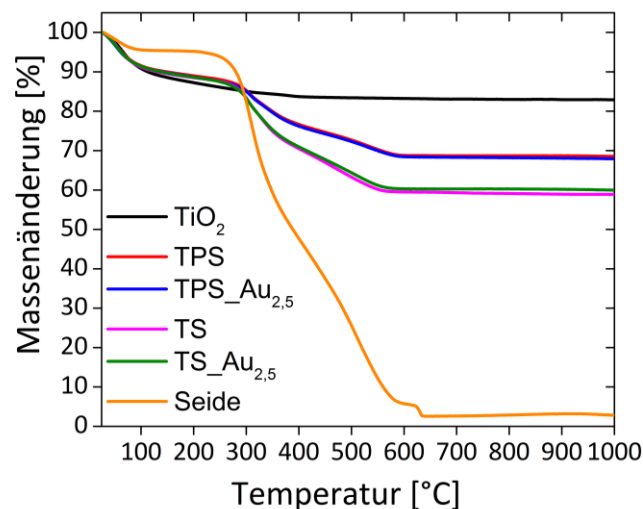


Abbildung 33: Thermogravimetrische Analyse von  $\text{TiO}_2$ , synthetisiert nach derselben Methode wie die HM (schwarz), TPS (rot),  $\text{TPS}_{\text{Au}_{2,5}}$  (blau), TS (magenta),  $\text{TS}_{\text{Au}_{2,5}}$  (grün) und Seide (orange).

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porengrößen wurden Stickstoffsorptionsmessungen durchgeführt. In Abbildung 34 sind die Stickstoffsorptions-

isothermen der vier HM gezeigt. Die Proben weisen alle eine Typ IV(a) Isotherme mit einer Typ H2(a) Hysterese auf. Die Typ IV(a) Isotherme ist typisch für mesoporöse Systeme. Die H2(a) Hysterese tritt bei Porengrößen von  $> 4$  nm auf, wenn die Messung bei 77 K durchgeführt wurde.<sup>[205]</sup> Der vertikale Anstieg zu Beginn der Messung bei  $p/p_0 \approx 0$  deutet auf das Vorhandensein von Mikroporen hin, wohingegen der restliche Kurvenverlauf typisch für ein mesoporöses System ist.

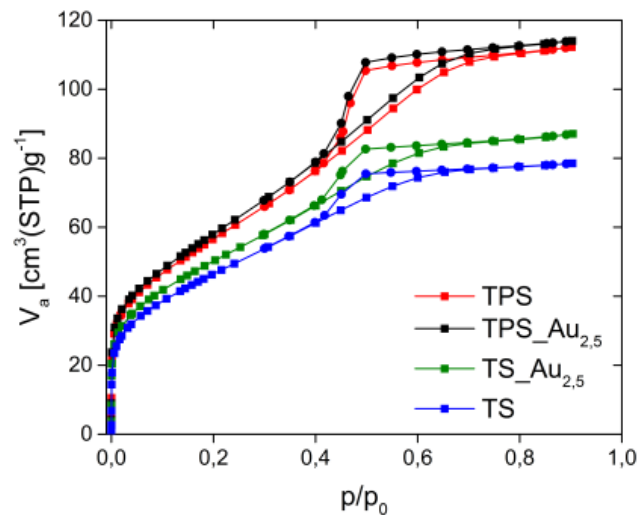


Abbildung 34: Isothermen von TPS (rot), TPS\_Au<sub>2,5</sub> (schwarz), TS\_Au<sub>2,5</sub> (grün) und TS (blau). Die Quadrate kennzeichnen die Adsorptionsisotherme und die Kreise die entsprechende Desorptionsisotherme.

Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers und des gesamten Porenvolumens erfolgte über die Methode von Barrett, Joyner und Halenda (BJH).<sup>[246]</sup> Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde die Auswertemethode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) gewählt.<sup>[201]</sup> Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 13 gezeigt. Zum Vergleich sind auch die Werte für das reine TiO<sub>2</sub>, das analog zu den HM synthetisiert wurde, aufgeführt. Der mittlere Porendurchmesser liegt beim TiO<sub>2</sub> bei 2,4 nm, das Porenvolumen bei 170 mm<sup>3</sup>/g und die Oberfläche bei 280 m<sup>2</sup>/g.

Bei den PEG-enthaltenden HM liegt kein Unterschied zwischen den goldhaltigen und den goldfreien HM vor. Beide weisen einen mittleren Porendurchmesser von 3,2 nm, ein Porenvolumen von 150 mm<sup>3</sup>/g und eine Oberfläche von 210 m<sup>2</sup>/g auf.

Bei den TS HM liegen geringfügige Unterschiede vor. Während beide HM, TS und TS\_Au<sub>2,5</sub>, einen mittleren Porendurchmesser von 2,4 nm aufweisen, beträgt das Porenvolumen für TS 90 mm<sup>3</sup>/g und für TS\_Au<sub>2,5</sub> 110 mm<sup>3</sup>/g. Die spezifische Oberfläche liegt für TS bei 170 m<sup>2</sup>/g und für TS\_Au<sub>2,5</sub> bei 180 m<sup>2</sup>/g. Die geringen Unterschiede zwischen TS

und TS\_Au<sub>2,5</sub> können möglicherweise auf Inhomogenitäten im Material zurückgeführt werden.

Tabelle 13: Übersicht über die mittleren Porendurchmesser, die gesamten Porenvolumina und die spezifischen Oberflächen aus der BET und BJH-Auswertung.

Probe	mittlerer		gesamtes		Spezifische	
	Porendurchmesser [nm]		Porenvolumen [mm <sup>3</sup> /g]		Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	
	BJH		BJH		BET	
TiO <sub>2</sub>	2,4		170		280 ± 5	
TPS	3,2		150		210 ± 6	
TPS_Au <sub>2,5</sub>	3,2		150		210 ± 4	
TS	2,4		90		170 ± 9	
TS_Au <sub>2,5</sub>	2,4		110		180 ± 9	

Um die im SEM und TEM nachgewiesenen Makroporen zu quantifizieren, wurden Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie) Messungen durchgeführt. Analog zur Stickstoffsorption wurden zunächst die gemörserten HM (Pulver) vermessen (Abbildung 35).

Das TPS Pulver weist eine breite Porengrößenverteilung von 3,5 nm bis 100 µm auf, wobei die meisten Poren im Bereich von 0,1 - 50 µm liegen. Der fast vertikale Verlauf des aufgetragenen kumulativen Porenvolumens unterhalb von 200 nm zeigt, dass in diesem Bereich nahezu keine Poren mehr auftreten. Die größeren Poren oberhalb von etwa 4 µm können durch die Zwischenräume zwischen den Partikeln hervorgerufen werden. Um diese These zu überprüfen, wurde ebenfalls das ungemörserte, monolithische HM vermessen. Die Auftragung des relativen Porenvolumens zeigt deutliche Unterschiede zwischen der gemörserten und der ungemörserten Probe. Das monolithische HM zeigt zum einen eine deutlich stärkere Population der Mesoporen unterhalb von 10 nm und zum anderen eine zweite Population bei 0,1 - 10 µm. Während die Auftragung des relativen Porenvolumens der Pulverprobe eine starke Population bei 4 - 50 µm zeigt, werden bei der monolithischen Probe oberhalb von 4 µm deutlich weniger und oberhalb von 10 µm nahezu keine Poren mehr detektiert. Darüber hinaus ist das Porenvolumen der gemörserten Probe mit 643 mm<sup>3</sup>/g fast doppelt so hoch wie das Porenvolumen der ungemörserten Probe mit 332 mm<sup>3</sup>/g. Diese signifikanten Unterschiede zwischen der gemörserten und der ungemörserten Probe lassen darauf schließen, dass die Poren oberhalb von 4 µm bei der gemörserten Probe primär durch die Partikelzwischenräume hervorgerufen wurden.

Bei dem TS HM wurde ebenfalls die gemörserte und ungemörserte Probe vermessen. Auch hier zeigt die gemörserte Probe eine breitere Porengrößenverteilung von 3,5 nm bis 100  $\mu\text{m}$ , wobei die meisten Poren eine Größe von 0,3 - 30  $\mu\text{m}$  besitzen. Bei dem ungemörserten TS HM treten zwei Porengrößenbereiche auf. Die Mesoporen liegen im Bereich von 3,5 - 10 nm und die Makroporen im Bereich von 0,5 - 10  $\mu\text{m}$ . Somit können auch bei dem gemörserten TS HM die größeren Poren oberhalb von 10  $\mu\text{m}$  auf Partikelzwischenräume zurückgeführt werden.

Neben der Porengrößenverteilung wurden auch die Porenvolumina und Porenoberflächen bestimmt (Tabelle 14). Hier zeigen sich zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den monolithischen und den Pulverproben. Beim TPS HM ist das Porenvolumen bei den gemörserten Proben mit 643  $\text{mm}^3/\text{g}$  fast doppelt so hoch wie für das monolithische TPS mit 332  $\text{mm}^3/\text{g}$ . Bei den Porenoberflächen hingegen ist der Unterschied geringer (49,5  $\text{m}^2/\text{g}$  (Pulver), 47,8  $\text{m}^2/\text{g}$  (HM)).

Beim TS HM unterschieden sich sowohl die Porenvolumina als auch die Porenoberflächen deutlich voneinander. So weist das gemörserte TS HM ein Porenvolumen von 517  $\text{mm}^3/\text{g}$  und eine Porenoberfläche von 16,8  $\text{m}^2/\text{g}$  auf. Das monolithische TS HM hingegen besitzt ein geringeres Porenvolumen von 344  $\text{mm}^3/\text{g}$  und auch eine geringere Porenoberfläche von 30,3  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Tabelle 14: Vergleich der erhaltenen Porendurchmesser, -volumina und -oberflächen aus den Quecksilberporosimetriemessungen für die gemörserten (Pulver) und ungemörserten (HM) TPS und TS HM.

<b>Probe</b>	<b>Porendurchmesser [nm]</b>	<b>Porenvolumen [<math>\text{mm}^3/\text{g}</math>]</b>	<b>Porenoberfläche [<math>\text{m}^2/\text{g}</math>]</b>
TPS_Pulver	3,5 - 5	643	49,5
	100 - 50 000		
TPS_HM	3,5 - 10	332	47,8
	100 - 10 000		
TS_Pulver	300 - 30 000	517	16,8
TS_HM	3,5 - 10	344	30,3
	500 - 10 000		

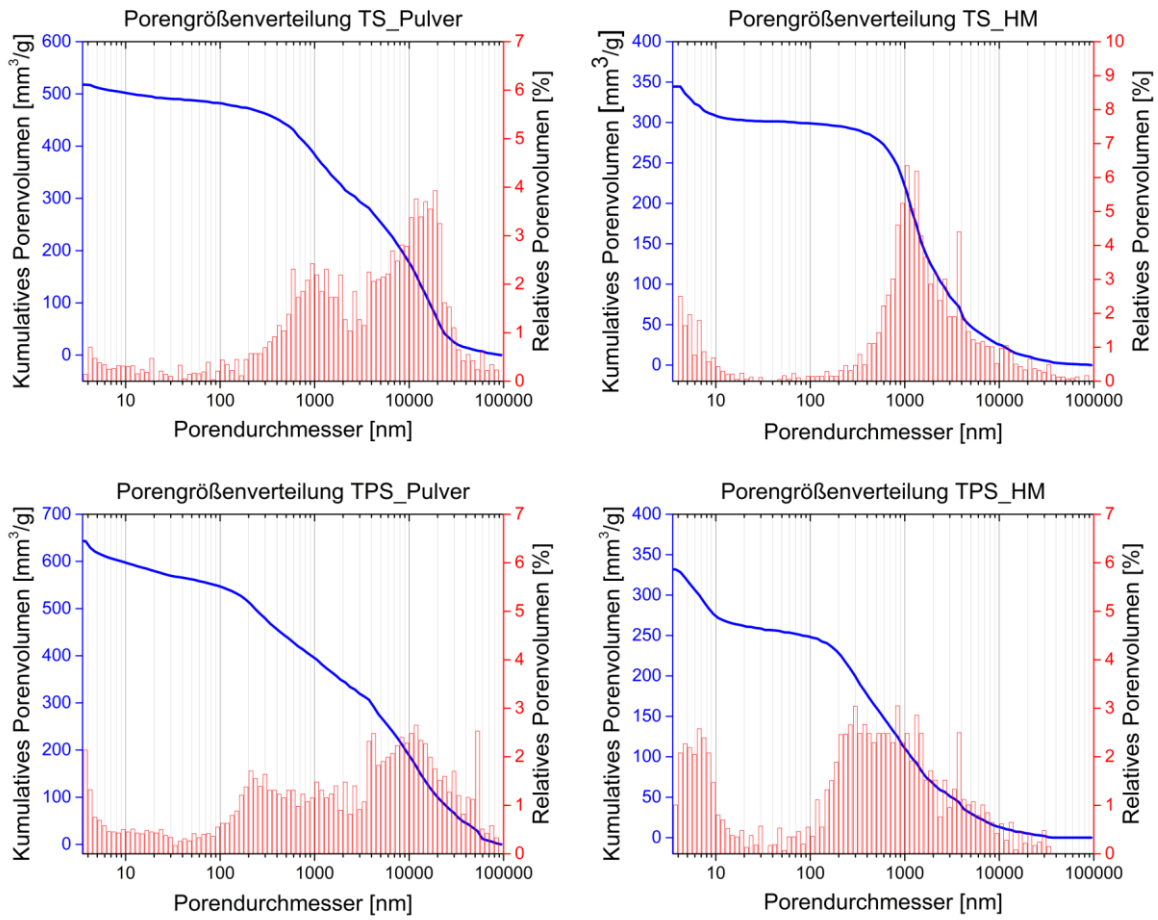


Abbildung 35: Auftragung der erhaltenen kumulativen (blau) und relativen (rot) Porenvolumina aus den Quecksilberporosimetriemessungen von den gemörserten (Pulver) und ungemörserten (HM) TS und TPS HM.

## 4.2 Diskussion

Die HM in Abbildung 21 besitzen einen Durchmesser von 4,0 beziehungsweise 4,5 cm nach dem Lösungsmittelaustausch und einen Durchmesser von 2,0 beziehungsweise 2,5 cm nach dem Trocknen bei Raumtemperatur. Für die Synthese wurde eine Form mit 6,0 cm Durchmesser verwendet. Das zeigt, dass der Durchmesser des HMs nach dem Lösungsmittelaustausch um etwa 33 % und durch das Trocknen um weitere 50 % schrumpft. Hasegawa et al.<sup>[130]</sup> beobachteten ebenfalls, dass das Gel während des Lösungsmittelaustausches bis zu 33 % schrumpft und dass das trockene Gel nur noch 47 % der Ausgangsgröße besitzt. Ein Schrumpfen des Gels nach dem Trocknen zwischen 50 - 70 % wurde ebenfalls von Guglielmi et al. beschrieben.<sup>[222]</sup>

Darüber hinaus lassen die Fotografien in Abbildung 21 eine makroskopische Homogenität der HM vermuten. Bei der Auswertung der SEM und TEM Aufnahmen

(Abbildung 22, Abbildung 24) sowie der Hg-Porosimetriedaten (Abbildung 35) wird deutlich, dass es sich um ein komplexes, poröses System handelt. Die Porenarchitektur kann dabei durch das Hinzufügen oder Weglassen von PEG beeinflusst werden. So weist das TPS HM viele Makroporen im Bereich von 0,1 - 1  $\mu\text{m}$  auf, wohingegen beim TS HM eine schmalere Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei 1  $\mu\text{m}$  vorliegt. Die Porendurchmesser aus den Analysen durch SEM, TEM und Hg-Porosimetrie stimmen gut überein.

Hasegawa et al.<sup>[130]</sup> beobachteten ebenfalls, dass man durch Variation der PEG-Menge die Porengröße in  $\text{TiO}_2$ -Monolithen einstellen kann. Sie synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Monolithe mit unterschiedlicher PEG-Konzentration ( $M_w = 10\,000\text{ g/mol}$ ) auf ähnliche Weise wie die HM in dieser Arbeit. Die erhaltenen Gele wiesen Poren von 0,17 - 5,4  $\mu\text{m}$  auf und wurden mit steigender PEG-Menge in nanoporöse Struktur, isolierte Poren, co-kontinuierliche Struktur und Partikelaggregaten unterteilt. Das in dieser Arbeit synthetisierte TS HM weist dieselbe Morphologie wie das von Hasegawa et al. beschriebene Gel mit Partikelaggregaten auf. Das TPS HM hingegen kann durch einen Vergleich der SEM Aufnahmen keiner der beschriebenen Phasen eindeutig zugeordnet werden, wobei Ähnlichkeiten zwischen TPS\_Au<sub>2,5</sub> und der co-kontinuierlichen Struktur vorliegen. Weiterführend haben Jaoudé und Randon<sup>235</sup> gezeigt, dass nicht nur die Änderung der PEG-Konzentration, sondern auch die Variation der Wassermenge zur Änderung von einer co-kontinuierlichen Struktur zu Partikelaggregaten führt.

Die Analyse der HM mittels Stickstoffsorption zeigt für beide Materialgruppen eine Typ IV(a) Isotherme mit einer Typ H2(a) Hysterese. Diese Isothermenform für  $\text{TiO}_2$ -basierte Materialien wurde ebenfalls von Mendez et al.<sup>[248]</sup>, Hasegawa et al.<sup>[130]</sup> und Konishi et al.<sup>[217]</sup> beschrieben. Die erhaltenen Oberflächen liegen mit 210  $\text{m}^2/\text{g}$  (TPS) beziehungsweise 180  $\text{m}^2/\text{g}$  (TS) etwas unterhalb des theoretischen Wertes von 250  $\text{m}^2/\text{g}$  für  $\text{TiO}_2$  mit einem Partikeldurchmesser von 6 nm.<sup>[248]</sup> Rahal et al.<sup>[47]</sup> synthetisierten TNP aus  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  mit *para*-Aminobenzoessäure in Toluol. Sie zeigten, dass sich die spezifischen Oberflächen der TNP mit zunehmendem Anteil an organischen Bestandteilen von 261  $\text{m}^2/\text{g}$  auf 149  $\text{m}^2/\text{g}$  verringerten. Dasselbe Verhalten wurde auch bei den HM in dieser Arbeit beobachtet. So weist das TS HM, welches einen höheren Anteil an organischen Bestandteilen enthält (vergleiche TGA und EA, Abbildung 33 und Tabelle 12), eine geringere spezifische Oberfläche als das TPS HM auf.

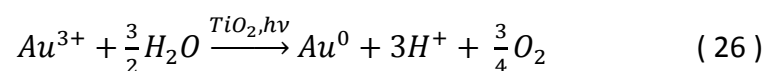


Neben der Bestimmung der Porenstruktur wurden auch die Größe, Form und Kristallphase der Partikel analysiert. Mittels EDX, XPS und IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich TiO<sub>2</sub> Partikel gebildet haben. Die Analyse mittels HRTEM und FFT ergab Anatas und Brookit als Kristallphase. Durch Ramanspektroskopie und XRD Messungen konnte Anatas als primäre Kristallphase identifiziert werden, während Brookit nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Die TEM Aufnahmen zeigen weiterhin, dass es sich um sphärische Partikel mit einem Durchmesser von etwa  $5,5 \pm 1,5$  nm handelt. Über die Scherrer-Gleichung wurden aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen Partikelgrößen von  $4,0 \pm 0,5$  nm berechnet, die gut mit den TEM Daten übereinstimmen.

Sowohl die Bildung von Anatas NP über die Sol-Gel-Methode als auch das Auftreten geringer Anteile von Brookit sind bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[58,130,212,216,249,250]</sup> Im Gegensatz dazu haben Lottici et al.<sup>[251]</sup> über die Sol-Gel-Methode ohne Lösungsmittelaustausch nur amorphe TNP erhalten. In der Differenz-Thermoanalyse erhielten sie zwei Signale bei  $\approx 400$  °C und 800 °C, die sie der Phasenumwandlung zu Anatas und Rutil zuordnen konnten. Hasegawa et al.<sup>[130]</sup> haben gezeigt, dass ohne Lösungsmittelaustausch nur amorphe TNP erhalten werden, wohingegen sich nach einem mehrstufigen Lösungsmittelaustausch Anatas Partikel bilden. Somit kann vermutet werden, dass der in dieser Arbeit durchgeführte Lösungsmittelaustausch für die Bildung der 5 nm Anatas NP ausreichend war.

Neben der Kristallphase ist auch die Partikelgröße von etwa 5 nm typisch für TNP, die über die Sol-Gel-Methode gebildet wurden.<sup>[46,47,239,250]</sup> Konishi et al.<sup>[217]</sup> konnten durch Erhöhung der Synthesetemperatur von 60 auf 200 °C die Partikelgröße von 1,6 auf 6,7 nm steigern. Goutailler et al.<sup>[46]</sup> hingegen erreichten durch nachträgliches Kalzinieren der TNP bei 400 °C eine Erhöhung des Durchmessers der Anatas-Partikel und eine Reduzierung des Brookit-Partikeldurchmessers.

Die Bildung der AuNP erfolgte durch Reduktion von Goldsäure ohne Zugabe eines zusätzlichen Reduktionsmittels. Borgarello et al.<sup>[252]</sup> fanden heraus, dass Metallionen wie Au<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Pd<sup>2+</sup> und Rh<sup>3+</sup> photokatalytisch durch TiO<sub>2</sub> reduziert werden können (Gleichung 26).



Des Weiteren haben Zhou et al.<sup>[253]</sup> beschrieben, dass Au<sup>3+</sup> durch Tyrosineinheiten in der *Bombyx mori* Seide reduziert wird. Das könnte erklären, weshalb die AuNP in dem TS HM

kleiner sind als im TPS HM. Aufgrund des höheren Anteils an Seide sind zusätzliche reduzierende Gruppen vorhanden, wodurch zeitgleich mehr Goldkeime gebildet werden können. Diese führen dann zu vielen kleinen AuNP, was in den TEM Aufnahmen zu erkennen ist. Weiterführend haben Rahal et al.<sup>[47]</sup> gezeigt, dass bei der Synthese von TNP aus  $[\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_2)]_2$  Spuren der im Komplex enthaltenen Aminosäure Glycin auch in den TNP nachgewiesen werden konnte. Basierend auf diesen Ergebnissen wäre es somit auch möglich, dass Bestandteile der Seide in die TNP mit eingebaut wurden und dadurch mehr Goldkeime gebildet werden konnten.

Die Bildung der AuNP konnte zum einen durch einen Farbumschlag des HM von gelb zu violett beobachtet werden. Dieser Farbumschlag wurde ebenfalls von Bamwenda et al.<sup>[254]</sup> beschrieben. Zum anderen wurde das Au auch durch SEM/EDXS und TEM/EDXS nachgewiesen. Der Beweis, dass es sich um  $\text{Au}^0$  handelt, wurde durch XPS erbracht. In den TEM Aufnahmen ist zudem zu erkennen, dass sich die AuNP auf den TNP befinden. Diese Beobachtung konnte durch die Ramanspektren bestätigt werden. In den goldhaltigen Proben ist ein deutlicher Intensitätsanstieg der  $\text{TiO}_2$ -Banden zu erkennen, der auf den SERS-Effekt zurückzuführen ist. Da die Intensität des SERS-Effektes mit  $1/d^{12}$  sehr stark vom Abstand  $d$  zwischen Metall-NP (AuNP) und Analyt ( $\text{TiO}_2$ ) abhängt, bestätigen die SERS-Spektren, dass sich die AuNP auf den TNP befinden.<sup>[191]</sup>

Für die Analyse der organischen Bestandteile wurden EA, XPS, TGA und IR Spektroskopie verwendet. Während die IR Spektren nur qualitative Informationen liefern, zeigen die anderen Methoden, dass im TS mehr organische Bestandteile als im TPS enthalten sind. Die Unterschiede der erhaltenen Werte mittels XPS, EA und TGA liegen in der Versuchsdurchführung begründet. Bei der TGA und EA wird das gemörserte HM vermessen, wodurch mögliche Konzentrationsunterschiede zwischen der Oberfläche und dem inneren des HM gemittelt werden. Zudem ist eine Analyse des Sauerstoffanteils mit der EA nicht möglich. Beim XPS wird nur die Oberfläche des Materials analysiert. Durch die Anfertigung eines Tiefenprofils können auch tiefere Materialschichten analysiert werden. Die Ermittlung der exakten abgetragenen Schicht ist jedoch sehr aufwändig und wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die Oberflächenanalyse mittels XPS ergab einen organischen Anteil von 97,7 % für TS\_Au<sub>2,5</sub> und 91,6 % für TPS\_Au<sub>2,5</sub>. Das Tiefenprofil von TPS\_Au<sub>2,5</sub> hingegen zeigt zu Beginn nur einen organischen Anteil von etwa 30 % an, der mit zunehmender Materialtiefe auf unter 10 % abfällt. Das lässt vermuten, dass auf der Materialoberfläche

eine größere Menge an Seide und/oder PEG vorliegt, die zu diesen sehr hohen Werten führt. Hinzu kommt, dass mit XPS nur eine kleine Materialfläche analysiert wurde. Um vergleichbare quantitative Ergebnisse zu erhalten, müssten mehrere Positionen auf dem Material sowie mehrere Materialien untersucht werden.

Mit der EA wurden deutliche Unterschiede zwischen dem TS und dem TPS HM erhalten. Im TS HM wurden etwa 21 % und im TPS etwa 15 % an H, C und N nachgewiesen. Diese Werte stimmen gut mit den erhaltenen Werten aus der TGA mit 28 % für TS und 20 % für TPS überein. Aufgrund des fehlenden Sauerstoffanteils sind die Werte aus der EA jedoch etwas geringer. Die gemittelten Werte aus dem XPS Tiefenprofil für TPS\_Au<sub>2,5</sub> liegen bei etwa 20 % und somit ebenfalls in derselben Größenordnung wie bei der TGA und EA.

Mit der TGA wurde neben dem organischen Anteil auch der Anteil an Lösungsmittelresten und TiO<sub>2</sub> bestimmt. Die TGA Kurven aller HM zeigen bis etwa 250 °C einen 12 %igen Lösungsmittelverlust. Rahal et al.<sup>[47]</sup> synthetisierten TNP durch Reaktion von Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> mit *para*-Aminobenzoesäure und anschließender Hydrolyse in wässriger NBu<sub>4</sub>Br-Lösung. Sie konnten durch TGA-MS nachweisen, dass bis 175 °C nur Lösungsmittel verdampft werden, gefolgt von der Freisetzung und Abspaltung organischer Gruppen wie -OH und -O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> aus dem Vorläuferkomplex bis 500 °C. Etwas ähnlicher zu den hier untersuchten HM sind die TiO<sub>2</sub>-Monolithe von Hasegawa et al.<sup>[130]</sup>, die aus Ti(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub>, EtAcAc und PEG synthetisiert wurden. Die Autoren behandelten die Monolithe bei unterschiedlichen Temperaturen und nahmen anschließend IR Spektren auf. Erst bei einer Temperatur von 500 °C waren keine Signale mehr vom EtAcAc im IR zu erkennen. Bei TiO<sub>2</sub>-Monolithen ohne PEG konnten Hasegawa et al.<sup>[123]</sup> bereits nach dem Ausheizen bei 400 °C keine Schwingungsbanden des EtAcAc mehr nachweisen. Die O-C-C Streckschwingung der Propoxid-Gruppe bei 1120, 1080 und 1000 cm<sup>-1</sup> treten bereits nach dem Ausheizen bei 200 - 300 °C nicht mehr auf. Aus diesen Untersuchungen lässt sich ableiten, dass bei den TG-Kurven der in dieser Arbeit synthetisierten HM im ersten Schritt bis 250 °C primär Lösungsmittelreste freigesetzt werden. Aufgrund der Untersuchungen von Hasegawa und Rahal<sup>[47,123]</sup> wäre auch eine Abspaltung der restlichen Propoxid-Gruppen des eingesetzten Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> bis 250 °C möglich. Die Zersetzung des nicht umgesetzten EtAcAc erfolgt, basierend auf den in der Literatur beschriebenen Kurvenverläufen, erst zwischen 400 und 500 °C.

Der in den TG-Kurven gezeigte mehrstufige Zersetzungsprozess zwischen 250 - 600 °C ist charakteristisch für die Zersetzung der Seide und wurde bereits in der Literatur

beschrieben.<sup>[49,211,244,255]</sup> Um et al.<sup>[255]</sup> beschreiben bis etwa 100 °C den Verlust von Lösungsmitteln, gefolgt von einem steilen Abfall zwischen 270 – 370 °C, der die Zersetzung der Seide anzeigt. Dabei werden zunächst die Seitenketten der Aminosäuren sowie die Peptidbindungen gespalten.

Zheng et al.<sup>[49]</sup> beschreiben eine erste Zersetzungsstufe von 30 – 214 °C. Neben der Verdampfung des Lösungsmittels ordnen sie diesem Temperaturbereich auch die ersten Zersetzungsprodukte der Seide zu. Den Hauptzersetzungsschritt der Seide in kleine verdampfbare Moleküle konnten sie zwischen 214 – 402 °C beobachten. Den letzten Zersetzungsschritt von 402 - 600 °C beschrieben sie als Verkohlung der Seide. Die verbleibende Restmasse ab 600 °C wurde von Zhang et al.<sup>[244]</sup> analysiert und ergab Rückstände von Ca, K, Mg, P, S und Si.

Die leicht abweichenden Temperaturangaben der Zersetzungsstufen der Seide innerhalb der Literaturdaten und im Vergleich zu den Daten aus der vorliegenden Arbeit können durch die Ergebnisse von Dou und Zuo<sup>[211]</sup> sowie Zhang et al.<sup>[244]</sup> erklärt werden. Sie beobachteten, dass die Reinigung einen Einfluss auf die thermische Stabilität der Seide hat. Je mehr Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> für die Reinigung verwendet wurde, desto schneller ist die thermische Zersetzung der Seide. Die Spaltung der einzelnen Seidenfasern in kleinere Polypeptidketten während der Reinigung in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie während des Lösens in der CaCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O-Lösung wurde ebenfalls von Yamada et al.<sup>[111]</sup> und Pandit et al.<sup>[256]</sup> beschrieben.

Die Konzentration der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung sowie die Dauer der Reinigung wirken sich nicht nur auf die thermische Stabilität sondern auch auf die Kristallinität der Seide aus. Dou und Zuo<sup>[211]</sup> haben gezeigt, dass mit sinkender Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Konzentration von 5,0 % auf 0,005 % auch die Kristallinität abnimmt. Sie vermuten, dass die Kristallinität von der Größe und Sequenz der Peptidketten sowie von der Mikrostruktur der Seidenmoleküle abhängig ist und dass während des Reinigungsprozesses eine Vororganisation der kristallinen Bereiche erfolgt. Die gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme der Seide wiesen Reflexe bei 9,1; 20,6 und 24,6° 2θ auf, wobei der Reflex bei 20,6° 2θ die höchste Intensität zeigte.

Die Diffraktogramme der HM weisen keine Reflexe in diesem Bereich auf. Das könnte bedeuten, dass die im HM enthaltene Seide keine kristallinen Bestandteile enthält, oder dass der kristalline Anteil zu gering ist, um mittels XRD detektiert werden zu können.

Um et al.<sup>[255]</sup> haben unterschiedlich behandelte Seidenfilme mittels XRD untersucht. Die unbehandelten Filme aus wässriger Lösung waren amorph, während die mit Methanol

behandelten Filme kristalline Strukturen aufwiesen. Die mittels XRD beobachteten Reflexe bei 8,7; 19,6 und 23,3° 2 $\theta$  ordneten sie der kristallinen  $\beta$ -Faltblattstruktur zu.

Die Seide in dieser Arbeit wurde in einer wässrigen CaCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O-Lösung gelöst. Nach der Synthese der HM erfolgte ein Lösungsmittelaustausch von EtOH/Wasser 1:1 hin zu reinem Wasser. Basierend auf den Ergebnissen von Um et al. könnte diese Synthesestrategie zu einer amorphen Struktur der Seide geführt haben, was das Fehlen der Signale im XRD erklären würde.



## 5 Photokatalytische Wasserspaltung

### 5.1 Berechnung der Bandlücke

Für die Aktivität eines Photokatalysators ist die Größe der Bandlücke besonders wichtig.<sup>[16,29,44]</sup> Diese ist unter anderem von der Kristallphase sowie der Partikelform und -größe abhängig.<sup>[11,32–36,257]</sup> Für die Spaltung von Wasser muss die Bandlücke größer als 1,23 eV sein. Um für diese Reaktion sichtbares Licht nutzen zu können, muss die Bandlücke wiederum kleiner als 3,0 eV (umgerechnet ca. 400 nm) sein.<sup>[9,16,18]</sup> Aus diesem Grund wurden zunächst die Bandlücken der HM bestimmt.

Dafür wurden UV/Vis-Reflexionsspektren der gemörserten Proben aufgenommen (Abbildung 36a) und über den Kubelka-Munk Formalismus analysiert. Dabei wird die gemessene Reflexion in den entsprechenden Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  umgerechnet, der proportional zur Kubelka-Munk Funktion  $F(R)$  (Gleichung 27) ist.<sup>[227]</sup>

$$F(R) = \alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (27)$$

Die Variable  $R$  ist die absolute Reflexion der Probe,  $K$  ist der Absorptionskoeffizient und  $S$  ist der Streukoeffizient bei einer bestimmten Wellenlänge. Für die Bestimmung der direkten Bandlücke wird  $(F(R)hv)^2$  gegen  $hv$  graphisch aufgetragen (Abbildung 36b). Aus der Auftragung von  $(F(R)hv)^{1/2}$  gegen  $hv$  ergibt sich die indirekte Bandlücke (Abbildung 36c). Die Variable  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu$  ist die Frequenz, die sich aus der Wellenlänge ergibt. Aus dem Schnittpunkt des extrapolierten linearen Bereichs mit der X-Achse erhält man die Bandlücke des Materials.<sup>[160,227][258]</sup>

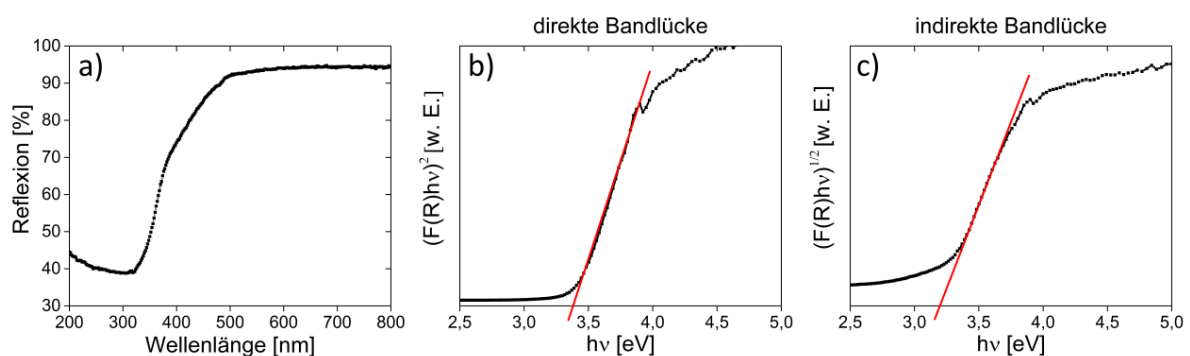


Abbildung 36: a) UV/Vis Reflexionsspektrum von TPS, b) Bestimmung der direkten Bandlücke, c) Bestimmung der indirekten Bandlücke über die Kubelka-Munk-Gleichung.

Die berechneten direkten Bandlücken der HM liegen alle im Bereich von  $3,35 \pm 0,05$  eV und die indirekten Bandlücken bei  $3,15 \pm 0,1$  eV. Die Bandlücken für das reine  $\text{TiO}_2$ , welches analog zu den HM synthetisiert wurde, betragen  $3,28 \pm 0,01$  eV (direkt) beziehungsweise  $3,07 \pm 0,07$  eV (indirekt). Eine Übersicht der berechneten Bandlücken der einzelnen HM ist in Tabelle 15 aufgeführt. Die HM weisen alle eine Bandlücke auf, die die Spaltung von Wasser erlaubt. Da die Bandlücken jedoch etwas über 3,0 eV liegen, wird UV-Licht für die Bildung des Elektron-Loch-Paares benötigt.

Tabelle 15: Übersicht über die berechneten direkten und indirekten Bandlücken aus den gemessenen Reflexionsspektren der HM.

HM	direkte Bandlücke [eV]	indirekte Bandlücke [eV]
$\text{TiO}_2$	$3,28 \pm 0,01$	$3,07 \pm 0,07$
TPS	$3,39 \pm 0,04$	$3,19 \pm 0,07$
TPS_Au <sub>2,5</sub>	$3,35 \pm 0,05$	$3,18 \pm 0,08$
TS	$3,28 \pm 0,11$	$3,00 \pm 0,27$
TS_Au <sub>2,5</sub>	$3,38 \pm 0,03$	$3,23 \pm 0,04$

### 5.2 Ergebnisse der photokatalytischen Wasserspaltung

Die Photokatalyse wurde bei 25 °C mit EtOH als Opferreagenz im Verhältnis Wasser/EtOH 2:1 (v/v) durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug 24 h und als Lichtquelle diente ein Sonnensimulator. Da die HM unterschiedliche Größen besitzen, wurden die erhaltenen Werte für eine bessere Vergleichbarkeit auf eine Materialfläche von 1 m<sup>2</sup> umgerechnet. Die Ergebnisse der Versuche zur photokatalytischen Wasserspaltung sind in Abbildung 37 dargestellt.

Für das PEG-haltige HM TPS wurden Versuche mit unterschiedlicher Menge an AuNP durchgeführt. Die höchste Menge an Goldsäure wurde bei TPS\_Au<sub>10,7</sub> eingesetzt und lieferte mit  $4,06 \pm 0,02$  mmol/m<sup>2</sup> in 24 h die niedrigste H<sub>2</sub>-Ausbeute. Bei nur etwa der Hälfte an eingesetzter Goldsäure wurde für TPS\_Au<sub>5,8</sub> eine H<sub>2</sub>-Entwicklung von  $10,7 \pm 0,2$  mmol/m<sup>2</sup> in 24 h detektiert. Eine weitere Reduktion der Menge an AuNP liefert  $29,6 \pm 2,1$  mmol/m<sup>2</sup> an H<sub>2</sub> für TPS\_Au<sub>2,5</sub> und  $8,9 \pm 4,8$  mmol/m<sup>2</sup> für TPS\_Au<sub>1,0</sub> in 24 h. Im Vergleich dazu liefert das reine TPS ohne AuNP  $15,7 \pm 1,2$  mmol/m<sup>2</sup> an H<sub>2</sub>. Das trockene TPS produzierte mit



$14,4 \pm 0,1$  mmol/m<sup>2</sup> fast genauso viel H<sub>2</sub> wie das nasse TPS bei gleicher Fläche. Von den hier untersuchten Materialien zeigt das TPS\_Au<sub>2,5</sub> HM das beste Ergebnis. Aus diesem Grund wurden von dem PEG-freien HM nur das TS und das TS\_Au<sub>2,5</sub> HM getestet.

Das reine TS HM weist mit einer H<sub>2</sub>-Entwicklung von  $0,32 \pm 0,03$  mmol/m<sup>2</sup> in 24 h nur eine sehr geringe photokatalytische Aktivität auf. Das Hinzufügen der AuNP führt auch bei diesem Material zu einer Erhöhung der H<sub>2</sub>-Ausbeute. Diese ist mit  $3,8 \pm 0,6$  mmol/m<sup>2</sup> in 24 h für TS\_Au<sub>2,5</sub> aber deutlich geringer als für das entsprechende PEG-haltige Material.

Neben den Absolutwerten ist auch eine prozentuale Auftragung des produzierten H<sub>2</sub> in Abbildung 37 dargestellt. Die H<sub>2</sub>-Entwicklung von TPS\_Au<sub>2,5</sub> wurde dabei auf 100 % gesetzt. Es ist zu erkennen, dass alle anderen Katalysatoren nur etwa 50 % oder weniger H<sub>2</sub> in Bezug auf TPS\_Au<sub>2,5</sub> erzeugt haben. Bei TS\_Au<sub>2,5</sub> und TS sind es nur 12 % beziehungsweise weniger als 1 %.

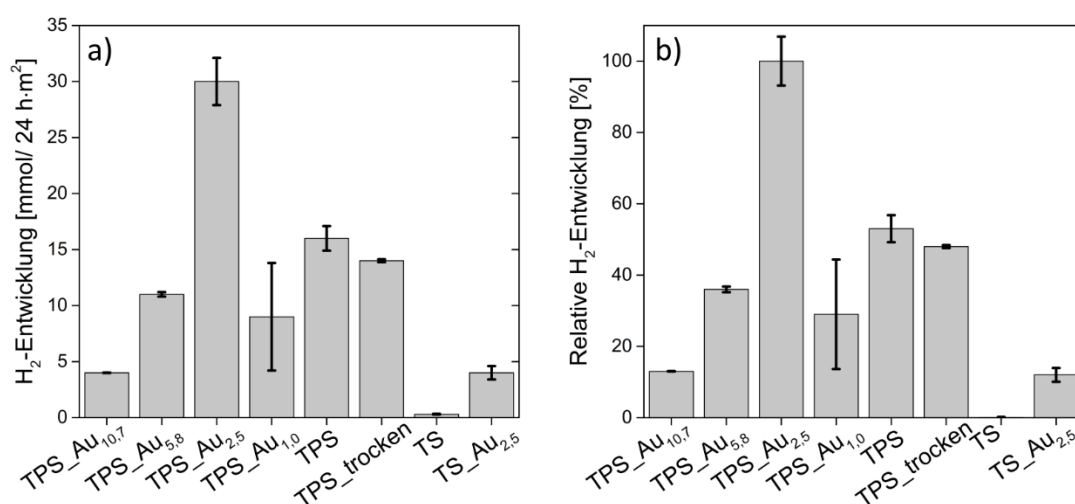


Abbildung 37: a) Vergleich der erhaltenen Mengen an Wasserstoff in mmol/24 h·m<sup>2</sup>, b) Vergleich der erhaltenen Menge an Wasserstoff relativ zum effektivsten HM betrachtet. Alle Messungen wurden mit einem Sonnensimulator bei 25 °C mit einem Wasser/EtOH Gemisch (2:1) durchgeführt.

Als Vergleich wurde am Beispiel von TPS\_Au<sub>5,8</sub> die H<sub>2</sub>-Entwicklung unter Bestrahlung mit einer 300 W Xenonlampe durchgeführt (Abbildung 38). Der hohe UV-Anteil führt zu einer Erhöhung der H<sub>2</sub>-Ausbeute von  $10,7 \pm 0,2$  mmol/m<sup>2</sup> auf  $200,1 \pm 3,7$  mmol/m<sup>2</sup>. Das entspricht einer Zunahme um das 18fache.

Um zu überprüfen, ob der Einsatz von EtOH als Opferreagenz notwendig ist, wurde für TPS\_Au<sub>2,5</sub> ein Versuch nur mit Wasser durchgeführt. Die Abnahme der H<sub>2</sub>-Ausbeute von

$29,6 \pm 2,1$  mmol/m<sup>2</sup> auf  $0,512 \pm 0,003$  mmol/m<sup>2</sup> zeigt, dass der Einsatz von EtOH als Opferreagenz zu einer deutlichen Erhöhung der H<sub>2</sub>-Entwicklung führt.

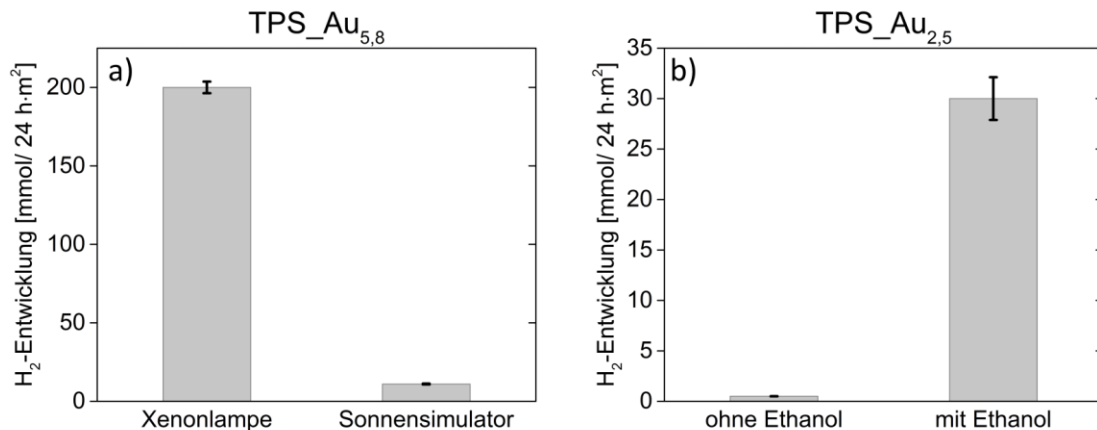


Abbildung 38: Vergleich der H<sub>2</sub>-Entwicklung für a) TPS\_Au<sub>5,8</sub> mit einem Sonnensimulator und einer 300 W Xenonlampe und b) für TPS\_Au<sub>2,5</sub> mit und ohne EtOH als Opferreagenz.

### 5.3 Diskussion

Die Bestimmung der Bandlücke ist eine Methode, um die photokatalytische Aktivität eines Katalysators abschätzen zu können. Dafür muss jedoch bekannt sein, ob das Material eine direkte oder indirekte Bandlücke aufweist. In der Literatur wird für Anatas eine indirekte Bandlücke angegeben.<sup>[133,227,259]</sup> Zu diesem Ergebnis gelangten auch Zhang et al.,<sup>[152]</sup> die die Bandstruktur von Anatas, Rutil und Brookit über die Dichtefunktionaltheorie berechneten. Sie bestätigen, dass Anatas eine indirekte Bandlücke besitzt, während im Rutil und Brookit eine direkte Bandlücke vorliegt. Durch die indirekte Bandlücke wird die Elektron-Loch-Paar-Rekombination verlangsamt, was zu einer Steigerung der photokatalytischen Aktivität von Anatas gegenüber Rutil und Brookit führt. Zusätzlich haben sie für Anatas eine schnellere Wanderung der photogenerierten Elektronen und Löcher zur Partikeloberfläche berechnet, was die photokatalytische Aktivität von Anatas weiter steigert. Obwohl Rutil eine geringere Bandlücke als Anatas besitzt, zeigt Anatas aufgrund der beschriebenen Vorteile insgesamt eine höhere photokatalytische Aktivität.

Die berechneten indirekten Bandlücken für die beiden HM TS und TPS weisen nur geringfügige Unterschiede auf. Das kann dadurch erklärt werden, dass die TNP in beiden HM dieselbe Kristallphase und Partikelgröße besitzen und sich die HM neben den organischen Bestandteilen nur in der spezifischen Oberfläche und der Porenstruktur unterscheiden. Die erhaltene Bandlücke von  $3,15 \pm 0,1$  eV entspricht der typischen Bandlücke von 3,2 eV für

Anataspartikel.<sup>[152,236]</sup> Wang et al.<sup>[258]</sup> synthetisierten beispielsweise einen Anatas Film auf einem Siliciumträger, der eine indirekte Bandlücke von 3,23 eV besitzt. Die etwas größere Bandlücke des Anatas-Films im Vergleich zu den hier diskutierten HM könnte durch größere TiO<sub>2</sub>-Partikel und eine geringere spezifische Oberfläche zustande gekommen sein. Eine eindeutige Aussage kann jedoch nicht getroffen werden, da Wang et al. keine Angaben zu diesen beiden Parametern machen. Die Beobachtungen, dass die Bandlücke mit steigender Partikelgröße zunimmt, wurden von Mills und Le Hunte<sup>[11]</sup> in ihrem Review zusammengetragen. Wie stark die Bandlücke steigt, hängt dabei von der Art des Halbleiters ab.

Der fehlende Unterschied zwischen den Bandlücken der goldfreien und goldhaltigen HM liegt vermutlich in der geringen Menge der AuNP begründet. Für die Messungen wurden die HM gemörsert, wodurch der Goldanteil verglichen mit dem TiO<sub>2</sub> Anteil zu gering ist, um einen signifikanten Einfluss auf die Bandlücke zu haben. Der gleiche Effekt wurde auch bei den XRD Messungen (Abbildung 28) beobachtet, bei denen ebenfalls keine Reflexe für das Au nachgewiesen werden konnten.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur photokatalytischen Wasserspaltung zeigen, dass mit den in dieser Arbeit synthetisierten HM erfolgreich Wasserstoff gewonnen werden konnte. Die Untersuchungen der unterschiedlichen Goldkonzentrationen zeigen große Unterschiede zwischen den erhaltenen H<sub>2</sub>-Ausbeuten. Das beste Ergebnis wurde für TPS\_Au<sub>2,5</sub> erhalten. Eine Erhöhung der Goldkonzentration auf 5,8 beziehungsweise 10,7 mg führte zu einem Ausbeuteverlust von über 60 %. Eine Verringerung der Goldkonzentration auf 1,0 mg verursachte ebenfalls einen Verlust der Ausbeute von über 60 %. Die erhaltenen H<sub>2</sub>-Ausbeuten sind somit sogar geringer als für das TPS HM, mit nur etwa 50 % Ausbeuteverlust verglichen mit dem TPS\_Au<sub>2,5</sub> HM.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Silva et al.<sup>[41]</sup> gemacht. Sie fanden heraus, dass Katalysatoren mit nur 0,25 % Goldanteil auf P25 TNP eine höhere photokatalytische Aktivität als Katalysatoren mit einem höheren Goldanteil von 1,5 % oder 2,2 % besitzen. Eine mögliche Erklärung für die schlechter werdende H<sub>2</sub>-Ausbeute mit steigendem Goldanteil lieferten Chen et al.<sup>[40]</sup> Sie beschreiben, dass Edelmetalle wie Au die gebildeten photogenerierten Elektronen aufnehmen und dadurch eine Separation des Elektron-Loch-Paares bewirken, wodurch die Rekombination verhindert wird. Wenn der Anteil an Au steigt, können sich AuNP-Cluster bilden, die wiederum die Rekombination des Elektron-Loch-Paares

begünstigen. Bei einer zu hohen Goldbeladung werden darüber hinaus auch die TNP blockiert, so dass weniger Elektron-Loch-Paare gebildet werden können. Weiterführend konnten Bamwenda et al. zeigen, dass eine Zunahme der Goldpartikeloberfläche von 1 auf 4 m<sup>2</sup>/g zu einem Anstieg der H<sub>2</sub>-Entwicklung führt und dass auch die Synthese der AuNP einen Einfluss auf die H<sub>2</sub>-Entwicklung hat. [254,260]

Nach dem Vergleich der unterschiedlichen Goldkonzentrationen wurden auch die beiden HM TS und TPS sowie TS\_Au<sub>2,5</sub> und TPS\_Au<sub>2,5</sub> miteinander verglichen. Obwohl beide HM aus etwa 5 nm großen Anatas-NP bestehen und unter denselben Bedingungen vermessen wurden, erzeugte das TS\_Au<sub>2,5</sub> HM nur etwa 12 % der H<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zum TPS\_Au<sub>2,5</sub> HM (Abbildung 37). Ein Unterschied zwischen den beiden HM ist die spezifische Oberfläche. Yan et al. [236] untersuchten die photokatalytischen Eigenschaften unterschiedlicher Anatas-NP mit einem Durchmesser zwischen 16 und 40 nm und einer spezifischen Oberfläche zwischen 142 und 21 m<sup>2</sup>/g. Der Vergleich der H<sub>2</sub>-Ausbeuten ergab, dass die kleineren Anatas-NP mit einer höheren spezifischen Oberfläche auch zu einer höheren H<sub>2</sub>-Entwicklung führten. Analog dazu lieferte das TPS HM mit einer spezifischen Oberfläche von 210 m<sup>2</sup>/g ebenfalls eine höhere H<sub>2</sub>-Ausbeute als das TS HM mit einer geringeren spezifischen Oberfläche von 170 m<sup>2</sup>/g. Ergänzend dazu zeigten Yu et al. [261], dass die photokatalytische Aktivität neben der spezifischen Oberfläche auch von der Porengröße und der Reinheit des Katalysators beeinflusst wird. Sie zeigten, dass eine bimodale Porengrößenverteilung bei 4 - 9 nm und 35 - 50 nm eine bessere Adsorption und Desorption der Reaktanden und Produkte zur Folge hat als eine monomodale Verteilung. Gleichzeitig zeigte das Material mit den kleinsten Partikeln, der größten spezifischen Oberfläche und der höchsten Reinheit die beste photokatalytische Aktivität. Ein vergleichbarer Katalysator mit geringer Verunreinigung durch Cl<sup>-</sup>-Ionen produzierte hingegen weniger H<sub>2</sub>. [261] Diese Ergebnisse könnten ebenfalls die höhere photokatalytische Aktivität von TPS gegenüber TS erklären. Wie bereits gezeigt wurde, besitzt das TPS HM eine breitere Porengrößenverteilung (Abbildung 35), was die Adsorption und Desorption begünstigt. Darüber hinaus zeigte die SEM/EDXS Analyse, dass in dem TS HM noch Verunreinigungen durch CaCl<sub>2</sub> enthalten sind, die die photokatalytische Aktivität reduzieren könnten.

Amano et al. [262] untersuchten die photokatalytischen Eigenschaften von DNA-beschichteten TNP auf die Oxidation von verschiedenen Farbstoffen. Sie beobachteten, dass bei einer zu hohen Menge an DNA die katalytische Wirkung sank. Dies führten die Autoren

darauf zurück, dass die DNA zum einen den Kontakt zwischen TNP und den Reaktanden, die für die Photokatalyse notwendig sind, minimiert und zum anderen, dass die DNA einen Teil des Lichtes absorbiert, beziehungsweise reflektiert. Daher wäre es möglich, dass die höhere Menge an Seide im TS HM einen ähnlichen Effekt wie die DNA zeigt und dadurch zu einer geringeren photokatalytischen Aktivität des TS HM beiträgt.

Eine weitere interessante Beobachtung wurde von Bamwenda et al.<sup>[260]</sup> gemacht. Sie konnten mit Ethylenglykol als Opferreagenz eine Steigerung der H<sub>2</sub>-Ausbeute von TNP erreichen. In den TPS HM ist PEG enthalten, welches durch Polymerisation von Ethylenglykol erhalten wird. Möglicherweise könnte das PEG somit zusätzlich zum EtOH auch als Opferreagenz fungieren und dadurch die H<sub>2</sub>-Ausbeute erhöhen. Das TS HM enthält kein PEG und besitzt daher möglicherweise eine geringere photokatalytische Aktivität. Ob das PEG wirklich einen Einfluss auf die Photokatalyse hat, müsste durch Langzeitexperimente überprüft werden. Wenn das PEG als Opferreagenz wirkt, wird es nach und nach abgebaut und die photokatalytische Aktivität würde sinken.

Obwohl TS eine deutlich geringere Aktivität als TPS besitzt, ist die relative Steigerung der H<sub>2</sub>-Ausbeute von TS zu TS\_Au<sub>2,5</sub> deutlich höher als von TPS zu TPS\_Au<sub>2,5</sub>. Die Ursache könnte in der unterschiedlichen Größe und Verteilung der AuNP liegen. Die Untersuchungen von Silva et al.<sup>[41]</sup> haben gezeigt, dass AuNP mit einem Durchmesser von 1,8 nm größere Menge an H<sub>2</sub> erzeugen als Katalysatoren mit 4,9 nm großen AuNP. Ergänzend dazu haben Chen et al.<sup>[40]</sup> beschrieben, dass AuNP-Cluster die Elektron-Loch-Paar-Rekombination begünstigen und somit zu einer Abnahme der H<sub>2</sub>-Entwicklung führen können. Die TEM Aufnahmen zeigen, dass die AuNP im TPS\_Au<sub>2,5</sub> deutlich größer sind und dicht beieinander liegen, während die AuNP im TS\_Au<sub>2,5</sub> kleiner sind und feiner verteilt vorliegen, was die höhere, relative Steigerung der H<sub>2</sub>-Ausbeute im TS\_Au<sub>2,5</sub> erklären könnte.

Neben den Materialeigenschaften hat auch die verwendete Lichtquelle einen entscheidenden Einfluss auf die H<sub>2</sub>-Entwicklung. Die Ergebnisse in Abbildung 38a zeigen, dass mit einer Xenonlampe deutlich mehr H<sub>2</sub> erzeugt werden kann als mit einem Sonnensimulator. Die Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Entwicklung von der Lichtquelle wurde auch von Chen et al.<sup>[40]</sup> beobachtet. Für die Untersuchungen verwendeten sie zum einen sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von  $\lambda > 400$  nm und zum anderen UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm. Die besten Ergebnisse wurden bei der gleichzeitigen Bestrahlung mit sichtbarem und UV-Licht erhalten.

Neben der Lichtquelle hat auch das Opferreagenz einen entscheidenden Einfluss auf die H<sub>2</sub>-Ausbeute. Wie in Abbildung 38b dargestellt, nimmt die H<sub>2</sub>-Ausbeute ohne Opferreagenz stark ab. Diese Beobachtung wurde auch von anderen Arbeitsgruppen gemacht, die neben Ethanol auch Methanol, *iso*-Propanol, Ethylendiamintetraessigsäure, I<sup>-</sup>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> und Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> als Opferreagenzien für die H<sub>2</sub>-Entwicklung nutzten.<sup>[29,33,37,41,150]</sup> Gärtner et al.<sup>[263]</sup> verglichen unterschiedliche Opferreagenzien miteinander. Dabei zeigte Methanol eine deutlich höhere Effektivität verglichen mit Glycerin, *iso*-Propanol und Glucose. Allerdings gingen die Autoren nicht auf die Ursachen für die unterschiedlichen H<sub>2</sub>-Ausbeuten ein. Die deutlich höhere Aktivität von Methanol gegenüber *iso*-Propanol könnte auf die geringere Größe des Methanols und der somit schnelleren Diffusion und höheren Reaktivität der Moleküle zurückgeführt werden. Daher könnte die Verwendung von Methanol anstelle von Ethanol als Opferreagenz auch bei den hier synthetisierten HM zu einer höheren H<sub>2</sub>-Ausbeute führen.

Es konnte gezeigt werden, dass die hier beobachteten Tendenzen zur H<sub>2</sub>-Entwicklung mit den Angaben in der Literatur gut übereinstimmen. Ein direkter Vergleich der erhaltenen H<sub>2</sub>-Ausbeuten ist jedoch nicht einfach. Im Gegensatz zu den hier untersuchten HM werden in der Literatur primär TNP-Dispersionen für die Wasserspaltung eingesetzt. Diese besitzen eine deutlich höhere Oberfläche und resultierend daraus auch eine höhere H<sub>2</sub>-Entwicklung. Darüber hinaus wird die H<sub>2</sub>-Ausbeute häufig in μmol/h oder in μmol/g Katalysator angegeben. Diese Einheit kann nicht einfach für die TS und TPS HM übernommen werden, da hier die Bestrahlungsfläche entscheidend ist. Die Angabe in μmol/h·m<sup>2</sup> ist für die Vergleichbarkeit daher besser geeignet. Als weiterer Faktor muss die Durchführung berücksichtigt werden. Bis jetzt gibt es keine standardisierte Methode, um die photokatalytische Aktivität eines Katalysators zu quantisieren. Stattdessen bestehen unter anderem Unterschiede im Aufbau des Reaktors, der Lichtquelle, der Bestrahlungsfläche und des verwendeten Opferreagenzes für die Katalyse, die alle einen Einfluss auf die H<sub>2</sub>-Ausbeute haben.<sup>[41,263,264]</sup> Unter Berücksichtigung dieser Unterschiede sollen die erhaltenen Ergebnisse nun an zwei Beispielen mit den Literaturdaten verglichen werden. Für den Vergleich wurden ein TiO<sub>2</sub>-Film und eine TNP-Dispersion ausgewählt.

Matsuoka et al.<sup>[44]</sup> besputterten eine Quarzglasplatte (200 mm<sup>2</sup>) mit einer etwa 1,2 μm dicken Schicht aus TiO<sub>2</sub>. Die erhaltenen säulenförmigen TiO<sub>2</sub>-Partikel bestanden größtenteils aus Rutil und zu einem geringen Anteil aus Anatas. Durch eine zusätzliche Beladung mit

Platinpartikeln konnten sie eine H<sub>2</sub>-Ausbeute von 23 μmol/h durch Bestrahlung mit einer 500 W Xenonlampe und Methanol als Opferreagenz erreichen. Das entspricht einer Ausbeute von 2 760 mmol/24 h·m<sup>2</sup> und ist somit etwa um den Faktor 10 höher als das TPS\_Au<sub>2,5</sub> HM unter der Bestrahlung mit einer 300 W Xenonlampe (Abbildung 38). Eine Ursache für die unterschiedlichen Ausbeuten ist die unterschiedliche Kristallphase des TiO<sub>2</sub>. Es ist bekannt, dass Rutil mit 3,03 eV eine geringere Bandlücke als Anatas mit 3,20 eV aufweist und somit einen höheren Anteil des sichtbaren Lichtes nutzen kann.<sup>[265]</sup> Auf der anderen Seite besitzt Anatas trotzdem eine höhere photokatalytische Aktivität.<sup>[152]</sup> Darüber hinaus zeigten Bamwenda et al.,<sup>[254]</sup> dass Platinnanopartikel eine 30 % höhere photokatalytische Aktivität als AuNP besitzen. Des Weiteren machten Matsuoka et al. keine Angaben zur Temperatur des Wasser/Methanol Gemisches während der Photokatalyse. Eine höhere Temperatur würde ebenfalls zu einer höheren H<sub>2</sub>-Ausbeute führen.<sup>[260]</sup> Zudem wurde die H<sub>2</sub>-Entwicklung in dieser Arbeit nach 24 h detektiert, während Matsuoka et al. bereits nach 1 - 2 h die H<sub>2</sub>-Ausbeute bestimmt haben. Bamwenda et al.<sup>[254]</sup> beobachteten bis 3 h einen linearen Anstieg der produzierten H<sub>2</sub>-Menge, der mit zunehmender Reaktionszeit bis 6 h allmählich abflachte. Basierend auf diesen Beobachtungen ist es wahrscheinlich, dass auch bei Matsuoka et al. und den in dieser Arbeit synthetisierten HM kein linearer Anstieg der produzierten H<sub>2</sub>-Menge über 24 h vorliegt. Somit ist die Reaktionszeit ein weiterer Parameter, der keine direkte Vergleichbarkeit zwischen diesen beiden Systemen erlaubt. Darüber hinaus können auch die unterschiedlichen Opferreagenzien Methanol und Ethanol zu unterschiedlichen H<sub>2</sub>-Ausbeuten führen.<sup>[263]</sup> Als letzter Unterschied in der Durchführung soll die Lichtquelle betrachtet werden. Die 500 W Xenonlampe im Experiment von Matsuoka et al. besitzt eine höhere Leistung als die in dieser Arbeit verwendete 300 W Xenonlampe und führt somit ebenfalls zu einer höheren H<sub>2</sub>-Ausbeute.

Als zweites soll nun ein Vergleich der photokatalytischen Aktivität der HM mit einer TNP-Dispersion erfolgen. Yan et al.<sup>[236]</sup> synthetisierten Anatas-NP mit einem Durchmesser von 16 nm und einer spezifischen Oberfläche von 142,4 m<sup>2</sup>/g. Für die Katalyse dispergierten sie 100 mg der Anatas-NP in 100 mL Wasser mit 10 % Methanol als Opferreagenz. Die Messung wurde unter Bestrahlung mit einer 200 W Xenonlampe (λ = 320 - 780 nm) als Lichtquelle und einer online Analyse mittels Gaschromatographie durchgeführt. Nach 8 h erreichten sie eine H<sub>2</sub>-Entwicklung von etwa 690 μmol/g, die sie mit der spezifischen Oberfläche des Katalysators zu einer Ausbeute von 5 μmol/m<sup>2</sup> in 8 h verrechneten. Das

entspricht einer Ausbeute von  $15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  in 24 h. Die in dieser Arbeit synthetisierten HM erreichten in 24 h eine Ausbeute von  $16 \text{ mmol}/\text{m}^2$  (TPS) beziehungsweise  $300 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (TS) unter Bestrahlung mit einem Sonnensimulator (300 W Xenonlampe mit AM-1,5G Filter: 4 % < 400 nm, 53 % = 400 - 800 nm und 43 % > 800 nm<sup>[12]</sup>). Der Vergleich der umgerechneten H<sub>2</sub>-Ausbeuten von Yan et al. <sup>[236]</sup> in  $\mu\text{mol}/24 \text{ h}\cdot\text{m}^2$  zeigt, dass die HM eine um den Faktor 20 (TS) beziehungsweise 1000 (TPS) höhere H<sub>2</sub>-Entwicklung zeigen. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die angegebene Fläche der HM sich auf die makroskopische Größe bezieht und die Porosität vernachlässigt. Auf der anderen Seite entspricht auch die angegebene Fläche der TNP von Yan et al. <sup>[236]</sup> nicht der Realität, da auch bei ideal sphärischen Partikeln nur maximal 50 % der Oberfläche gleichzeitig angestrahlt werden können. Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit eine stärkere Lichtquelle als bei Yan et al. verwendet, die ebenfalls zu einer Erhöhung der H<sub>2</sub>-Ausbeute beiträgt. Weiterhin wurden unterschiedliche Opferreagenzien in unterschiedlicher Konzentration eingesetzt, die ebenfalls das Ergebnis beeinflussen.

Am Beispiel dieser beiden Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass für einen Vergleich der H<sub>2</sub>-Ausbeuten mit Literaturdaten viele Parameter berücksichtigt werden müssen. Neben den bereits besprochenen Einflussfaktoren, treten auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen Fehlerquellen auf.

Aufgrund der hohen Auslastung des Photoreaktors konnten, mit Ausnahme von TS\_Au<sub>2,5</sub>, nur Einfachmessungen durchgeführt werden. Der angegebene Fehler stammt aus der Analyse der Gasphase, die in einer Doppelbestimmung über Gaschromatographie erfolgte. Dabei steigt der Fehler mit steigendem Abstand zwischen den beiden Messungen. Eine weitere Fehlerquelle ergibt sich aus der Kalibriergeraden für die quantitative H<sub>2</sub>-Bestimmung. Diese wurde nur durch Aufnahme zweier H<sub>2</sub>-Konzentrationen (1 Vol.% und 10 Vol.%) erhalten. Die erhaltenen Werte für TS, das trockene TPS sowie die Ergebnisse aus der Messung ohne EtOH waren geringer als 1 Vol.% und liegen somit außerhalb der Kalibriergeraden. Die erhaltenen Werte können dadurch größere Fehler als die hier angegeben aufweisen.

Unabhängig von den beschriebenen Fehlerquellen kann zusammenfassend gesagt werden, dass die in dieser Arbeit synthetisierten HM eine durchaus konkurrenzfähige H<sub>2</sub>-Ausbeute liefern.



## 6 Oxidation von Methylenblau

### 6.1 Ergebnisse

In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob die HM auch für die photokatalytische Oxidation von Methylenblau (MB) eingesetzt werden können. Bei der photokatalytischen Wasserspaltung (siehe Kapitel 5) hat eine Beladung mit 2,5 mg Goldsäure die höchste Ausbeute erzielt. Aus diesem Grund wurden in diesem Kapitel nur die Materialien mit 2,5 mg Goldsäure sowie die entsprechenden HM ohne Au untersucht.

Zunächst wurden die vier HM TPS, TPS\_Au<sub>2,5</sub>, TS und TS\_Au<sub>2,5</sub> in 50 mL einer 38,4 µmol/L MB-Lösung gelegt und unter Rühren für 24 h mit sichtbarem Licht bestrahlt. Anschließend wurde die Konzentration an MB über UV/Vis Messungen bestimmt.

In Abbildung 39 ist das Verhältnis der Endkonzentration zur Ausgangskonzentration ( $c/c_0$ ) dargestellt. Die Referenzmessung zeigt deutlich, dass ohne Katalysator keine Änderung der Konzentration auftritt. Im Gegensatz dazu führten die TPS HM zu einer Reduktion um 75 %, TS um 81 % und TS\_Au<sub>2,5</sub> sogar um 85 %. Die Auftragung in Abbildung 39b zeigt jedoch, dass es keinen signifikanten Unterschied zwischen den Messungen unter sichtbarem Licht und unter Lichtausschluss gibt. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass primär eine Adsorption von MB und keine Oxidation stattgefunden hat. Ein zweites Indiz für diese Vermutung ist die leichte Blaufärbung der HM nach dem Katalyseexperiment (Anhang 9).

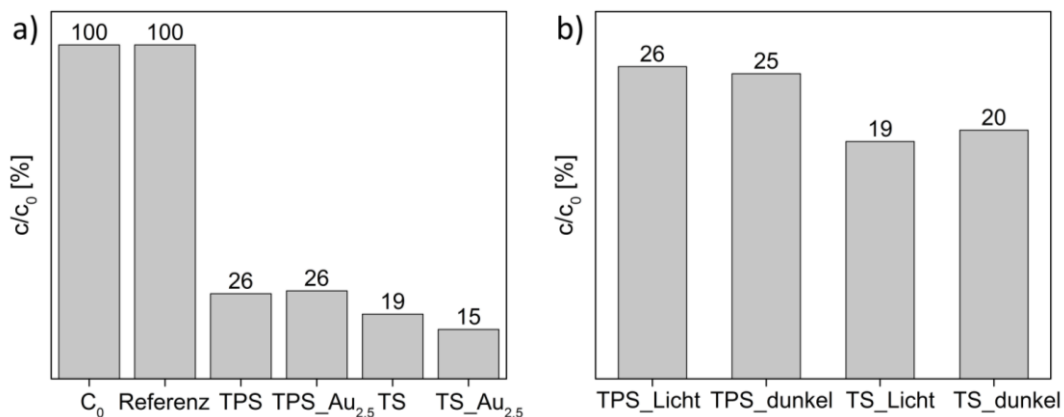


Abbildung 39: Übersicht der Konzentration an MB bezogen auf die Ausgangskonzentration in [%] nach 24 h. a) unter sichtbarem Licht und b) der Vergleich zwischen sichtbarem Licht und Lichtausschluss (dunkel). Die Referenzprobe enthält keinen Katalysator.

Um zu untersuchen, wie stark der Einfluss der Adsorption ist, wurden die HM für jeweils 7 Tage in eine 37,5 µmol/L MB-Lösung gelegt und mit sichtbarem Licht bestrahlt. Das

TPS HM zeigt in den ersten beiden Zyklen eine Verringerung der MB-Konzentration um 80 % (Abbildung 40). Ab dem dritten Zyklus steigt die verbleibende Konzentration an MB stetig an und beträgt nach 7 Zyklen noch 41 %. Das TS HM zeigt ebenfalls in den ersten Zyklen eine konstante Verringerung der MB-Konzentration, die dann ab dem dritten Zyklus ansteigt. Im Gegensatz zum TPS kann die Konzentration zu Beginn um 94 % und nach 7 Zyklen noch um 88 % verringert werden. Bei beiden HM konnte keine vollständige Entfernung des MBs erreicht werden. Zudem konnte nach 7 Zyklen eine tiefe Blaufärbung der HM sowohl an der Materialoberfläche als auch im Inneren der HM beobachtet werden (Anhang 10, Anhang 11).

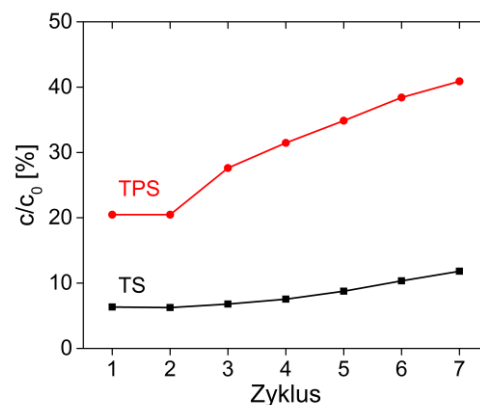


Abbildung 40: Langzeitmessung über 7 Zyklen. Für jeden Zyklus wurde eine neue MB-Lösung verwendet. Ein Zyklus entspricht 7 Tage.

Bei der Wasserspaltung konnte beobachtet werden, dass ohne Opferreagenz nahezu keine Photokatalyse stattfindet. Aus diesem Grund wurden für die weiteren Untersuchungen zur MB-Oxidation 2 mL Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) als Opferreagenz zugesetzt. Die Referenzmessung mit  $H_2O_2$  aber ohne HM zeigt nach 23,5 h einen leichten MB-Konzentrationsabfall um 7 % (Abbildung 41). Im Vergleich dazu konnte bei den Experimenten mit Katalysator nach 23,5 h kein MB mehr nachgewiesen werden. Das TS und TS\_ Au<sub>2,5</sub> HM zeigen nahezu den gleichen Verlauf. Nach 1 h erreichten sie einen MB-Abbau um etwa 36 %, der nach 8 h sogar auf 96 % anstieg. Mit dem TPS\_ Au<sub>2,5</sub> HM konnte nach 1 h ein Abbau um 47 % erzielt werden und nach 6 h wurden nur noch 5 % der Ausgangskonzentration detektiert. Bei dem TPS HM konnte eine noch schnellere MB-Oxidation beobachtet werden. Nach 1 h waren bereits 61 % abgebaut, und nach 4 h waren nur noch 5 % der Ausgangskonzentration an MB in der Lösung enthalten. Der schnellere Reaktionsverlauf von TPS gegenüber TPS\_ Au<sub>2,5</sub> kann vermutlich auf zusätzliche, kleinere HM-Partikel während der Messung zurückgeführt werden. Nach 1 h wurde beobachtet, dass das

TPS HM gebrochen war. Daher wurde es ausgetauscht und durch ein anderes TPS HM ersetzt. In der MB-Lösung waren jedoch noch vereinzelt kleine Partikel des kaputten HM vorhanden, die nicht entfernt werden konnten und die vermutlich zu einer beschleunigten MB-Oxidation beigetragen haben. Unabhängig davon konnte gezeigt werden, dass mit den synthetisierten HM nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  erfolgreich MB oxidiert werden konnte.

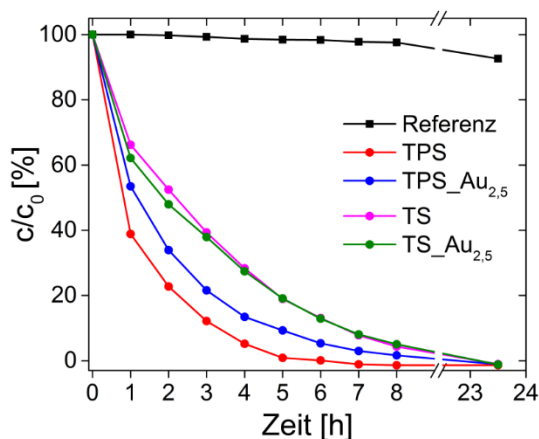


Abbildung 41: Methylenblauoxidation nach Zugabe von 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die Referenzprobe enthält  $\text{H}_2\text{O}_2$  aber keinen Katalysator.

## 6.2 Diskussion

Die Auftragungen in Abbildung 39 und Abbildung 40 haben gezeigt, dass eine hohe Menge an MB von den HM adsorbiert wird. Eine Adsorption von MB auf TNP wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[131,160,161,266]</sup> Lachheb et al.<sup>[8]</sup> beobachteten unabhängig von der eingesetzten Menge an P25 nach 1 h ein Plateau, das bis zu einer Zeitspanne von 4 h erhalten blieb. Daraus leiteten sie ab, dass nach 1 h das Adsorptionsmaximum von MB auf den P25 TNP erreicht ist. In dieser Arbeit wurde eine deutlich längere Adsorptionszeit beobachtet. Das ist darauf zurückzuführen, dass poröse HM anstelle der von Lachheb et al. verwendeten P25 TNP eingesetzt wurden. Tayade et al.<sup>[1]</sup> untersuchten ebenfalls die photokatalytische Aktivität von P25 TNP auf die Oxidation von MB. Im Gegensatz zu Lachheb et al.<sup>[8]</sup> gehen sie davon aus, dass die Adsorption nach 30 min beendet ist. Darüber hinaus beschrieben sie, dass 10 - 15 % des eingesetzten MBs auf den TNP adsorbiert wird. In dieser Arbeit zeigten die Versuche unter Lichtausschluss eine Adsorption von 75 - 80 %. Der Unterschied kommt durch die unterschiedliche Oberfläche der verwendeten Katalysatoren zustande. Tayade et al.<sup>[1]</sup> verwendeten eine 31,2  $\mu\text{mol/L}$  MB-Lösung und eine Katalysatorkonzentration von 1,2 g/L. Die verwendeten P25 TNP haben eine Oberfläche von

etwa  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , woraus sich eine gesamte Oberfläche von etwa  $3 \text{ m}^2$  in  $50 \text{ mL}$  ergibt. In dieser Arbeit weisen die Katalysatoren mit  $210 \text{ m}^2/\text{g}$  für TPS und  $170 \text{ m}^2/\text{g}$  für TS eine deutlich höhere spezifische Oberfläche auf. In  $50 \text{ mL}$  einer  $38,4 \text{ } \mu\text{mol/L}$  MB-Lösung wurde jeweils ein HM mit einer Trockenmasse von  $1,9 \pm 0,1 \text{ g}$  für TPS und  $2,3 \pm 0,3 \text{ g}$  für TS gegeben. Daraus ergibt sich eine Oberfläche von etwa  $380 \text{ m}^2$  für TPS beziehungsweise  $360 \text{ m}^2$  für TS. Somit weisen die HM eine mehr als 100fach größere Oberfläche im Vergleich zu den von Tayade et al.<sup>[1]</sup> eingesetzten P25 TNP auf. Dieser große Unterschied in den Oberflächen der Katalysatoren bei vergleichbarer MB-Konzentration erklärt die in dieser Arbeit beobachtete höhere Adsorption.

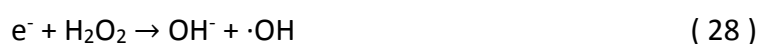
Die etwas höhere MB-Adsorption von TS im Vergleich zum TPS kann eventuell auf den etwas höheren Materialdurchmesser des TS HMs (Abbildung 21) oder vielleicht auch auf besser zugängliche Poren bei TS zurückgeführt werden. Ergänzend dazu haben Amano et al.<sup>[262]</sup> gezeigt, dass DNA-beschichtete TNP eine höhere Menge an MB adsorbieren können als TNP ohne DNA. Daher wäre es möglich, dass die höhere Menge an Seide in den TS HM eine ähnliche Wirkung wie die DNA zeigt und durch Wasserstoffbrücken- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem MB ebenfalls zu einer höheren MB-Adsorption beiträgt.

Die Langzeitmessungen über 7 Zyklen mit einer Reaktionsdauer von jeweils 7 Tagen zeigten ab dem 3. Zyklus einen Abfall der adsorbierten MB-Menge. Diese kann vermutlich auf die allmähliche Sättigung des Materials mit MB zurückgeführt werden. Diese Annahme wird durch die starke Blaufärbung der HM nach 7 Zyklen im Vergleich zur schwachen Blaufärbung nach 24 h (Anhang 10, Anhang 11) gestützt. Dass keine vollständige Aufnahme des MBs beobachtet werden konnte, könnte auf die Bildung eines Gleichgewichtes zwischen Adsorption und Desorption zurückgeführt werden. Diese Vermutung wird dadurch begründet, dass für das TPS HM eine teilweise Desorption des MBs beobachtet wurde. Dafür wurde das HM nach den 7 Zyklen in MB für 3 Tage in  $50 \text{ mL}$  Wasser gelegt. Das anschließend aufgenommene UV/Vis-Spektrum zeigt eine Extinktion von 0,63 bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 663 \text{ nm}$  (Anhang 12). Aus der Extinktion ergibt sich eine Konzentration von  $9 \text{ } \mu\text{mol/L}$ , die einer desorbierten Menge von  $0,15 \text{ mg}$  MB entspricht.

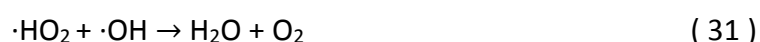
Um nicht nur eine Adsorption sondern auch eine Oxidation des MBs zu erreichen, wurde analog zur photokatalytischen Wasserspaltung ein Opferreagenz hinzugegeben. Bei der Oxidation von MB werden  $\cdot\text{OH}$  Radikale benötigt, die durch die Reaktion von Wasser mit den photogenerierten Elektronenlöchern ( $\text{h}^+$ ) gebildet werden (siehe Kapitel 2.4.3). Daher

muss das Opferreagenz die photogenerierten Elektronen aufnehmen. Ein in der Literatur beschriebenes, effektives Opferreagenz ist  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>[75,267–269]</sup> Auch in dieser Arbeit konnte durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine beschleunigte photokatalytische MB-Oxidation beobachtet werden. Abbildung 41 zeigt, dass nach der Zugabe von 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach 8 h nur noch sehr geringe Mengen an MB vorhanden waren und dass nach 23,5 h kein MB mehr detektiert werden konnte. Der Reaktionsverlauf zeigt, dass zu Beginn der Reaktion die Abbauraten deutlich höher war als mit zunehmender Reaktionszeit und abnehmender MB-Konzentration. Diese Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beschreiben Konstantinou und Albanis<sup>[268]</sup> als typischen Verlauf für eine Kinetik erster Ordnung. Als zweite Ursache für die abfallende Reaktionsgeschwindigkeit führen sie eine zunehmende Konkurrenzreaktion zwischen dem MB und der steigenden Konzentration der gebildeten Zwischenprodukte, die ebenfalls weiter oxidiert werden können, an.

Analog zu den Ergebnissen in dieser Arbeit erreichten Tyade et al.<sup>[1]</sup> durch Zugabe von 10 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Reaktionslösung eine Beschleunigung der MB-Oxidation. Sie beschrieben, dass das  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch die gebildeten photogenerierten Elektronen in Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) und Hydroxylradikale ( $\cdot\text{OH}$ ) gespalten wird (Gleichung 28). Darüber hinaus kann  $\text{H}_2\text{O}_2$  auch direkt durch die Photonen in zwei  $\cdot\text{OH}$  gespalten werden (Gleichung 29).



Bei einer zu hohen  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentration beobachteten sie hingegen wieder eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Als Ursache beschrieben sie, dass das  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit den gebildeten  $\cdot\text{OH}$  zu Wasser reagiert (Gleichungen 30 - 31).



Als Alternative zum  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden auch  $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  als Opferreagenzien für die gebildeten photogenerierten Elektronen in der Literatur beschrieben.<sup>[9,270]</sup> Da  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei der Reaktion mit den  $\text{e}^-$  zusätzliche  $\cdot\text{OH}$  bildet und darüber hinaus anders als  $\text{Ag}^+$  keine Gefährdung für die Umwelt darstellt, wurde  $\text{H}_2\text{O}_2$  den  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vorgezogen.

Im Gegensatz zur photokatalytischen Wasserspaltung zeigt das TPS HM bei der MB-Oxidation nur eine geringfügig höhere Aktivität. Zudem konnte kein signifikanter Unterschied zwischen TS und TS<sub>Au<sub>2,5</sub></sub> beobachtet werden. Die Unterschiede zwischen TPS

und TPS\_Au<sub>2,5</sub> sind vermutlich auf zusätzliche, kleinere HM-Partikel in der Reaktionsmischung zurückzuführen und wurden bereits im Ergebnisteil erläutert.

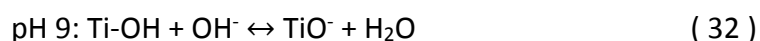
Während die DNA-beschichteten TNP eine höhere Aktivität bei der MB-Adsorption zeigten, haben Amano et al.<sup>[262]</sup> beobachtet, dass die DNA die photokatalytische MB-Oxidation behindert. Sie begründeten diesen Effekt damit, dass zum einen bei einer hohen Menge an DNA weniger Licht auf die TNP fällt, wodurch die Elektron-Loch-Paar-Bildung behindert wird. Zum anderen verhindert die DNA aber auch den Kontakt zwischen TNP und Reaktand, was ebenfalls zu einer langsameren MB-Oxidation führt. Somit könnte die höhere Menge an Seide in den TS HM analog zur DNA auch zu einer Behinderung der MB-Oxidation führen. Zusätzlich können analog zur Wasserspaltung auch bei der MB-Oxidation die geringere spezifische Oberfläche und die geringere Anzahl an Makroporen zu einer niedrigeren photokatalytischen Aktivität beitragen. Ajmera et al.<sup>[271]</sup> haben in Anwesenheit von NaCl einen geringeren photokatalytischen Abbau von Benzoesäure mit P25 TNP beobachtet. Daher könnten auch die Verunreinigungen von CaCl<sub>2</sub> im TS HM die MB-Oxidation behindern.

Für die photokatalytische MB-Oxidation findet die Reaktion mit den gebildeten photogenerierten Elektronenlöchern statt und die photogenerierten Elektronen werden von dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> abgefangen, um die Elektron-Loch-Paar-Rekombination zu verhindern. Daher führt die Funktionalisierung mit AuNP vermutlich zu keiner signifikanten Beschleunigung der Reaktion. Im Gegensatz dazu haben Fu et al.<sup>[272]</sup> eine höhere Aktivität von Au/TiO<sub>2</sub>-Januspartikeln gegenüber reinen TNP beobachtet. Sie verwendeten einen Siliciumträger, den sie mit Januspartikeln aus 18 nm großen TNP und 7,5 nm großen AuNP beschichteten. Die Photokatalyse führten sie in einer wässrigen 10 µmol/L MB-Lösung unter Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda = 254$  nm) durch. Nach 6,5 h beobachteten die Autoren für die TNP eine Konzentrationsabnahme um 37 %, während unter Verwendung der Januspartikel in derselben Zeit 48 % des MBs abgebaut werden konnten. Da sie kein Opferreagenz verwendeten, haben die AuNP wesentlich zur Reduktion der Elektron-Loch-Paar-Rekombinationen beigetragen, wodurch eine höhere Abbaurate erreicht wurde. Es wäre jedoch zu überprüfen, ob auch unter Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine höhere MB-Abbaurate der Januspartikel gegenüber den reinen TNP zu beobachten ist.

Analog zur photokatalytischen Wasserspaltung gibt es auch bei der MB-Oxidation keine einheitliche Versuchsdurchführung. Viele Parameter wie beispielweise pH-Wert,

Konzentration der MB-Lösung, Konzentration des Katalysators, Temperatur, Aufbau des Reaktors und Art der Lichtquelle können das Ergebnis beeinflussen.<sup>[1,75,268,273]</sup>

So haben beispielsweise Lachheb et al.<sup>[8]</sup> und Tayade et al.<sup>[1]</sup> gezeigt, dass die MB-Oxidation in einer basischen Lösung schneller abläuft als in einer sauren Lösung. Die Ursache liegt darin, dass die TNP bei einem pH-Wert von 9 negative Ladungen auf der Oberfläche besitzen (Gleichung 32), wodurch die positiv geladenen MB-Moleküle besser adsorbieren können. Bei einem pH-Wert von 3 hingegen sind die TNP an der Oberfläche positiv geladen (Gleichung 33) und die MB-Moleküle können schlechter adsorbieren.<sup>[8]</sup>



Lakshmi et al.<sup>[273]</sup> untersuchten die Geschwindigkeit der MB-Oxidation in Abhängigkeit der eingesetzten MB-Konzentration. Sie beobachteten mit zunehmender Anfangskonzentration einen Anstieg der Oxidationsrate und ab einer Konzentration von 30  $\mu\text{mol/L}$  einen nahezu konstanten Verlauf bis 36  $\mu\text{mol/L}$ . Ergänzend dazu untersuchte Akbal<sup>[75]</sup> den Einfluss der MB-Konzentration im Bereich von 50 - 150  $\mu\text{mol/L}$  auf die MB-Oxidationsrate. Er stellte mit sinkender Anfangskonzentration eine Steigerung der Oxidationsrate fest, was mit den Ergebnissen von Lakshmi et al.<sup>[273]</sup> übereinstimmt. Als Ursache beschreiben beide, dass mit zunehmender Konzentration an MB mehr Photonen vom MB absorbiert werden und dadurch weniger Photonen zu den TNP gelangen, was zur Verringerung der Oxidationsrate beiträgt.

Ein ähnliches Verhalten tritt auch bei der Konzentration des Katalysators auf. Lakshmi et al.<sup>[273]</sup> beobachteten ebenfalls zunächst einen Anstieg der Abbaugeschwindigkeit, gefolgt von einem nahezu konstanten Bereich. Mit dem Anstieg der Katalysatorkonzentration steigt auch die Menge an absorbierten Photonen und adsorbierten MB-Molekülen an, die zu einer Beschleunigung der Reaktion führen. Wenn die Konzentration der TNP zu hoch ist, sind im Vergleich dazu nicht mehr genügend MB-Moleküle vorhanden, die an die TNP adsorbieren können. Die überschüssigen TNP können also nicht mehr als Katalysator wirken und die Abbaurrate bleibt konstant. Ergänzend dazu beschreiben Fernández-Ibáñez et al.,<sup>[274]</sup> dass bei einer zu hohen Konzentration an TNP die Lösung lichtundurchlässig wird und die Photonen nicht mehr zu den TNP vordringen können und somit sogar eine Abnahme der Oxidationsgeschwindigkeit beobachtet werden kann. Weiterführend haben sie gezeigt, dass auch der Aufbau des Reaktors einen Einfluss auf die optimale TNP-Konzentration hat.

Darüber hinaus haben unterschiedliche Dimensionen des Reaktors auch zu unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bei gleicher Lichteinstrahlung geführt.

Weiterführend untersuchte Akbal<sup>[75]</sup> den Einfluss zweier Lichtquellen auf die Reaktionsgeschwindigkeit des MB-Abbaus. Die Ergebnisse zeigen, dass mit einer 300 W UV-Lampe eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als unter Sonnenlicht erreicht wird, was mit der Erwartung aufgrund der Bandlücke des TiO<sub>2</sub> übereinstimmt. Eine ähnliche Beobachtung machten auch Xu et al.<sup>[161]</sup> Sie erreichten mit einer 350 W Xenonlampe eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit als mit einer 300 W Hg-Lampe. Die Ursache liegt darin begründet, dass das Licht der Xenonlampe einen geringeren UV-Anteil als das Licht der Hg-Lampe besitzt.

Abschließend sollen die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit den Ergebnissen von Tayade et al.<sup>[1]</sup> verglichen werden. Die Autoren erzielten nach 1 h unter UV-Licht einen vollständigen Abbau des MBs einer 6,25 µmol/L MB-Lösung mit 1,2 g/L P25 TNP und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mit den in dieser Arbeit synthetisierten HM konnte nach 8 h mit sichtbarem Licht eine nahezu vollständige Zersetzung des MBs von 60 mL einer 31,25 µmol/L MB-Lösung unter Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erreicht werden. Das entspricht etwa einer 16fach höheren Effizienz der P25 TNP gegenüber dem HM. Allerdings erzielten Tayade et al. mit der Hälfte an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erst nach 2 h einen vollständigen Abbau des MBs, was nur noch einer 8fach höheren Effizienz entspricht. In dieser Arbeit wurde keine Variation der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Menge vorgenommen, die die Reaktionsgeschwindigkeit möglicherweise noch erhöhen könnte. Ein weiterer Unterschied liegt in der deutlich geringeren Konzentration der von Tayade et al. verwendeten MB-Lösung vor. Es wurde bereits gezeigt, dass die Ausgangskonzentration der MB-Lösung einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.<sup>[273]</sup> Somit trägt die geringere MB-Konzentration ebenfalls zu einer höheren Abbaurate bei. Ein dritter bedeutender Faktor ist die Lichtquelle. Während Tayade et al. ihre Versuche unter UV-Licht durchgeführt haben, wurde in dieser Arbeit nur sichtbares Licht verwendet. Wie bereits gezeigt wurde, besitzen TNP unter UV-Licht eine höhere photokatalytische Aktivität als unter sichtbarem Licht.<sup>[75]</sup>

Unter Berücksichtigung dieser drei Einflussfaktoren (Konzentration der MB-Lösung, Konzentration an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, verwendete Lichtquelle) kann abschließend gesagt werden, dass die HM eine gute photokatalytische Aktivität für die Oxidation von MB zeigen.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten erfolgreich zwei verschiedene Hybridmaterialien (HM) mit einem Durchmesser von 4,0 - 4,5 cm aus *Bombyx mori* Seide und TiO<sub>2</sub> über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Das erste HM besteht aus TiO<sub>2</sub> und Seide und wird daher als TS bezeichnet. Das zweite HM enthält neben TiO<sub>2</sub> und Seide auch Polyethylenglykol (PEG) und wird als TPS abgekürzt. Darüber hinaus konnten beide HM erfolgreich mit Goldnanopartikeln (AuNP) funktionalisiert werden. Diese Materialien werden basierend auf ihrer Zusammensetzung als TS\_Au<sub>x</sub> und TPS\_Au<sub>x</sub> benannt. Der Index „x“ gibt die eingesetzte Menge an Hydrogentetrachlorido-aurat(III)-Trihydrat (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) in Milligramm an.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit wurden unterschiedliche Einflussparameter auf die Synthese der HM untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Variation der eingesetzten Masse an Seide und PEG zur Bildung ähnlicher HM führt. Ohne Seide konnten hingegen keine Monolithe mit einem Durchmesser von 4 cm hergestellt werden. Auch eine Variation der Zusammensetzung der Seidenlösung lieferte keine homogenen HM. Das Verhältnis von Ethanol zu Ethylacetoacetat (EtAcAc) bei gleichbleibender Menge an Titanetraisopropoxid (Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>) hat ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Synthese der HM. So konnte außer dem verwendeten Verhältnis nur ein weiteres, sehr ähnliches Verhältnis gefunden werden, das ebenfalls zu homogenen HM führt. Bei zu viel EtAcAc gehen nahezu alle Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>-Moleküle einen Komplex mit dem EtAcAc ein, wodurch die Reaktion verlangsamt wird, was wiederum zu einer Phasentrennung von Seide und TiO<sub>2</sub> führt. Wenn die Menge an EtAcAc hingegen zu gering ist, verläuft die Reaktion zu schnell ab, wodurch ebenfalls kein homogenes HM erhalten wird. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass viele Parameter die Synthese homogener Seide-PEG-TiO<sub>2</sub>-HM beeinflussen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die beiden HM TS und TPS mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert. Durch die Analyse mittels Elektronenmikroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie konnte für beide HM die erfolgreiche Bildung monodisperser, sphärischer TNP mit einem Durchmesser von  $5,5 \pm 1,5$  nm nachgewiesen werden. Diese bestehen primär aus Anatas und zu einem geringen Anteil aus Brookit. Die weiterführenden Analysen mittels Stickstoffsorption, Quecksilberporosimetrie und Elektronenmikroskopie zeigten unterschiedliche Porengrößen und Porengrößenverteilungen für die beiden HM. Die Isothermen aus der Stickstoffsorption ergaben zum einen für beide HM das Vorhandensein

von Mikro- und Mesoporen, zeigten zum anderen aber auch, dass TPS eine höhere spezifische Oberfläche als TS besitzt. Die ergänzende Analyse mittels Quecksilberporosimetrie bestätigte zum einen das Vorliegen der Mesoporen und konnte darüber hinaus auch viele Makroporen bis hin zu 50  $\mu\text{m}$  nachweisen. Auch hier war ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden HM zu erkennen. Während beim TPS HM eine breitere Verteilung der Makroporen von 0,1 - 10  $\mu\text{m}$  vorliegt, weist das TS HM eine schmalere Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei 1  $\mu\text{m}$  auf. Der Vergleich der Porenstruktur mit der Literatur ergab für das TS HM aufgrund des hohen Anteils an Seide eine Struktur aus Partikelaggregaten, während das TPS HM eher einer bikontinuierlichen Struktur ähnelt.

Die Analyse der organischen Bestandteile über Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Elementaranalyse, thermogravimetrischer Analyse und Infrarot-Spektroskopie ergab für TS einen höheren organischen Anteil als für TPS. Es wird vermutet, dass das wasserlösliche PEG während des Lösungsmittelaustausches teilweise aus dem Material herausgelöst wird. Dadurch könnte zum einen der geringere Anteil an organischen Bestandteilen und zum anderen die höhere Anzahl an Poren und die größere spezifische Oberfläche erklärt werden.

Für die Anwendung als Photokatalysatoren wurden AuNP auf der Oberfläche der HM abgeschieden. Dabei wurde die Goldsäure ohne Zugabe eines weiteren Reduktionsmittels photokatalytisch von den TNP in Anwesenheit von Wasser reduziert. Im TPS HM entstanden polydisperse, sphärische AuNP mit einem Durchmesser zwischen 3 - 38 nm, die sich primär an der Grenzfläche zwischen TNP und den Poren befanden. Im TS HM hingegen waren die AuNP mit 7 - 13 nm deutlich kleiner und besaßen eine engere Partikelgrößenverteilung. Zudem sind sie homogener verteilt und dringen tiefer in die TNP-Schicht ein.

Bei der photokatalytischen Wasserspaltung wurde zunächst der Einfluss unterschiedlicher Goldkonzentrationen beim TPS HM auf die  $\text{H}_2$ -Ausbeute untersucht. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Menge von 2,5 mg an Goldsäure (TPS\_Au<sub>2,5</sub>) erhalten. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass mit dem TPS HM eine deutlich höhere Menge an  $\text{H}_2$  gewonnen werden konnte als mit dem TS HM. Die Ursachen für die schlechtere Aktivität werden in der geringeren spezifischen Oberfläche, der unterschiedlichen Porenstruktur, dem höheren Seidenanteil und in der geringeren Größe und höheren Eindringtiefe der AuNP vermutet. Darüber hinaus konnte mit einem höheren UV-Anteil im Licht sowie durch die Zugabe von Ethanol als Opferreagenz eine Verbesserung der  $\text{H}_2$ -Ausbeute erzielt werden.

Neben der photokatalytischen Wasserspaltung wurde auch der Einsatz als Katalysator für die photokatalytische Oxidation von Methylenblau (MB) untersucht. Hierbei wurde für beide HM zunächst nur eine Adsorption des MBs beobachtet. Diese ist jedoch deutlich höher als die in der Literatur beschriebene Adsorption auf P25 TNP. Das kann auf die deutlich größere spezifische Oberfläche der in dieser Arbeit synthetisierten HM zurückgeführt werden.

Durch die Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Opferreagenz konnte bereits nach 8 h eine fast vollständige Oxidation des MBs unter sichtbarem Licht beobachtet werden. Dabei zeigte das TPS HM eine etwas schnellere Oxidationsrate als das TS HM. Die Ursache für die etwas höhere Aktivität von TPS gegenüber TS wird auf die unterschiedliche Porenstruktur und den höheren Anteil an Seide im TS HM zurückgeführt. Insgesamt zeigen beide HM eine gute photokatalytische Aktivität für den Abbau von MB im Vergleich zu den erhaltenen Werten aus der Literatur. Darüber hinaus ergab der Vergleich mit der Literatur, dass durch Variation der Menge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  und durch Verwendung von UV-Licht eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden könnte.

Weiterführend könnte versucht werden, die in dieser Arbeit beschriebene Syntheseroute zu vereinfachen. Zudem könnte der Effekt von anderen Metallnanopartikeln wie beispielsweise Platinnanopartikel anstelle von AuNP sowie der Einfluss anderer Opferreagenzien wie Methanol anstelle von Ethanol auf die photokatalytische Wasserspaltung untersucht werden. Weiterhin könnten die HM bei hohen Temperaturen ausgeheizt werden, um i) die organischen Bestandteile zu entfernen und somit eine höhere Oberfläche zu generieren, ii) um größere TNP zu erhalten oder iii) um die Kristallphase der TNP (teilweise) von Anatas zu Rutil zu verändern. Anschließend könnte der Einfluss unterschiedlicher Temperaturen auf die photokatalytische Aktivität der HM getestet werden. Darüber hinaus wäre auch ein Einsatz der HM für die Oxidation anderer organischer Verbindungen denkbar.



## 8 Experimentalteil

### 8.1 Chemikalien

Tabelle 16: Auflistung der verwendeten Chemikalien sowie der entsprechenden CAS-Nummern, Reinheiten und Hersteller.

Chemikalie	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller
1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid	79917-90-1	99 %	iolitec
Aceton	67-64-1	≥ 99,8 %	Carl Roth
AGAR Low Viscosity Harz			Plano
<i>Bombyx mori</i> Seidenkokons	<a href="http://www.seidentraum.biz">http://www.seidentraum.biz</a> (Zugriffsdatum: 14.01.2017)		
Calciumchlorid Dihydrat	10035-04-8	≥ 99 %	Carl Roth
Ethanol	64-17-5	99 %	VWR
Ethanol absolut	64-17-5	≥ 99,8 %	Carl Roth
Ethylacetoacetat	141-97-9	99 %	Alfa Aesar
Glutaraldehyd 25 % in H <sub>2</sub> O	111-30-8		Sigma Aldrich
Hydrogentetrachloridoaurat(III) Trihydrat	16961-25-4	99,99 %	Alfa Aesar
Magnesiumsulfat wasserfrei	7487-88-9	AnalaR Normapur	VWR
Methylenblau	61-73-4		Applichem
Millipure Wasser		18,2 MΩ·cm	
Natriumcarbonat wasserfrei	497-19-8	99,8 %	Carl Roth
Natriumdihydrogenphosphat	7558-80-7	ACS reagent	Sigma Aldrich
Natriumhydrogenphosphat	7558-79-4	ACS reagent	Sigma Aldrich
Planocarbon			Plano
Polyethylenglykol (PEG <sub>8300</sub> ) gekauft: M = 4600 g/mol gemessen: M <sub>n</sub> = 8300 g/mol PD = 1,04	25322-68-3		Sigma Aldrich
Polyethylenglykol (PEG <sub>780</sub> ) gekauft: M = 600 g/mol gemessen: M <sub>n</sub> = 780 g/mol PD = 1,12	25322-68-3		abcr

Chemikalie	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller
Titantetra <i>s</i> propoxid	546-68-9	98 %	abcr
Titantetra- <i>n</i> -butoxid	5593-70-4	zur Synthese	Merck
Titantetra- <i>n</i> -propoxid	3087-37-4	zur Synthese	Merck
Uranylacetat	541-09-3	p.a.	Merck
Wasserstoffperoxid	7722-84-1	35 % in Wasser	Carl Roth

## 8.2 Reinigung und Lösen der *Bombyx mori* Seide

Für die Verarbeitung der Seide ist es notwendig, zuvor das Sericin zu entfernen, welches die Seidenfasern umgibt.<sup>[110,111,275]</sup> Dazu wurden jeweils drei Seidenkokons in 250 mL einer wässrigen 0,02 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gegeben und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die so gereinigte Seide wurde im Anschluss dreimal in je 150 mL Wasser bei 90 °C für 15 min gewaschen und im Anschluss bei 40 °C im Ofen getrocknet.

Für die Herstellung der Seidenlösung wurde 1 g Seide bei 60 °C in 6,7 g CaCl<sub>2</sub>/Ethanol/Wasser-Lösung gelöst. Das molare Verhältnis der Lösung betrug CaCl<sub>2</sub>/Ethanol/Wasser = 1/2/8 = 47 g/ 34 g/ 32 g. Als Ergebnis wurde eine viskose, gelbliche Seidenlösung erhalten.

## 8.3 Synthese der Hybridmaterialien

Die Herstellung der Hybridmaterialien (HM) wurde von der Synthese der TiO<sub>2</sub>-Monolithen von Hasegawa et al. inspiriert.<sup>[123],[130]</sup> Diese Syntheseroute wurde um die Seidenkomponente erweitert und für dieses System optimiert. Nachfolgend sind die Syntheserouten für das PEG-haltige und das PEG-freie HM beschrieben.

### 8.3.1 Synthese der Titandioxid-PEG-Seide-Hybridmaterialien (TPS HM)

Im ersten Schritt wurden jeweils 0,2 g Polyethylenglykol (PEG, M<sub>n</sub> = 8300 g/mol und PEG, M<sub>n</sub> = 780 g/mol) in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen und bei 90 °C in 0,5 mL Wasser gelöst. Anschließend wurden 3,08 g Seidenlösung und 2,0 mL einer wässrigen 0,5 mol/L CaCl<sub>2</sub>-Lösung hinzugegeben und gut durchgeschüttelt. Diese Lösung wurde für die HM-Synthese in eine Teflonschale mit einem Durchmesser von 6,0 cm umgefüllt.

Im zweiten Schritt wurden 5,0 mL Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>, 4,6 mL EtAcAc und 1,4 mL EtOH in ein Becherglas gegeben, geschwenkt und mindestens 30 min abgedeckt stehen gelassen. Im Anschluss wurden 0,5 mL einer wässrigen 0,5 mol/L CaCl<sub>2</sub>-Lösung und 0,5 mL Wasser

hinzugegeben, wobei nach jeder Zugabe die Lösung für 10 s geschwenkt wurde. Um die Gelbildung zu beschleunigen, wurde die Lösung im offenen Becherglas für 9 min bei 60 °C in den Trockenschrank gestellt. Die heiße Lösung wurde sofort zu der Seiden-PEG-Lösung gegeben und mit einem Holzspatel gerührt, bis beide Lösungen homogen miteinander vermischt waren. Es musste außerdem darauf geachtet werden, dass das Rühren sofort eingestellt wurde, sobald die Viskosität zunahm, da es ansonsten zu Rissen im Material kam.

Die Teflonschale wurde mit einer Petrischale abgedeckt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Im Anschluss erfolgte ein Lösungsmittelaustausch bei 60 °C beginnend mit EtOH/H<sub>2</sub>O: 1/1 für mindestens 8 h, gefolgt von EtOH/H<sub>2</sub>O: 3/7 für ebenfalls mindestens 8 h und abschließend mit Wasser für 24 h. Für die Katalyseversuche wurde das nasse HM verwendet, wohingegen für die meisten Analysen das Material zuvor bei Raumtemperatur getrocknet wurde.

### **8.3.2 Synthese der Titandioxid-Seide-Hybridmaterialien (TS HM)**

Für die Synthese der TS HM wurden 2,0 mL 0,5 mol/L CaCl<sub>2</sub>-Lösung zu 6,16 g Seidenlösung in ein Zentrifugenröhrchen gegeben und gut geschüttelt. Diese Lösung wurde in eine Teflonschale mit 6,0 cm Durchmesser gegeben. Ab Schritt zwei verlief die Synthese analog zur Synthese der TPS HM.

### **8.3.3 Funktionalisierung mit Goldnanopartikeln**

Für die Synthese der Goldnanopartikel wurde Hydrogentetrachloridoaurat(III)-Trihydrat (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O), im Folgenden als Goldsäure bezeichnet, verwendet.

Für die ersten Versuche wurde zuerst die Goldsäure abgewogen und dann zusammen mit 50 mL Wasser in ein Becherglas gegeben. Anschließend wurde das HM für 24 - 48 h in diese Lösung gelegt. Da die Goldsäure hygroskopisch ist, führte dies zu Schwierigkeiten beim Abwiegen, wodurch es bei den ersten Versuchen zu Abweichungen von den geplanten 10,0 beziehungsweise 5,0 mg kam. Um für die weiteren Synthesen eine bessere Kontrolle über die eingesetzten Mengen an Goldsäure zu erreichen, wurde eine Stammlösung verwendet. Dafür wurden 28,4 mg der Goldsäure in einen 50 mL Maßkolben gegeben und mit Wasser aufgefüllt. Für die Synthese wurde nun das HM zusammen mit 50 mL Wasser in einem Becherglas vorgelegt und mit einer Eppendorfpipette das entsprechende Volumen der Goldsäurestammlösung hinzugegeben (1,76 mL = 1,0 mg; 4,4 mL = 2,5 mg). Nach kurzem

Schwenken wurde das Becherglas mit einer Petrischale abgedeckt und für 24 - 48 h unter Bestrahlung mit Laborlicht stehen gelassen.

Die Farbveränderung der Oberfläche des HMs von gelb zu violett zeigte eine erfolgreiche Goldpartikelbildung an. Die entstandenen HM werden entsprechend ihrer Zusammensetzung als TPS\_Au<sub>x</sub> beziehungsweise TS\_Au<sub>x</sub> benannt, wobei der Index „x“ die Masse an eingesetzter Goldsäure anzeigt.

### 8.4 Analytik

**Transmissionselektronenmikroskopie (TEM):** Die TEM Untersuchungen (Abbildung 24) wurden an einem Philips CM 200 TEM mit einer LaB<sub>6</sub> Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt.

Die hochauflösenden TEM Untersuchungen (englisch: High resolution transmission electron microscopy, HRTEM) (Abbildung 25) wurden an einem aberrationskorrigierten Titan 80-300 TEM (FEI, Eindhoven, Niederlande) mit einer Feldemissionskathode bei 300 kV durchgeführt. Die rastertransmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen (englisch: scanning transmission electron microscopy, STEM) und chemischen Analysen wurden an einem Tecnai F20\_ST Feldemissions-TEM (FEI, Eindhoven, Niederlande) mit einer Orius SC600 CCD-Kamera und einem S-UTW EDXS Detektor (EDAX, Mahwah, NJ, USA) durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 200 kV angelegt. Für die EDXS Analyse wurde in den Rastertransmissionsmodus gewechselt und die Probe um 20° gedreht.

Die Präparation der Proben war in allen Fällen identisch. Für die Probenpräparation wurden die HM in der Teflonform mit einem Durchmesser von 9,5 cm synthetisiert, um ein möglichst dünnes HM zu erhalten. Von diesen nassen HM wurden dann kleine Stücke (ca. 2 mm<sup>2</sup>) herausgetrennt und für 30 min in eine 3 % Glutaraldehydlösung eingelegt, um die Seidenproteine zu fixieren. Als Lösungsmittel für die Glutaraldehydlösung wurde ein 0,1 mol/L Phosphatpuffer mit einem pH-Wert von 7,0 verwendet. Die so behandelten HM wurden anschließend dreimal mit dem 0,1 mol/L Phosphatpuffer, einmal mit Wasser und einmal mit 50 % EtOH für jeweils 5 min gewaschen. Danach wurden die HM für 30 min mit einer 2 % Uranylacetatlösung in 50 % EtOH behandelt und drei Mal für jeweils 5 min mit 50 % EtOH gewaschen. Anschließend wurden die HM für jeweils 15 min in 70 % EtOH, 90 % EtOH, 100 % EtOH, 2x 100 % EtOH<sub>abs.</sub>, und 2x 100 % Aceton eingelegt. Daraufhin wurden die



HM für 2 h in Agar low viscosity Harz/ Aceton (1/2 V/V), dann für weitere 2 h in Harz/Aceton (1/1 V/V) und schließlich in reinem Harz eingelegt und über Nacht in einem Laborrotator durchmischt. Die so vorbereiteten Proben wurden in eine Silikonform überführt, mit Harz bedeckt und für 24 h bei 60 °C im Ofen ausgeheizt, wobei das Harz polymerisierte. Die eingebetteten Proben wurden nach dem Abkühlen mit einer Rasierklinge getrimmt und bei Raumtemperatur mit einem Leica Ultracut UCT Mikrotom mit Diamantklinge in 100 nm dicke Proben geschnitten. Die Schnitte wurden anschließend auf ein mit Pioloform und Kohlenstoff beschichtetes 300 mesh Kupfernetzchen übertragen.

**Rasterelektronenmikroskopie (englisch: scanning electron microscopy, SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDXS):** Die SEM und EDXS Untersuchungen wurden an einem JEOL JSM-6510 mit einer Wolframkathode bei 15 kV durchgeführt. Die EDX Analyse erfolgte über einen Oxford Instruments INCAx-act Detektor. Die Proben wurden zuerst getrocknet und entweder in kleinere Stücke gebrochen (< 10 mm) oder gemörsert. Die so präparierten Proben wurden auf einen Aluminiumprobenträger mit einem Kohlenstoffklebepad aufgetragen. Je nach Art der Probe und Analyse konnten die Proben direkt vermessen werden oder wurden zuvor mit Kohlenstoff oder Palladium/Gold bedampft. Die Kohlenstoffbedampfung erfolgte an einem Polaron CC7650 Carbon Coater. Für die Bedampfung mit Pd/Au wurde ein SC7620 Mini Sputter Coater verwendet.

Für die Kryo-SEM Messungen wurde ein JSMI 6330F SEM (JEOL, Japan) mit kalter Feldemissionskathode und integrierter Alto 2500 Kryokammer verwendet. Ein Teil der nassen Probe wurde mit einer Rasierklinge abgetrennt, in den Probenhalter eingespannt und bei -196 °C in flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Lösungsmittel auf der Probenoberfläche wurde sublimiert und die Probe anschließend bei 15 kV im SEM analysiert.

**Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS):** Die XPS Untersuchungen wurden an einem K-Alpha+ XP Spektrometer (Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, UK) durchgeführt. Die Aufnahme und Auswertung der Daten erfolgte über die Thermo Advantage Software.<sup>[276]</sup> Die Messung wurde mit einer mikrofokussierten und monochromatisierten Al K<sub>α</sub> Röntgenquelle mit einer Spotsize von 30 - 400 μm aufgenommen. Während der Messung wurde ein K-Alpha+ Ladungskompensationssystem verwendet, das die lokale Aufladung der Probe durch den Einsatz von Elektronen mit einer Energie von 8 eV und Argonionen mit niedriger Energie

verhinderte. Die erhaltenen Spektren wurden mit einer oder mehreren Voigt-Funktionen angepasst. Die so erhaltenen Bindungsenergien weisen eine Genauigkeit von  $\pm 0,2$  eV auf. Die quantitative Analyse der Daten erfolgte über den Photoionisationswirkungsquerschnitt nach Scofield<sup>[277]</sup>, der Analysatortransmissionsfunktion und über die mittlere freie Weglänge (effective attenuation lengths, EALs) der Photonen nach der TPP-2M Methode<sup>[278]</sup>. Alle Spektren wurden auf die Bindungsenergie des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen bei  $C 1s = 285,0$  eV referenziert. Als Kontrolle dienten zusätzlich die gut untersuchten Signale von metallischem Kupfer, Silber oder Gold.

Das Tiefenprofil wurde mit einem rastergescannten  $Ar^+$  Ionenstrahl mit einer Energie von 0,5 - 3,0 keV und einem Einfallswinkel von  $30^\circ$  erzeugt.

**Röntgenpulverdiffraktometrie (englisch: X-ray powder diffraction, XRD):** Die Diffraktogramme wurden an einem PANalytical Empyrean Diffraktometer von  $4 - 90^\circ 2\theta$  aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei einer Röntgenwellenlänge von  $1,5408 \text{ \AA}$  ( $Cu K_\alpha$ ) und einer Schrittweite von  $0,0131^\circ$ . Die Auswertung der Daten und die Partikelgrößenbestimmung über die Scherrer-Gleichung<sup>[181]</sup> wurden mit der HighScore Plus V.4.0 (4.0.0.19037) Software von PANalytical B.V. durchgeführt.

**Stickstoffsorption:** Die Stickstoffsorptionsmessungen wurden an einem BELSORP-max mit Stickstoff bei 77 K durchgeführt. Für die Messungen wurden ca. 40 Messpunkte bis zu einem relativen Druck von  $p/p_0 = 0,995$  aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der BELMaster™ 6.3.0.0 Software von BEL Japan, Inc. Die Bestimmung der Porengröße und Porenvolumen erfolgte über die BJH-Methode mit der silica-BEL Methode als Referenzsystem. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde die BET-Analyse verwendet.

Vor der Messung wurden die Proben gemörsert und bei  $90^\circ C$  für mindestens 24 h bei vermindertem Druck ausgeheizt.

**Quecksilberporosimetrie:** Die Untersuchungen der Makroporen wurden an einem Pascal 140/440 Quecksilberporosimeter (Thermo Fisher Scientific, Rodano, Italien) in einem Druckbereich von 0 - 400 MPa durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Sol.I.D. Software unter Anwendung der Washburn Gleichung<sup>[207]</sup>. Die Oberflächenspannung von Quecksilber wurde mit  $0,48 \text{ N/m}$  und der Kontaktwinkel des eingedrungenen Quecksilbers mit  $140^\circ$  angenommen.

**Festkörper UV/Vis Reflexionsmessungen:** Die UV/Vis Reflexionsspektren zur Bestimmung der Bandlücke wurden an einem Perkin-Elmer (PE) Lambda 950 UV-Vis Spektrometer bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 200 - 850$  nm mit einer Auflösung von 2 nm im Reflexionsmodus aufgenommen. Für die Messungen wurde ein Praying Mantis™ Aufsatz der Firma Harrick Scientific Products Inc. verwendet. Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit der PE UV WinLab V6.03 Software. Für die Messungen wurden die Proben gemörsert und im Verhältnis 1:10 mit  $\text{MgSO}_4$  vermischt.

**UV/Vis Absorptionsspektroskopie:** Die UV/Vis Absorptionsspektren zur Verfolgung des Methylenblauabbaus wurden an einem UV mini 1240 (Shimadzu) durchgeführt. Die Spektren wurden in einem Bereich von  $\lambda = 200 - 800$  nm mit einer Auflösung von 2 nm aufgenommen. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte mit der UV-Probe 5.43 Software von Shimadzu. Für die Messungen wurden Einweg PMMA Semi-micro Küvetten (VWR) verwendet.

**Infrarotspektroskopie (IR):** Die ATR-FTIR Spektren (Abgeschwächte Totalreflektion – Fouriertransformierte IR Spektren) wurden bei einer Wellenzahl von  $4000 - 500$   $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $2$   $\text{cm}^{-1}$  an einem FT-IR NEXUS Spektrometer mit einem ThermoNicolet SmartOrbit ATR Aufsatz mit Diamantkristall aufgenommen. Die getrockneten und gemörserten Proben wurden direkt auf den Diamanten aufgetragen und mit dem SmartOrbit-Aufsatz fixiert. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der ThermoFisher Omnic 8.1.11 Software.

**Ramanspektroskopie:** Die Ramanspektren wurden an einem WITec alpha300 konfokal Ramanmikroskop mit einem senkrechten optischen Mikroskop aufgenommen. Der verwendete Laser hat eine Wellenlänge von 532 nm und eine Leistung von 14 mW. Das Laserlicht wurde in eine singlemode optische Faser eingekoppelt und über ein Olympus MPlanFL N (NA = 0,9) 100x Objektiv auf eine Probenfläche von  $1,3$   $\mu\text{m}^2$  fokussiert.<sup>[279]</sup> Die Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 50 s und einem Gitter von 1800 g/nm in einem Wellenzahlenbereich von  $0 - 1200$   $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Für die Analyse der Daten wurde die WITec Control FOUR 4.1 Software verwendet.

**Thermogravimetrische Analyse (TGA):** Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden an einem NETZSCH TG 209F1 220-10-055-K durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter synthetischer Luft von Raumtemperatur bis  $1000$  °C mit einer Heizrate von 10 K/min.

**Elementaranalyse (EA):** Die Elementaranalyse für die Elemente C, H und N wurde an einem Vario EL III (elementar) durchgeführt.

**Digitalmikroskopie:** Die Aufnahmen des Materialquerschnitts (Anhang 2) wurden mit dem Digitalmikroskop VHX-5000 (Keyence, Neu-Isenburg, Deutschland) angefertigt.

**Gel-Permeations-Chromatographie (GPC):** Die Molmassenbestimmung der gekauften Polyethylenglykole (PEG600 und PEG4600) erfolgte mittels GPC (Thermo Separation Products) in N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) mit 0,05 mol/L LiBr<sub>(aq)</sub> bei 70 °C. Für die Kalibrierung wurden PEG Standards (Polymer Standards Service, PSS, Mainz) verwendet. Die Detektion erfolgte über den Brechungsindex mit einem Shodex RI-71 Detektor.

**Photokatalytische Wasserspaltung:** Die Photokatalyseexperimente wurden an einem planaren Photoreaktor, bestehend aus einem Edelstahlgehäuse mit Kühlung, einem Tefloneinlass als Reaktionskammer und einem Quarzglasfenster mit einem Fensterdurchmesser von 6 cm durchgeführt.<sup>[264]</sup> Als Lichtquelle wurde ein Sonnensimulator (LOT Oriel Quantum Design), bestehend aus einer 300 W Xenonlampe, betrieben mit etwa 1000 W/m<sup>2</sup>, und einem AM-1,5G Filter<sup>[121]</sup>, verwendet. In einem Vergleichsexperiment wurde eine 300 W Xenonlampe ohne Filter verwendet.

Für die Messungen wurden das (nasse) HM zur Stabilisierung in ein Gitter aus Polymilchsäure (Anhang 13a) gelegt und zusammen mit einem Rührmagneten in den Reaktor gegeben. Die Apparatur wurde dreimal evakuiert und wieder mit Argon gefüllt, um restlichen Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden 53 - 59 mL (je nach HM) einer Lösung aus Wasser und Ethanol (2:1 V/V) unter Argongegenstrom eingefüllt. Sowohl in das Wasser als auch in das Ethanol wurde zuvor für mindestens 10 min Argon eingeleitet, um restlichen Sauerstoff zu entfernen. Während der Messung wurde die Reaktionslösung auf 25 °C temperiert. Die Lichtquelle wurde in einem Abstand von 10 cm zum Reaktor positioniert. Nach 24 h wurde die Messung beendet, das Gasvolumen mit einer Spritze entnommen und die produzierte Menge an Wasserstoff mittels Gaschromatographie (GC) detektiert. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung der Gasphase durchgeführt. Für die GC-Analyse wurde ein Agilent Technologies 7890A GC Gerät mit einer Carboxensäule und einem jasUNIS Injektionssystem verwendet. Als Trägergas wurde Argon eingesetzt.

**Photokatalytische Methylenblauoxidation:** Für die Untersuchungen der Methylenblauoxidation wurde eine 38,4 µmol/L Lösung von Methylenblau (MB) in Wasser hergestellt. In einem 150 mL Becherglas mit Rührmagnet wurden 50 mL der MB-Lösung gegeben. Das nasse HM wurde anschließend auf ein Gitter (Anhang 13b) gelegt, das mit einem 3D-Drucker aus Polymilchsäure gedruckt wurde. Durch Verwendung dieses Gitters

befand sich das HM etwa 0,5 cm unter der Flüssigkeitsoberfläche und die Lösung konnte langsam gerührt werden, ohne das HM zu beschädigen. Das Becherglas mit der MB-Lösung und dem HM wurde mit einer Petrischale, die nur Licht mit einer Wellenlänge von  $\lambda > 400$  nm durchlässt (Absorptionsspektrum siehe Anhang 14), abgedeckt. Die Versuche mit sichtbarem Licht wurden unter Labor- und Sonnenlicht durchgeführt. Nach 24 h wurde die Lösung entnommen und mittels UV/Vis-Spektroskopie analysiert.

Die Langzeitmessungen wurden jeweils mit einem TS und einem TPS HM unter Labor- und Sonnenlicht durchgeführt. Für die Messungen wurden jeweils 50 mL einer 37,5  $\mu\text{mol/L}$  MB-Lösung in ein 150 mL Becherglas gegeben. Die Lösung wurde alle 7 Tage gewechselt und mittels UV/Vis-Spektroskopie analysiert.

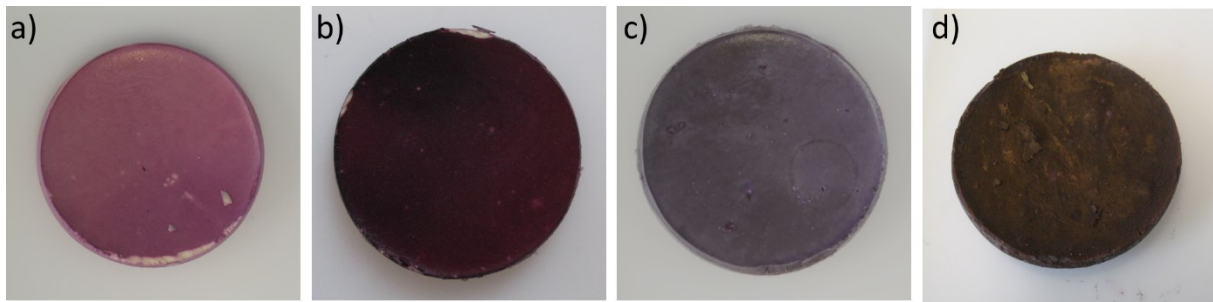
Für die Messungen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu 60 mL einer 31,25  $\mu\text{mol/L}$  MB-Lösung gegeben. Nach jeweils 1 h wurden 2 mL der Lösung entnommen und mittels UV/Vis-Spektroskopie analysiert. Der Versuch wurde ebenfalls unter Labor- und Sonnenlicht durchgeführt.

**3D-Drucker:** Die für die photokatalytische Wasserspaltung und die Oxidation von MB verwendeten Gitter (Anhang 13) wurden aus Polymilchsäure (renkforce PLA 1,75 mm Natur 1 kg, Conrad Electronic SE) an einem CTC 3D-Drucker über Schmelzschichtung (englisch: fused deposition modeling, FDM) gedruckt. Das Design der Formen wurde mit der Simplify3D Software erstellt.

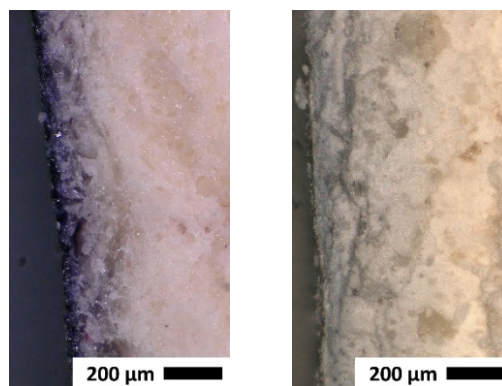
**Sonstige verwendete Software:** Die Darstellung der Graphen erfolgte mit der OriginPro 2016 64Bit Software. Die chemischen Strukturen wurden mit ChemBioDraw erstellt.



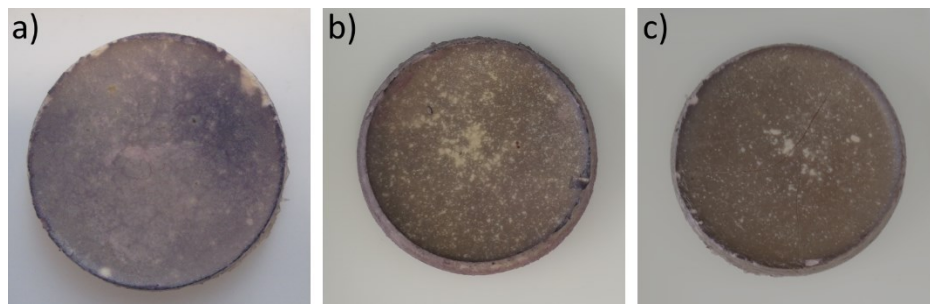
## 9 Anhang



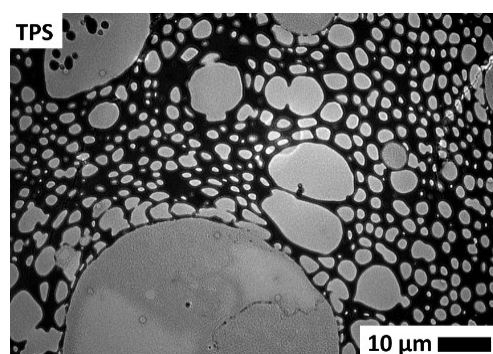
Anhang 1: Fotografien der TPS HM mit unterschiedlicher Goldbeladung. a) TPS\_Au<sub>1,0</sub>, b) TPS\_Au<sub>2,5</sub>, c) TS\_Au<sub>5,8</sub> d) TS\_Au<sub>10,7</sub>.



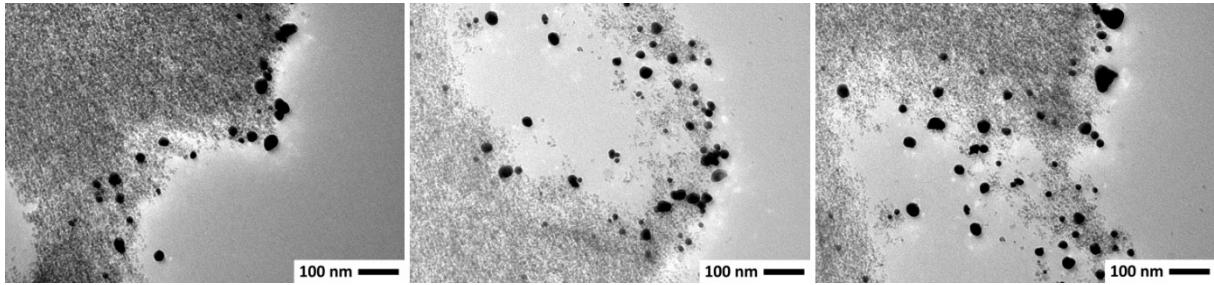
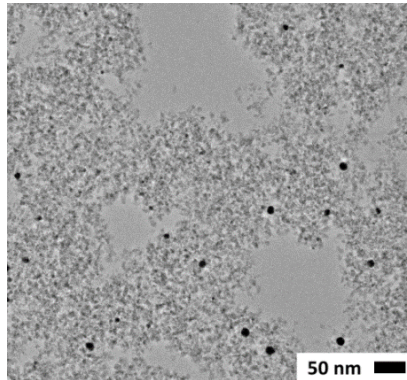
Anhang 2: Querschnitte der goldbeschichteten HM TPS\_Au<sub>2,5</sub> (links) und TS\_Au<sub>2,5</sub> (rechts).



Anhang 3: Fotografien der TS HM mit unterschiedlicher Goldbeladung. a) TS\_Au<sub>2,5</sub>, b) TS\_Au<sub>5,0</sub> c) TS\_Au<sub>10</sub>.



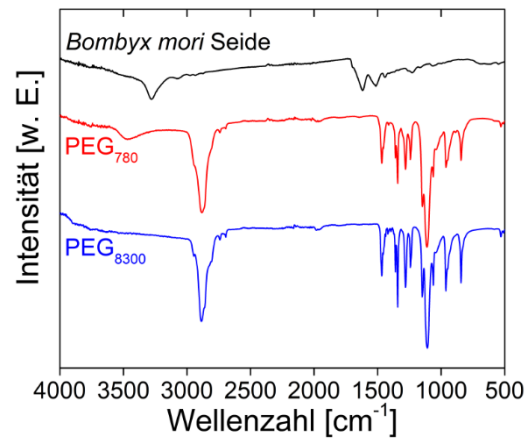
Anhang 4: TEM Aufnahme des TPS HM mit einer Pore von 51 µm.

Anhang 5: TEM Aufnahmen von TPS\_Au<sub>2,5</sub> an unterschiedlichen Positionen.Anhang 6: HR-TEM Aufnahme von TS\_Au<sub>5,0</sub>.

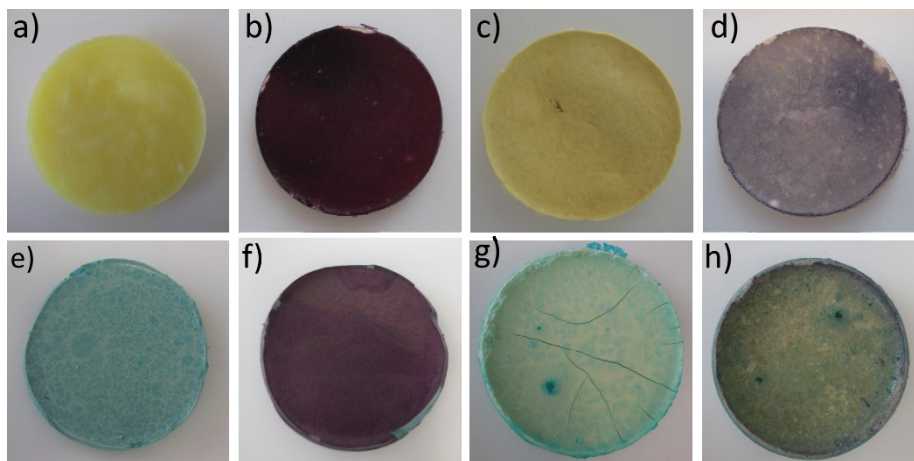
Anhang 7: Zuordnung der Reflexe aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen.

gemessen		Anatas: ICDD: 98-015-4602		Brookit: ICDD: 00-029-1360	
Reflexlage [°]	hkl	Reflexlage [°]	hkl	Reflexlage [°]	
25,4	011	25,2	012; 111	25,3; 25,7	
30,5			121	30,8	
38,0	004	37,8	131	37,9	
47,9	020	47,8	231	48,0	
54,6	121	54,8	320	54,2	
62,6	024	62,5	052; 160	62,1; 63,1	
69,1	116	68,7	400	68,8	
75,1	125	74,8			
82,9	132	82,8			

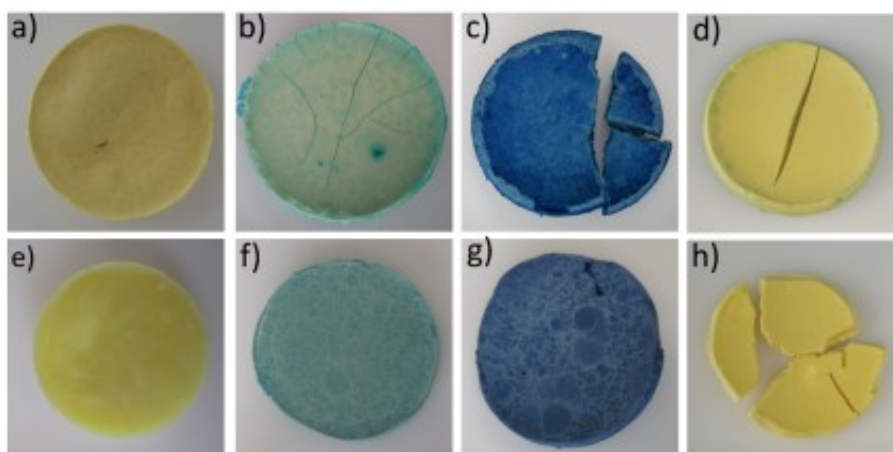




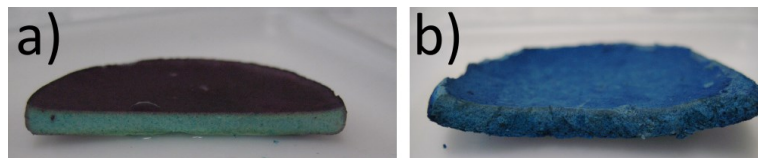
Anhang 8: IR-Spektren der *Bombyx mori* Seide (schwarz), PEG<sub>780</sub> (rot) und PEG<sub>8300</sub> (blau).



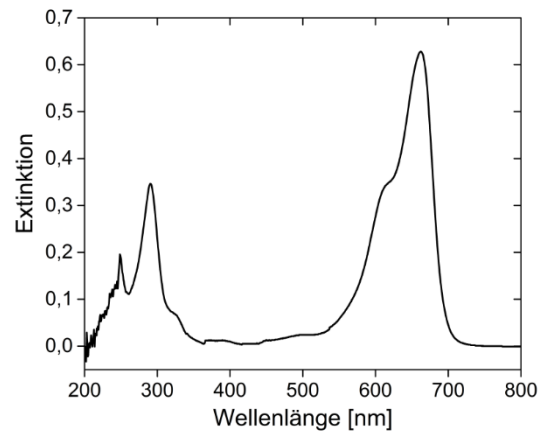
Anhang 9: Fotografien der HM vor der Reaktion in MB (a-d) und nach der Reaktion in MB (e-h). TPS (a,e), TPS\_Au<sub>2,5</sub> ( b,f), TS (c,g), TS\_Au<sub>2,5</sub> (d,h).



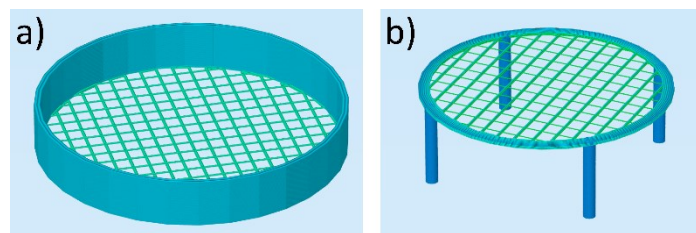
Anhang 10: Oben: Fotografien der TS HM nach der Synthese (a), nach 24 h in MB (b), nach 7 Zyklen in MB (c) und nach 24 h in MB und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (d). Unten: Fotografien der TPS HM nach der Synthese (e), nach 24 h in MB (f), nach 7 Zyklen in MB (g) und nach 24 h in MB und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (h).



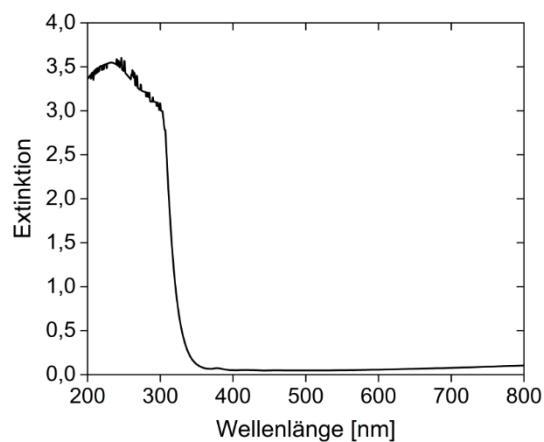
Anhang 11: Fotografien der aufgeschnittenen HM. a) TPS\_Au<sub>2,5</sub> nach 24 h in der MB-Lösung und b) TS nach 7 Zyklen in der MB-Lösung.



Anhang 12: UV/Vis-Spektrum nach der Desorption von MB. Dafür wurde das TPS HM, welches zuvor in 7 Zyklen MB adsorbiert hat, für 3 Tage in Wasser gelegt.



Anhang 13: Darstellung der gedruckten Gitter für a) die Messungen der photokatalytischen Wasserspaltung und b) die photokatalytische MB-Oxidation.



Anhang 14 UV/Vis Absorptionsspektrum einer Petrischale, mit der die Bechergläser für die MB-Oxidation abgedeckt wurden.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] R. J. Tayade, T. S. Natarajan, H. C. Bajaj, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10262–10267.
- [2] D. S. Scott, in *Nucl. Prod. Hydrog.*, Organization For Economic Co-operation And Development (OECD), Paris, France, **2004**, p. 11.
- [3] B. P. Company, “BP Statistical Review of World Energy June 2016,” can be found under <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>, **2016**.
- [4] OECD, *Hydrogen and Fuel Cells*, OECD Publishing, **2004**.
- [5] W. Dr. Schnurnberger, H. Dr. Janßen, U. Wittstadt, *FVS Themen 2004* **2004**, 50–59.
- [6] *The United Nations World Water Development Report 2016*, France, **2016**.
- [7] R. Stiefel, *Abwasserrecycling: Technologien Und Prozesswassermanagement*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2017**.
- [8] H. Lachheb, E. Puzenat, H. Ammar, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herman, *Appl. Catal. B Environ.* **2002**, *39*, 75–90.
- [9] A. Kudo, *Catal. Surv. from Asia* **2003**, *7*, 31–38.
- [10] M. R. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96.
- [11] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *108*, 1–35.
- [12] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520–7535.
- [13] A. Mills, S. K. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, *152*, 233–247.
- [14] S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911–21.
- [15] F. E. Osterloh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2294–320.
- [16] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [17] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–78.
- [18] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503–6570.
- [19] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655–2661.
- [20] S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, S. K. Kim, W. I. Lee, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3326–3331.
- [21] V. Augugliaro, S. Coluccia, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 237–244.
- [22] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* **2001**, *203*, 82–86.
- [23] C. W. Oh, G.-D. L. Seong, S. Park, C.-S. Ju, S.-S. Hong, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2005**, *85*, 261–268.
- [24] A. Mattsson, L. Österlund, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14121–14132.
- [25] O. Ruzimuradov, S. Nurmanov, M. Hojamberdiev, R. M. Prasad, A. Gurlo, J. Broetz, K. Nakanishi, R. Riedel, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34*, 809–816.
- [26] H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5029–5034.
- [27] R. Abe, K. Sayama, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16052–61.
- [28] J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13118–13125.
- [29] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 401–425.
- [30] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, *Science (80-. )*. **2002**, *297*, 2243–2245.
- [31] T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *73*, 287–303.
- [32] S. Moon, H. Mametsuka, S. Tabata, E. Suzuki, *Catal. Today* **2000**, *58*, 125–132.
- [33] D. Jose, C. M. Sorensen, S. S. Rayalu, K. M. Shrestha, K. J. Klabunde, *Int. J. Photoenergy* **2013**, *2013*, DOI 10.1155/2013/685614.
- [34] J. Zhang, X. Jin, P. I. Morales-Guzman, X. Yu, H. Liu, H. Zhang, L. Razzari, J. P. Claverie, *ACS Nano* **2016**, *10*, 4496–4503.
- [35] Z. W. Seh, S. Liu, S. Y. Zhang, M. S. Bharathi, H. Ramanarayan, M. Low, K. W. Shah, Y. W. Zhang, M. Y. Han, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 10140–10143.

- [36] G. A. Seisenbaeva, G. Daniel, J.-M. Nedelec, Y. K. Gun'ko, V. G. Kessler, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20374.
- [37] Z. W. Seh, S. Liu, M. Low, S. Y. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah, M. Y. Han, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2310–2314.
- [38] A. Primo, A. Corma, H. García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 886–910.
- [39] A. Gallo, M. Marelli, R. Psaro, V. Gombac, T. Montini, P. Fornasiero, R. Pievo, V. D. Santo, *Green Chem.* **2012**, *14*, 330.
- [40] J.-J. Chen, J. C. S. Wu, P. C. Wu, D. P. Tsai, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 210–216.
- [41] C. G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, H. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 595–602.
- [42] E. Liu, L. Kang, Y. Yang, T. Sun, X. Hu, C. Zhu, H. Liu, Q. Wang, X. Li, J. Fan, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 165401.
- [43] E. Liu, J. Fan, X. Hu, Y. Hu, H. Li, C. Tang, L. Sun, J. Wan, *J. Mater. Sci.* **2014**, *50*, 2298–2305.
- [44] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Anpo, J. M. Thomas, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 305–310.
- [45] S. Seifried, M. Winterer, H. Hahn, *Chem. Vap. Depos.* **2000**, *6*, 239–244.
- [46] G. Goutailler, C. Guillard, S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 342–346.
- [47] R. Rahal, S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, V. Guyot-Ferréol, J. F. Tranchant, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 980–987.
- [48] W. A. Daoud, J. H. Xin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *29*, 25–29.
- [49] C. Zheng, G. Chen, Z. Qi, *Plasma Chem. Plasma Process.* **2012**, *32*, 629–642.
- [50] J. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao, *Langmuir* **2002**, *18*, 10005–10010.
- [51] L. Z. Sha, H. F. Zhao, G. N. Xiao, *Fibers Polym.* **2013**, *14*, 976–981.
- [52] C. Zheng, Z. Qi, G. Chen, *J. Text. Inst.* **2016**, *107*, 1501–1510.
- [53] C. Zheng, Z. Qi, W. Shen, G. Chen, *Color. Technol.* **2014**, *130*, 280–287.
- [54] E. Kharlampieva, C. M. Jung, V. Kozlovskaya, V. V. Tsukruk, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5242.
- [55] E. Kharlampieva, J. M. Slocik, S. Singamaneni, N. Poulsen, N. Kröger, R. R. Naik, V. V. Tsukruk, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2303–2311.
- [56] M. B. Dickerson, K. H. Sandhage, R. R. Naik, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4935–4978.
- [57] O. Durupthy, J. Bill, F. Aldinger, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2696–2704.
- [58] K. Kanie, T. Sugimoto, *Chem. Commun.* **2004**, 1584–1585.
- [59] M. B. Dickerson, S. E. Jones, Y. Cai, G. Ahmad, R. R. Naik, N. Kröger, K. H. Sandhage, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1578–1584.
- [60] Y. Fang, N. Poulsen, M. B. Dickerson, Y. Cai, S. E. Jones, R. R. Naik, N. Kroeger, K. H. Sandhage, N. Kroger, K. H. Sandhage, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3871–3875.
- [61] N. Kröger, M. B. Dickerson, G. Ahmad, Y. Cai, M. S. Haluska, K. H. Sandhage, N. Poulsen, V. C. Sheppard, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 7239–7243.
- [62] S. L. Sewell, D. W. Wright, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3108–3113.
- [63] V. Puddu, J. M. Slocik, R. R. Naik, C. C. Perry, *Langmuir* **2013**, *29*, 9464–9472.
- [64] Y. Huang, C. Chiang, S. K. Lee, Y. Gao, E. L. Hu, **2005**.
- [65] J. Pérez-Rigueiro, M. Elices, J. Llorca, C. Viney, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 1928–1935.
- [66] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 102. Auflage*, Walter De Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [67] P. W. Atkins, J. A. Beran, *General Chemistry*, Scientific American Books, New York, **1990**.
- [68] C. E. Housecraft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, Pearson Studium, **2006**.
- [69] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie Der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft MbH, Weinheim, **1990**.
- [70] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *106*, 51–56.
- [71] J. Joo, S. G. Kwon, T. Yu, M. Cho, J. Lee, J. Yoon, T. Hyeon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15297–15302.
- [72] A. P. Zhang, Y. P. Sun, *World J. Gastroenterol.* **2004**, *10*, 3191–3193.
- [73] N. Huang, X. Min-hua, C. Yuan, Y. Rui-rong, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *108*, 229–

- 233.
- [74] S. Ivanković, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *27*, 225–233.
- [75] F. Akbal, *Environ. Prog.* **2005**, *24*, 317–322.
- [76] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4305–4310.
- [77] G. Sberveglieri, *Sensors And Actuators* **2001**, *77*, 16–21.
- [78] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Y. . Li, W. Wlodarski, M. . Ghantasala, *Sensors Actuators B Chem.* **2000**, *64*, 169–174.
- [79] L. L. W. Chow, M. M. F. Yuen, P. C. H. Chan, A. T. Cheung, *Sens. Actuators B* **2001**, *76*, 310–315.
- [80] M. C. Carotta, M. Ferroni, D. Gnani, V. Guidi, M. Merli, G. Martinelli, **1999**, *58*, 310–317.
- [81] L. D. Birkefeld, A. M. Azad, A. Sheikh, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 2964–2968.
- [82] P. Maggie, K. V. Oomman, K. M. Gopal, A. G. Craig, G. O. Keat, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 398.
- [83] S. H. Lim, J. Luo, Z. Zhong, W. Ji, J. Lin, *Inorg. Chem* **2005**, *44*, 4124–4126.
- [84] D. V Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19422–19427.
- [85] X. Hu, B. O. Skadtchenko, M. Trudeau, D. M. Antonelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11740–11741.
- [86] C. Dette, M. a. Pérez-Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. J. Jung, K. Kern, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6533–6538.
- [87] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 417.
- [88] J. Tang, J. R. Durrant, D. R. Klug, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13885–13891.
- [89] B. Qiu, C. Zhong, M. Xing, J. Zhang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 17802–17808.
- [90] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- [91] J. a Dahl, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchison, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2228–69.
- [92] C. J. Howard, T. M. Sabine, F. Dickson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 462–468.
- [93] E. P. Meagher, G. A. Lager, *Can. Mineral.* **1979**, *17*, 77–85.
- [94] R. J. Swoer, J. R. Sryrrrn, C. Lanson, **1995**, *80*, 448–453.
- [95] J. W. H. Trueman, *Odontologica* **1990**, *19*, 293–296.
- [96] R. M. GAMBLES, *Nature* **1956**, *177*, 663–663.
- [97] W. Kenchington, *J. Insect Physiol.* **1983**, *29*, 355–361.
- [98] R. W. Matthews, C. K. Starr, *Biotropica* **1984**, *16*, 55.
- [99] C. Z. Zhou, F. Confalonieri, M. Jacquet, R. Perasso, Z. G. Li, J. Janin, *Proteins* **2001**, *44*, 119–122.
- [100] J. M. Gosline, P. A. Guerette, C. S. Orllepp, K. N. Savage, *J. Exp. Biol.* **1999**, *202*, 3295–3303.
- [101] T. D. Sutherland, J. H. Young, S. Weisman, C. Y. Hayashi, D. J. Merritt, *Annu. Rev. Entomol.* **2010**, *55*, 171–188.
- [102] F. Sehnaal, H. Akai, *Int. J. Insect Morphol. Embryol.* **1990**, *19*, 79–132.
- [103] K. Schacht, T. Jüngst, T. Zehnder, A. R. Boccaccini, J. Groll, T. Scheibel, *Nachrichten aus der Chemie* **2016**, *64*, 13–16.
- [104] N. Goujon, X. Wang, R. Rajkova, N. Byrne, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1278–1280.
- [105] J. G. Hardy, L. M. Römer, T. R. Scheibel, *Polymer (Guildf).* **2008**, *49*, 4309–4327.
- [106] D. Huemmerich, C. W. Helsen, S. Quedzuweit, J. Oschmann, R. Rudolph, T. Scheibel, *Biochemistry* **2004**, *43*, 13604–12.
- [107] J. Scheller, K.-H. Gührs, F. Grosse, U. Conrad, *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 573–577.
- [108] B. silk culture association of the U. States, *An Account of the Habits, Changes and Diseases of the Bombyx Mor, or Common Silkworm*, Philadelphia, **1881**.
- [109] M. M. Davidson, *The Bombyx Mori (Linnaeus) a Manual of Silk Culture*, Washington D.C., **1882**.
- [110] A. U. Ude, R. A. Eshkoor, R. Zulkifili, A. K. Ariffin, A. W. Dzuraidah, C. H. Azhari, *Mater. Des.* **2014**, *57*, 298–305.
- [111] H. Yamada, H. Nakao, Y. Takasu, K. Tsubouchi, *Mater. Sci. Eng. C* **2001**, *14*, 41–46.
- [112] S. Sridhara, Prudhomm.Jc, J. Daillie, *Arch. Biochem. Biophys.* **1973**, *159*, 168–175.
- [113] R. You, Y. Zhang, Y. Liu, G. Liu, M. Li, *Nat. Sci.* **2013**, *5*, 10–19.
- [114] A. Ajisawa, *J. Seric. Sci. Jpn.* **1998**, *67*, 91–94.

- [115] D. M. Phillips, L. F. Drummy, D. G. Conrady, D. M. Fox, R. R. Naik, M. O. Stone, P. C. Trulove, H. C. De Long, R. A. Mantz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14350–14351.
- [116] F. Junghans, M. Morawietz, U. Conrad, T. Scheibel, A. Heilmann, U. Spohn, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2006**, *82*, 253–260.
- [117] M. K. Gupta, S. K. Khokhar, D. M. Phillips, L. a. Sowards, L. F. Drummy, M. P. Kadakia, R. R. Naik, *Langmuir* **2007**, *23*, 1315–1319.
- [118] J. Chen, K. Vongsanga, X. Wang, N. Byrne, *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 6158–6168.
- [119] P. Mazzei, <http://www.leps.it/indexjs.htm?SpeciesPages/BombyxMori.htm>, Zugriff: **03.05.2017**
- [120] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- [121] R. ROY, *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, *52*, 344–344.
- [122] D. M. Roy, R. Roy, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 957–975.
- [123] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *53*, 59–66.
- [124] J. Zarzycki, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 17.
- [125] R. ROY, *J. Am. Ceram. Soc.* **1956**, *39*, 145–146.
- [126] G. a Seisenbaeva, V. G. Kessler, *Nanoscale* **2014**, *6*, 6229–44.
- [127] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5705–5712.
- [128] H. Schmidt, A. Kaiser, *Glas. Ber* **1981**, *54*, 338.
- [129] R. K. Dwivedi, *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, *5*, 373–376.
- [130] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 3110–3115.
- [131] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elalouui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B Environ.* **2001**, *31*, 145–157.
- [132] S.-K. Lee, A. Mills, *J. Ind. Eng. Chem.* **2004**, *10*, 173–187.
- [133] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *J. Nanoparticle Res.* **1999**, *1*, 439–458.
- [134] Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, P. Yue, C. W. Bay, H. Kong, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 218–222.
- [135] O. F. Chromium, U. Uv, O. F. P. Titania, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *108*.
- [136] S. Klosek, D. Raftery, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2815–2819.
- [137] T. a Egerton, S. a M. Kosa, P. a Christensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 398–406.
- [138] S. Kim, S. Hwang, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24260–24267.
- [139] H. Wei, Y. Wu, N. Lun, F. Zhao, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 1305–1308.
- [140] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669–13679.
- [141] X. Chen, Y. Low, A. C. S. Samia, C. Burda, J. L. Gole, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 41–49.
- [142] R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10617–10620.
- [143] Y. Choi, T. Umabayashi, M. Yoshikawa, *J. Mater. Sci.* **2004**, *9*, 1837–1839.
- [144] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3808–3816.
- [145] D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 579–584.
- [146] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2596–2602.
- [147] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 846–849.
- [148] C. Kittel, *Einführung in Die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München, **2013**.
- [149] C. D. Jaeger, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3146–3152.
- [150] W. L. Ong, Y.-F. Lim, J. L. Ting Ong, G. W. Ho, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6509–6516.
- [151] A. L. Linsebigler, A. L. Linsebigler, J. T. Yates Jr, G. Lu, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758.
- [152] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20382–20386.
- [153] R. F. Howe, M. Gratzel, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3906–3909.
- [154] R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 360–364.
- [155] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8054–8059.
- [156] T. Kawai, T. Sakata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, *47*, 694.
- [157] A. Galińska, J. Walendziewski, *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1143–1147.
- [158] R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 339–344.

- [159] A. Tanaka, S. Sakaguchi, K. Hashimoto, H. Kominami, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 79–85.
- [160] L. Gnanasekaran, R. Hemamalini, K. Ravichandran, *J. Saudi Chem. Soc.* **2015**, *19*, 589–594.
- [161] C. Xu, G. P. Rangaiah, X. S. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 14641–14649.
- [162] M. L. Kääriäinen, T. O. Kääriäinen, D. C. Cameron, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 6666–6670.
- [163] K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *102*, 265–272.
- [164] J. G. Wen, in *Pract. Mater. Charact.*, **2014**, pp. 189–229.
- [165] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, D. Joy, in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer, New York, **2006**, pp. 1–40.
- [166] J. Neumann-Zdrlek, *Analytische Elektronenmikroskopie*, **1999**.
- [167] R. Comparelli, E. Fanizza, M. Striccoli, M. L. Curri, in *Inorg. Micro- Nanomater. Synth. Charact.*, **2013**, pp. 157–198.
- [168] I. M. Watt, *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **1997**.
- [169] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York and London, **1996**.
- [170] H. Pfützner, *Angewandte Biophysik*, Springer Vienna, Vienna, **2012**.
- [171] D. J. Smith, in *Handb. Microsc. Nanotechnol.*, **2005**, pp. 427–453.
- [172] E. De Giglio, N. Ditaranto, L. Sabbatini, in *Polymer Surface Characterization*, De Gruyter, Berlin, **2014**.
- [173] R. T. Haasch, in *Practical Materials Characterization*, **2014**, pp. 93–132.
- [174] S. L. McArthur, G. Mishra, C. D. Easton, in *Surface Analysis and Techniques in Biology*, Springer International Publishing, Cham, **2014**, p. 336.
- [175] H. Hertz, *Ann. der Phys. und Chemie* **1887**, *267*, 983–1000.
- [176] W. Bechmann, J. Schmidt, *Struktur- Und Stoffanalytik Mit Spektroskopischen Methoden*, **2000**.
- [177] M. R. Sarandela Jr., in *Practical Materials Characterization*, **2014**, pp. 1–41.
- [178] A. Clearfield, in *Principles and Application of Powder Diffraction*, Wiley, Chichester, **2008**.
- [179] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2011**.
- [180] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, in *Powder Diffr. Theory Pract.*, **2008**, p. 606.
- [181] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse* **1918**, 98–100.
- [182] J. A. N. T. Soares, in *Pract. Mater. Charact.*, **2014**, pp. 1–237.
- [183] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in Der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [184] R. Engelbrecht, *Nichtlineare Faseroptik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [185] J. Bukowska, P. Piotrowski, *Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) in Bioscience: A Review of Application*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2014**.
- [186] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier Inc., **2011**.
- [187] S. Schlücker, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 4756–4795.
- [188] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll, P. Apell, *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, 4318–4324.
- [189] M. Baia, S. Astilean, T. Iliescu, *Raman and SERS Investigations of Pharmaceuticals*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [190] C. L. Haynes, A. D. McFarland, R. P. Van Duyne, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 338 A-346 A.
- [191] E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, Elsevier, **2009**.
- [192] G. Schwedt, *Taschenatlas Der Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [193] U. R. Kunze, G. Schwedt, *Grundlagen Der Qualitativen Und Quantitativen Analyse*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [194] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, **2005**.
- [195] S. S. J. Warne, in *Thermal Analysis in the Geosciences*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1991**, pp. 328–351.
- [196] A. Schiraldi, in *The Nature of Biological Systems as Revealed by Thermal Methods*, Springer

- Netherlands, Dordrecht, **2005**.
- [197] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2004**.
- [198] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739–1758.
- [199] H. Jüntgen, M. Schwuger, *Chemie Ing. Tech.* **1966**, *38*, 1271–1278.
- [200] D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, Eds., *Porous Materials*, Wiley, Chichester, **2011**.
- [201] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [202] P. H. Emmett, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1553–1564.
- [203] S. Brunauer, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 2682–2689.
- [204] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, L. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [205] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [206] H. Giesche, *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, *23*, 9–19.
- [207] E. W. Washburn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1921**, *7*, 115–116.
- [208] F. Carn, A. Colin, M.-F. Achard, H. Deleuze, C. Sanchez, R. Backov, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 62–66.
- [209] J. T. Carneiro, C. C. Yang, J. A. Moma, J. A. Moulijn, G. Mul, *Catal. Letters* **2009**, *129*, 12–19.
- [210] C. Liu, L. Fu, J. Economy, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1187.
- [211] H. Dou, B. Zuo, *J. Text. Inst.* **2014**, *106*, 311–319.
- [212] S. Music', M. Gotic', M. Ivanda, S. Popovic', A. Turkovic', R. Trojko, A. Sekulic', K. Furic', *Mater. Sci. Eng. B - Solid State Mater. Adv. Technol.* **1997**, *47*, 33–40.
- [213] T. I. Liquids, **2016**, *7*, 415–418.
- [214] C. D. Tran, T. M. Mututuvvari, *Langmuir* **2015**, *31*, 1516–1526.
- [215] Y. Liu, J. Li, M. Wang, Z. Li, H. Liu, P. He, X. Yang, J. Li, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1643–1649.
- [216] J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Hirao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6069–6074.
- [217] J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Hirao, K. Morisato, S. Miyazaki, M. Ohira, *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 7375–7383.
- [218] K. Kanamori, *J. Ceram. Soc. Japan* **2012**, *120*, 1–10.
- [219] S. Flaig, J. Akbarzadeh, P. Dolcet, S. Gross, H. Peterlik, N. Hüsing, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 17409–17419.
- [220] G. Hasegawa, T. Sato, K. Kanamori, K. Nakano, T. Yajima, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, K. Nakanishi, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3504–3512.
- [221] J. Konishi, K. Fujita, S. Oiwa, K. Nakanishi, K. Hirao, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2165–2173.
- [222] M. Guglielmi, G. KICKELBICK, A. Martucci, *Sol-Gel Nanocomposites*, Springer New York, New York, NY, **2014**.
- [223] C. Gammer, C. Mangler, C. Rentenberger, H. P. Karthaler, *Scr. Mater.* **2010**, *63*, 312–315.
- [224] Y. Joseph, I. Besnard, M. Rosenberger, B. Guse, H. Nothofer, J. M. Wessels, U. Wild, A. Knop-Gericke, D. Su, R. Schlögl, A. Yasuda, T. Vossmeier, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7406–7413.
- [225] J. Lin, J. Chen, C. Hsiao, Y. Kang, B. Wan, **2002**, *36*, 19–29.
- [226] E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pestryakov, I. Tusovskaya, **2006**, *600*, 4256–4259.
- [227] I. Tunc, M. Bruns, H. Gliemann, M. Grunze, P. Koelsch, *Surf. Interface Anal.* **2010**, *42*, 835–841.
- [228] B. Qiu, Y. Zhou, Y. Ma, X. Yang, W. Sheng, M. Xing, J. Zhang, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8591.
- [229] M. Bruns, C. Barth, P. Brüner, S. Engin, T. Grehl, C. Howell, P. Koelsch, P. Mack, P. Nagel, V. Trouillet, D. Wedlich, R. G. White, *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44*, 909–913.
- [230] T. Tischer, A. S. Goldmann, K. Linkert, V. Trouillet, H. G. Börner, C. Barner-Kowollik, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3853–3864.
- [231] S. Engin, V. Trouillet, C. M. Franz, A. Welle, M. Bruns, D. Wedlich, *Langmuir* **2010**, *26*, 6097–6101.
- [232] C. M. Preuss, T. Tischer, C. Rodriguez-Emmenegger, M. M. Zieger, M. Bruns, A. S. Goldmann,



- C. Barner-Kowollik, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 36–40.
- [233] N. Zydziak, C. M. Preuss, V. Winkler, M. Bruns, C. Hübner, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 672–680.
- [234] E. H. Lock, D. Y. Petrovykh, P. Mack, T. Carney, R. G. White, S. G. Walton, R. F. Fernsler, *Langmuir* **2010**, *26*, 8857–8868.
- [235] C. Rodriguez-Emmenegger, C. M. Preuss, B. Yameen, O. Pop-Georgievski, M. Bachmann, J. O. Mueller, M. Bruns, A. S. Goldmann, M. Bastmeyer, C. Barner-Kowollik, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6123–6127.
- [236] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, X. Cao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10978–88.
- [237] T. Mai, K. Wolski, A. Puciul-Malinowska, A. Kopyshchev, R. Gräf, M. Bruns, S. Zapotoczny, A. Taubert, Anionic Polymer brushes for biomimetic calcium phosphate mineralization – a surface with application potential in biomaterials, *Biomacromolecules; eingereicht*
- [238] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, **1978**, *7*, 321–324.
- [239] V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky, R. A. Caruso, D. G. Shchukin, B. C. Muddle, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 15–17.
- [240] D. C. L. Vasconcelos, V. C. Costa, E. H. M. Nunes, A. C. S. Sabioni, M. Gasparon, W. L. Vasconcelos, *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *2*, 1375–1382.
- [241] R. Buonsanti, E. Carlino, C. Giannini, D. Altamura, L. De Marco, R. Giannuzzi, M. Manca, G. Gigli, P. D. Cozzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 1–10.
- [242] Q. Lu, X. Hu, X. Wang, J. A. Kluge, S. Lu, P. Cebe, D. L. Kaplan, *Acta Biomater.* **2010**, *6*, 1380–1387.
- [243] J. Ming, B. Zuo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 2148–2154.
- [244] H. Zhang, J. Magoshi, M. Becker, J. Y. Chen, R. Matsunaga, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1817–1820.
- [245] R. Urlaub, U. Posset, R. Thull, *J. Non. Cryst. Solids* **2000**, *265*, 276–284.
- [246] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [247] M. Abi Jaoudé, J. Randon, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, 1241–1249.
- [248] V. Mendez, V. Caps, S. Daniele, *Chem. Commun.* **2009**, *1*, 3116–3118.
- [249] A. V. Vinogradov, V. V. Vinogradov, T. V. Gerasimova, A. V. Agafonov, *J. Alloys Compd.* **2012**, *535*, 102–107.
- [250] P. Alphonse, A. Varghese, C. Tendero, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *56*, 250–263.
- [251] P. P. Lottici, D. Bersani, M. Braghini, A. Montenero, *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 177–183.
- [252] E. Borgarello, N. Serpone, G. Emo, R. Harris, E. Pelizzetti, C. Minerolb, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4499–4503.
- [253] Y. Zhou, W. Chen, H. Itoh, K. Naka, Q. Ni, H. Yamane, Y. Chujo, *Chem. Commun.* **2001**, 2518–2519.
- [254] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1995**, *89*, 177–189.
- [255] I. C. Um, H. Kweon, Y. H. Park, S. Hudson, *Int. J. Biol. Macromol.* **2001**, *29*, 91–97.
- [256] M. W. Pandit, A. J. Sagar, M. S. N. Rao, *Arch. Biochem. Biophys.* **1972**, *149*, 259–268.
- [257] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 145605.
- [258] Z. Wang, U. Helmersson, P.-O. Käll, *Thin Solid Films* **2002**, *405*, 50–54.
- [259] M. Koelsch, S. Cassaignon, J. F. Guillemoles, J. P. Jolivet, *Thin Solid Films* **2002**, *403–404*, 312–319.
- [260] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Kobayashi, M. Haruta, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *77*, 59–67.
- [261] J. Yu, J. C. Yu, M. K. P. Leung, W. Ho, B. Cheng, X. Zhao, J. Zhao, *J. Catal.* **2003**, *217*, 69–78.
- [262] T. Amano, T. Toyooka, Y. Ibuki, *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 480–485.
- [263] F. Gärtner, S. Losse, A. Boddien, M.-M. Pohl, S. Denurra, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 530–533.
- [264] M. Schwarze, D. Stellmach, M. Schröder, K. Kailasam, R. Reske, A. Thomas, R. Schomäcker,

- Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3466.
- [265] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 798–801.
- [266] X. Shao, W. Lu, R. Zhang, F. Pan, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3018.
- [267] R. R. Bacsa, J. Kiwi, *Appl. Catal. B Environ.* **1998**, *16*, 19–29.
- [268] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, **2004**, *49*, 1–14.
- [269] D. F. Ollis, N. Serpone, **1991**.
- [270] Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. Stuart-Williams, H. Yang, J. Cao, W. Luo, Z. Li, Y. Liu, R. L. Withers, *Nat Mater* **2010**, *9*, 559–564.
- [271] A. A. Ajmera, S. B. Sawant, V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Beenackers, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25*, 173.
- [272] X. Fu, J. Liu, H. Yang, J. Sun, X. Li, X. Zhang, Y. Jia, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *130*, 334–339.
- [273] S. Lakshmi, R. Renganathan, S. Fujita, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1995**, *88*, 163–167.
- [274] P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, F. . de las Nieves, *Catal. Today* **1999**, *54*, 195–204.
- [275] G. H. Altman, F. Diaz, C. Jakuba, T. Calabro, R. L. Horan, J. Chen, H. Lu, J. Richmond, D. L. Kaplan, *Biomaterials* **2003**, *24*, 401–416.
- [276] K. L. Parry, A. G. Shard, R. D. Short, R. G. White, J. D. Whittle, A. Wright, *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 1497–1504.
- [277] J. H. Scofield, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1976**, *8*, 129–137.
- [278] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1994**, *21*, 165–176.
- [279] J. Prinz, A. Matković, J. Pešić, R. Gajić, I. Bald, *Small* **2016**, *12*, 5458–5467.

## II. Veröffentlichungen

### Publikationen

R. F. P. Pereira, K. Zehbe, **S. Krüger**, M. M. Silva, A. Salama, P. Hesemann, V. de Z. Bermudez, A. Taubert, Ionic Liquids for the Synthesis and Design of hybrid Biomaterials and Interfaces, in Hybrid Organic-Inorganic Interfaces: Towards Advanced Functional Materials, Volume 2, Wiley-VCH, Weinheim, Germany. ISBN: 978-3-527-34255-6

Erscheinungsdatum: Januar 2018

**S. Krüger**, M. Schwarze, O. Baumann, C. Günter, M. Bruns, C. Kübel, D. Vinga Szabó, R. Meinus, V. de Zea Bermudez, A. Taubert, *Bombyx mori* silk/titania/gold hybrid materials for photocatalytic water splitting - combining renewable raw materials with clean fuels.

Eingereicht.

#### **Aus meiner Masterarbeit:**

E. Kleinpeter, **S. Krüger**, A. Koch, Anisotropy Effect of Three-Membered Rings in  $^1\text{H}$  NMR Spectra: Quantification by TSNMRS and Assignment of the Stereochemistry, J. Phys. Chem. A, 119, **2015**, Pages 4268-4276, doi: 10.1021/acs.jpca.5b03078

#### **Aus meiner Bachelorarbeit: (S. Schulz)**

E. Kleinpeter, A. Koch, **S. Schulz**, P. Wacker, Interplay of para- and diatropic ring currents [(anti)aromaticity] of macrocyclic rings subject to conformational influences, further annelation and hydrogenation of aromatic ring moieties, Tetrahedron, 70, **2014**, Pages 9230–9239, doi: 10.1016/j.tet.2014.10.018

## **Tagungsbeiträge**

### **Materials Science and Engineering 23.09.-25.09.2014**

S. Schulz, T. Scheibel, A. Taubert; *Silver/ silk Hybrid Materials*, Darmstadt, Deutschland, Vortrag

### **17. JCF-Frühjahrssymposium 25.03.-28.03.2015**

S. Krüger, T. Aigner, H. Herold, S. Jokisch, C. Günter, T. Scheibel, A. Taubert; *Titania/silk hybrid materials*; Münster, Deutschland, Poster P1-116

### **Materials Science and Engineering, 27.09.-29.09.2016**

S. Krüger, T. Aigner, H. Klein, M. Schwarze, V. de Zea Bermudez, T. Scheibel, A. Taubert; *Silk based Hybrid Materials*; Darmstadt, Deutschland, Vortrag

### **NICE Conference 16.10.-19.10.2016**

S. Krüger, C. Günter, M. Schwarze, V. de Zea Bermudez, A. Taubert; *Titania-Silk hybrid materials*, Nice, Frankreich, Poster NANOTECH-P64

### III. Danksagung

Abschließend möchte ich die Gelegenheit nutzen und mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt Prof. Andreas Taubert für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu dürfen, sowie für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen. Des Weiteren möchte ich mich bei meinem Zweitbetreuer Prof. Otto Baumann für die Unterstützung bei der Präparation der TEM Proben sowie für die Diskussionen der Ergebnisse bedanken.

Weiterhin möchte mich auch bei allen Kollegen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Taubert für die tolle Arbeitsatmosphäre und die zahlreiche Unterstützung bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Verónica de Zea Bermudez von der University of Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD) in Portugal für die Unterstützung bei der Entwicklung der Synthesemethode der HM sowie für die schöne Zeit in Portugal. Weiterhin möchte ich mich auch bei Marita, Mariana, Rosa und Cristina für die tolle Zeit und Arbeitsatmosphäre während meines Aufenthaltes in Vila Real bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. M. Schwarze von der TU Berlin dafür bedanken, dass ich die Messungen der photokatalytischen Wasserspaltung bei Ihm durchführen durfte. Bei Dr. C. Günter möchte ich mich für die Unterstützung bei der Anfertigung der SEM Aufnahmen und EDX Spektren sowie für die Durchführung der XRD Messungen bedanken. Bei Dr. M. Pinnow und S. Grunst bedanke ich mich für die Unterstützung bei den TEM Aufnahmen sowie für die Durchführung der Kryo-SEM Messungen. Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. M. Bruns vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) für die XPS Messungen bedanken. Für die Anfertigung der STEM, HRTEM, FFT und EDXS Untersuchungen bedanke ich mich bei Dr. C. Kübel und Dr. V. Szabo vom KIT. Darüber hinaus gilt mein Dank auch Dr. J. Prinz und JProf. I. Bald für die Ramanmessungen sowie für die Hilfe bei der Interpretation der Spektren. Bei R. Mainusch von der Uni Giessen möchte ich mich für die Hg-Porosimetriemessungen bedanken. Dr. K. Behrens danke ich für die Einweisungen in die Stickstoffsorption und Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie. Des Weiteren gilt mein Dank Y. Mai-Linde für die Messungen der EA, U. Lubahn für die Aufnahme der TG-Kurven und M. Graewert für die GPC-Messungen. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei den fleißigen Korrekturlesern bedanken.

### III. Danksagung

---

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir in all den Jahren immer eine Stütze waren und mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Ganz besonders möchte ich mich auch bei meinem Ehemann für seine Unterstützung, seine Geduld und die vielen aufbauenden Worte bedanken.

#### **IV. Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Ich versichere auch, dass diese Arbeit noch an keiner anderen Hochschule eingereicht wurde.

Potsdam, den 20.06.2017

Stefanie Krüger